

ПОДСЕКЦИЯ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ I»

Экспертный совет подсекции:

Председатель	д.ф.-м.н., ст.н.с. Бучаченко А.А.
Зам. председателя	д.ф.-м.н., вед.н.с. Столяров А.В.
Секретарь	к.ф.-м.н., н.с. Безруков Д.С.
Члены совета	д.х.н., проф. Рощина Т.М.
	д.х.н., проф. Цирлина Г.А.
	д.ф.-м.н., вед.н.с. Чугреев А.Л.

ПОДСЕКЦИЯ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ II»

Экспертный совет подсекции:

Председатель	д.х.н., проф. Коробов М.В.
Секретарь	к.х.н., асс. Харлов А.Е.
Члены совета	д.х.н., проф. Борщевский А.Я.
	д.х.н., проф. Воробьев А.Х.
	к.х.н., н.с. Богачев А.Г.
	к.х.н., доц. Успенская И.А.
	к.х.н., ст.н.с. Козлов К.В.

Содержание**Содержание**

Проявление сольватационных и кооперативных эффектов на частотах О-Н групп гидроксibenзолов и их комплексов в растворе.

Абайдуллина Диляра Илидаровна, Варфоломеев Михаил Алексеевич

Кинетические закономерности структурообразования в трехкомпонентной системе полиамидокислота-диметилформамид-вода

Агаларов И.Ф.¹, Чалых А.Е.², Алентьев А.Ю.¹, Яблокова М.Ю.¹

Критические (жидкость-пар) температуры смесей полярных и склонных к ассоциации органических веществ

Алекина Е.В., Назмутдинов А.Г.

Размерные эффекты взрывного разложения азида серебра

Ананьева М.В., Боровикова А.П., Звекон А.А., Каленский А.В.

Изучение колебательного распределения фрагмента $O_2(^1\Delta_g)$ при фотодиссоциации озона в области полосы Хартли

Антипов Сергей Валерьевич, Рябинкин Илья Геннадьевич

Концентрирование малых количеств оксида азота на цеолитных сорбентах

Аранович Илья Леонидович, Логвин Леонид Александрович

Исследование кинетики гибели атомов в плазме смеси хлора с водородом релаксационным методом

Бабанова Наталья Сергеевна, Плотников Дмитрий Сергеевич, Ивентичев Михаил Юрьевич

Оценка подвижности лития в комплексах $Li[C_n]_1$ ($n=8-21$), моделирующих внедрение металла в углеродные нанотрубки.

Балашов А.М.

Конформационные свойства молекулы *орто*-метилбензолсульфонамида (2-МБСА)

Бардина Анна Владимировна, Воробьева Татьяна Вадимовна

О действии акустических колебаний на процесс травления медных печатных плат

Белобородова Е.Ф.

Совместное анодное осаждение оксидов Pb(IV) и Sn(IV)

Болвако Александр Константинович

Новый прецизионный метод определения изотермической сжимаемости жидкостей в интервале температур до 373К и давлений до 1500 бар¹

Болотов Александр Владимирович²

Вклад размерного фактора в электрохимические характеристики реакций с участием металлического палладия

Борисов Р.В.

Новый механизм распространения химической реакции

Ананьева М.В., Боровикова А.П., Звекон А.А., Каленский А.В.

Моделирование фотофизических свойств флуоресцентного белка asFP595¹

Бравая Ксения Борисовна

Фотовосстановление катионов серебра, закреплённых в перфторсульфоновой мембране

Бражникова Е.Н.

Термодинамическое моделирование фазовых диаграмм тройных взаимных систем, образованных полупроводниковыми соединениями A^4B^6

Волыхов Андрей Александрович, Рыженков Антон Владимирович

Неэмпирическое изучение механизма взаимодействия натрия с кластерами воды

Воронцов Александр Вячеславович

Люминесцентно-спектральные свойства перфторсульфоновой мембраны, модифицированной 4,7-дифенил-1,10-фенантролином

Гавронская Ксения Андреевна

Спектр времен релаксации одномерного гармонического осциллятора, линейно связанного с термостатом

Глебов Илья Олегович

Электропроводность оксидных систем $La_{10-x}M_xSi_6O_{27-\delta}$, $M = Ca, Sr, Mg$, $x = (0-1,0)$

Горшков Максим Юрьевич

Разработка методики детектирования поверхностно-активных загрязнений для мониторинга природных вод

Гусев Сергей Анатольевич, Лазарева Елена Викторовна, Проценко Павел Валерьевич

Электрические характеристики $La_{0.85}Sr_{0.15}Ga_{0.85-x}R_xMg_{0.15}O_{3-\delta}$ ($R = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$)

Данилов Юрий Владимирович

Лабораторные исследования кинетики растворения гранулированного сульфата алюминия

Денисов Дмитрий Геннадьевич

Водорастворимые сульфированные полианилины – новый класс стабилизаторов наночастиц серебра

Джурик П.С., Крутяков Ю.А.

Поиск оптимальных путей фотосинтеза ультрахолодных полярных двухатомных молекул

Дроздова Анастасия Николаевна

Накопление пероксонитрита при фотолизе кристаллических нитратов щелочноземельных металлов

Дягилева Елена Павловна

Глубина нанесения нанокристаллитов пироуглерода в поры ультрафильтрационных мембран и её влияние на их производительность

Евтюгина Галина Николаевна, Солдатов Анатолий Павлович, Сырцова Дарья Александровна, Паренаго Олег Павлович

Математическое моделирование процесса электрохимического интеркалирования графита в разбавленной азотной кислоте

Емельянов К.Б., Зеленко В.Л., Хейфец Л.И., Авдеев В.В.

Определение параметров наноматериалов методом ДСК

Ефремова Мария Михайловна

Аддукты диметилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди с пиперидином: получение, ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) И РСА

Заева Анна Сергеевна

Термодинамические параметры специфического взаимодействия протоноакцепторов с алифатическими спиртами.

Зайцева Ксения Валерьевна, Варфоломеев Михаил Алексеевич

Природа центров обрыва цепи при взрывном разложении азида серебра

Звеков А.А., Ананьева М.В., Каленский А.В.

Фотохимические свойства анионных хлоридных комплексов меди(II)Зубанова Екатерина Михайловна¹**Определение коэффициента диффузии лития в LiFePO₄-электроде методом импульсной хронопотенциометрии**Иванищева И.А.¹, Чуриков А.В.¹, Иванищев А.В.¹, Хасанова Н.Р.², Антипов Е.В.²**Теоретическое и экспериментальное исследование структуры и энергетики молекул LnBr₃, NaLnBr₄ и ионов LnBr₄⁻ (Ln=La, Lu)**

Иванов Дмитрий Александрович

Изучение взаимодействия урацила с янтарной и уксусной кислотами

Ишмуратова Г.И., Тимербаева Г.Р., Борисов И.М., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г.

Применение метода КМ/ММ молекулярной динамики для построения профилей свободной энергии

Калиман Илья Александрович

Изменение размеров наноалмазных частиц в водной суспензии

Карпухин Алексей Владимирович

Особенности электрохимического поведения бинарных систем медь – свинец и медь – кадмийКириенко Ирина Петровна¹**Влияние ионной силы и рН на гидролиз бензилпенициллина и ампициллина**

Клочкова Екатерина Владимировна

Квантово-механическое описание комплексов CH₄ ... CH₄, CH₄ ... CF₄ и CF₄ ... CF₄.

Ковыршин Арсений Владимирович, Безруков Дмитрий Сергеевич

Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода в плазме O₂-Ar

Кольцов Р.М., Холодкова Н.В., Бровикова И.Н., Холодков И.В.

Тестирование антиоксидантов в водно-эмульсионной средеКрайник Виктория Викторовна¹, Усманова Галия Абусагитовна²**Модель изгиба кантилевера в процессах адсорбции**

Кудринский Алексей Александрович, Крутяков Юрий Андреевич

Иммобилизованные аптамеры – новые модификаторы поверхности в биосенсорике

Яковлев Андрей Владимирович, Кудринский Алексей Александрович

Расчёт термодинамических свойств идеального газа мочевины

Кузнецов Александр Викторович, Столяров Андрей Владиславович

Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат натрия – вода – диэтиламин

Курский В.Ф., Рязанцева С.С.

Термодинамические характеристики взаимодействия Ag (I) с цефазолином в водной средеКушекбаева Айгуль Садуакасовна¹, Нургалиева Гульзат Рымовна, Татибаева Махаббат Сейт-Задаевна

Равновесная и эффективная конфигурация молекул PrI₃, GdI₃ и TbI₃

Лапыкина Елена Андреевна

Термодинамика пентафенилсурьмы Ph₅Sb

Летянина Ирина Александровна

Исследование фотохимической трансформации и комплексообразования замещенных краунсодержащих 2-стирилбензотиазолов и продуктов их электроциклической реакции

Лобазова Ирина Евгеньевна

Расчёт равновесий жидкость-пар в бинарных системах методом выпуклых оболочек

Ломако Максим Олегович, Восков Алексей Леонидович

Кристаллические диалкилдитиофосфатные комплексы Pt(II): синтез, строение и мультядерная (¹³C, ³¹P, ¹⁹⁵Pt) MAS ЯМР спектроскопия

Луценко Ирина Александровна

Изучение активного сайта ацетилхолинэстеразы методом КМ/ММ

Лущекина С. В., Боченкова А.В., Морозов Д.И., Немухин А.В.

Физико-химические свойства биядерных комплексов меди (II) и никеля (II) с бис-ацилгидразами на основе 2,6-диформил-4-метилфенола

Маевский О.В.

Определение порога перколяции в композитной системе терморасширенный графит – сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом

Маклаков Сергей Сергеевич, Поликарпова Ксения Игоревна, Архангельский Игорь Валентинович

Изучение адсорбционно-десорбционных явлений для брома на техническом углероде

Максимов Денис Александрович

Изменение показателя химического потребления кислорода воды, содержащей клетки дрожжей

Старчевский В. Л., Максымив Н. Л.

Термохимические свойства никелатов лития Li_{0.5}Ni_{1.5}O₂ и Li_{0.2}Ni_{1.8}O₂

Матвеева Мария Александровна

Конформационные свойства молекул 4-фторанизола и 3,4-дифторанизолаМедведева Юлия Сергеевна¹, Гиричева Нина Ивановна¹, Гиричев Георгий Васильевич²**Новая функция для аппроксимации потенциальных кривых двухатомных молекул**

Мешков Владимир Владимирович

Влияние процесса комплексообразования на оптические и электрохимические свойства фотовольтаической системы на основе краун-содержащего олиготиофена

Мизерев Артемий Александрович

Магнетохимическое исследование комплексов переходных металлов на основе бис-гидраzone 1,3-диаминогуанидина

Мищенко Анна Викторовна

Определение начальных скоростей химических реакций методом Грегори – Ньютона. Алгоритмизация метода

Моисеев Д.Н.

Электрохимическое поведение некоторых простых эфиров на Pt/Pt электроде

Мокшина Марина Сергеевна

Исследование и моделирование физико-химических характеристик разряда пористого кадмиевого электрода щелочных источников тока

Москвичев Александр Александрович, Гунько Юрий Леонидович

Низкотемпературное окисление наночастиц кобальта в пористых средах

Мугтасимов Александр Владимирович, Панкина Галина Викторовна, Чернавский Петр Александрович.

Изучение таутомерного равновесия 5-иодоурацила в водных растворах

Муксимова Г.С.¹, Иванов С.П.², Файзрахманов И.С.¹, Муринов Ю.И.²

Криосинтез и газочувствительные свойства наноструктурных пленок свинца

Мухин Максим Сергеевич

Одностадийный синтез стеарата алюминия – загустителя смазочных масел

Найдёнова Светлана Сергеевна

Влияние строения модификатора на адсорбционные свойства полифторорганических монослоёв на кремнеземе

Никольская Анна Борисовна

Использование низкочастотного ультразвукового поля для интенсификации экстракции полиуроновых кислот *Linum untatissimum*

Ожимкова Елена Владимировна

Теоретическое исследование конкурентных направлений фотохимических реакций стирилхинолинов на примере 4-стирилхинолина

Ошкин Илья Владимирович^а, Будька Михаил Федорович^б

Расчеты методами Хюккеля и Хартри-Фока граничных молекулярных орбиталей нанотрубок типа зигзаг в кластерном приближении

Павлов Михаил Валерьевич

¹⁹F ЯМР и структура перфторциклоаддуктов C₆₀ и C₇₀

Пименова А.С., Хаврель П.А.

Квантово-химическое исследование взаимодействия наноразмерных кластеров переходных металлов с углеродными нанотрубками

Попов Максим Николаевич¹, Артюшенко Полина Владимировна², Кожевникова Татьяна Александровна²

Гидратация ионообменного волокна ВИОН КН-1 в натриевой и медной формах

Попова Катерина Анатольевна, Астапов Алексей Владимирович, Перегудов Юрий Семенович

Пространственное строение димера HNOO¹

Птицына Анна Александровна², Талипов Марат Рифкатович³, Хурсан Сергей Леонидович³, Сафиуллин Рустем Лутфуллович³

Влияние универсальных и специфических взаимодействий на таутомерное равновесие СФАНС

Пятаева Светлана Анатольевна¹, Свирский Артём Германович², Сафарова Марина Игорьевна²

Определение энтальпии образования карбоксилированных углеродных нанотрубок по данным дифференциальной сканирующей и бомбовой калориметрии

Разина Валерия Сергеевна, Кирикова Марина Николаевна, Черкасов Николай Борисович, Савилов Сергей Вячеславович

Изучение термодинамических свойств фуллеридов C_{60} с хромсодержащими заместителями

Рученин Виталий Александрович

Исследование электронного строения 8-оксихинолината диметилзолота(III)

Рыбкин Владимир Владимирович

Исследование фазовой диаграммы квазитройной системы SnS-SnSe-SnTe

Рыженков Антон Владимирович, Волыхов Андрей Александрович, Иваньшина Ольга Юрьевна

Квантово-химическое моделирование фуллеренильных радикалов $C_{60}R$ ($R = H, Et$)

Сабиров Денис Шамилович^{1,2}, Булгаков Р.Г.², Пономарёва Ю. Г.²

Квантово-химическое изучение взаимодействия фенилизоцианата с ассоциатами метанола. Сравнение чистого и гибридного DFT методов

Самуилов А.Я., Зенитова Л.А., Самуилов Я.Д.

Правило непересечения PV зависимости для широкого круга жидкостей.

Сатонин Алексей Павлович

Получение химически модифицированных трифторидов лантаноидов и их свойства

Сафронихин Анатолий Викторович, Щерба Татьяна Николаевна

Терминальное окисление этоксиатов алкилфенолов системой Раффа

Свистунов Алексей Юрьевич

Численное решение задачи о движении двух электронов в гармоническом потенциале

Седов Сергей Алексеевич, Безруков Дмитрий Сергеевич

Аппроксимация полюсов и вычетов электронного пропагатора в формализме теории возмущений для многомерных модельных пространств

Селезнёв Алексей Олегович

Характер фазовых равновесий в системе Al-Cu-Fe в области существования квазикристаллической iso-фазы при 853K

Семернин Глеб Владиславович

Новый метод определения работы выхода электрона для ионных кристаллов по результатам исследований термоионной эмиссии

Сергеев Дмитрий Николаевич

Теоретическое исследование перспективности использования нанокластеров магния, модифицированных титаном для хранения водорода

Сержантова Мария Викторовна, Раимова Мария Алиджановна

Глубокая очистка закиси азота дистилляционным методом

Смирнов Константин Юрьевич

Складки на поверхности равновесных температур конденсации двухфазных многокомпонентных смесей

Серафимов Леонид Антонович, Бушина Дарья Ильинична, Степанов Виктор Николаевич

Особенности адсорбционного поведения адамантанола-1 на обновляемом серебряном электроде

Степанова Мария Александровна

Сольватационные эффекты в бинарных органических растворителях.

Столов Михаил Андреевич, Варфоломеев Михаил Алексеевич

Исследование процесса образования мицелл SkQ1 и его аналогов

Сысоев Василий Олегович

Влияние состава электролита на зарядно-разрядные характеристики катодного материала $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ для Li-ионного аккумулятора

Сычева В.О., Чуриков А.В., Качибая Э.И.*

Термодинамика взаимодействия переходных металлов с фторполимерамиТарасов А.В.¹, Алиханян А.С.¹, Архангельский И.В.²**Изучение парожидкостного равновесия бинарных составляющих смеси растворителей в производстве эмалей**

Тарасова Марина Николаевна

Получение функционализированных олигомеров пектина

Тимербаева Г.Р., Зимин Ю.С., Мударисова Р.Х., Борисов И.М.

Изучение кинетики процесса карбонизации полимерных нетканых материалов

Тихонов Н.А., Беляев С.С., Архангельский И.В., Матвеев А.Т.

Теоретическое исследование диоксо-, пероксо-, супероксокомплексов галлия

Туева Екатерина Игоревна

О комплексообразующей способности некоторых карбоксилат-анионов относительно ионов Co(II)

Уали Айтолкын Сайлаубеккызы

Эффективная очистка веществ при совмещении дистилляции с кристаллизацией или плавлением¹Утешинский Александр Дмитриевич²**Воздействие электромагнитного поля и ПАВ на нефть для предотвращения асфальтосмолопарафиновых отложений на нефтепроводах**

Ширяева Розалия Науфановна, Файзуллина Светлана Радиковна

¹⁹F ЯМР исследования новых трифторметильных производных фуллеренов C_{60} и C_{70}

Хаврель П.А., Омелянюк Н.А., Горюнков А.А., Троянов С.И.

Антиокислительные свойства бинарных композиций на основе фенолкарбоновых кислот и флавоноида кверцетинаХайруллина Вероника Радиевна¹, Бакиева Лилия Марсировна¹, Шайхитдинова Динара Ирековна¹, Гарифуллина Гарифа Губайдулловна¹, Герчиков Анатолий Яковлевич¹, Остроухова Людмила Андреевна¹, Бабкин Василий Анатольевич²**Кислотно-основные свойства лигнина в системе вода - N,N-диметилформамид**

Хвиюзов С.С., Боголицын К.Г., Косяков Д.С.

Моделирование структуры и спектров батородопсина – первичного интермедиата в цикле зрительной рецепции

Хренова Мария Григорьевна

Термодинамика образования смешаннолигандных комплексов niedtal ($\text{L} = \text{OH}^-$, NH_3 , en) в водно-спиртовых растворителях

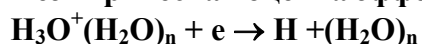
Хренова Екатерина Владимировна, Козловский Евгений Викторович, Пырзу Дмитрий Федорович

Самодиффузия молекул и ионов в неводных растворах внутри углеродных нанотрубок¹Чабан В.В.[‡], Лоскутов В.В.^{‡‡}

Самоорганизация краунсодержащего 4-стирилпиридина, дикарбоновых кислот и катионов калия в супрамолекулярные ансамбли

Черникова Екатерина Юрьевна

Неэмпирическая оценка эффективной константы скорости газофазного процесса



Чулков Сергей Константинович

Глубокая очистка аммиака от постоянных газов дистилляционным методом

Шаблыкин Дмитрий Николаевич

Влияние давления на скорость распада аддукта 9-хлорантрацена с тетрацианоэтиленом

Шакирова Ильзида Исхаковна

Enzymatic phosphorylation as the example magnetosensitive spin dependent process

Shevchenko Ulyana Grigoryevna, Berdinskiy Vitaly Lvovich

Термодинамическое описание процессов адсорбции водорода на переходных металлах из растворов в рамках модели поверхности с дискретной неоднородностью

Шепелев Максим Владимирович

Экспериментальное и теоретическое квантово-топологическое исследование атомных и молекулярных взаимодействий в тетраоксиде азота

Шишкина Анастасия Васильевна¹, Сташ Адам Игаркович², Парсонс Самуэл³, Цирельсон Владимир Григорьевич¹

Влияние сублимационных добавок на модификацию и газочувствительные свойства наноструктуры свинца

Шманова Елена Владимировна

Формирование смешанных наноразмерных агрегатов в системах полиэтиленмин - катионное ПАВ - вода

Юрина Анастасия Вячеславовна

Проявление сольватационных и кооперативных эффектов на частотах О-Н групп гидроксibenзолов и их комплексов в растворе.¹*Абайдуллина Диляра Илидаровна, Варфоломеев Михаил Алексеевич**Химический Институт им. А.М.Бутлерова, Казанский государственный университет
E-mail: a.dilyara@inbox.ru*

Исследование структуры и свойств гидроксibenзолов в настоящее время становится очень важной и актуальной задачей, поскольку они являются основными структурными фрагментами многих супрамолекулярных рецепторов, таких как каликсарены и резорцинолы, определяют конформационную устойчивость широкого круга биологических систем. Основная их особенность связана с тем, что они способны вступать во внутри- и межмолекулярные контакты за счет образования водородных связей, которые позволяют осуществлять процесс молекулярного связывания.

В настоящей работе нами проведено сопоставительное исследование внутри- и межмолекулярных взаимодействий в феноле, гидрохиноне, пирокатехине и пирогаллоле, а также в их комплексах с акцепторами и донорами протона в различных средах и проанализировано влияние на них сольватационных и кооперативных эффектов методом ИК-спектроскопии.

Определены частоты данных объектов в инертных растворителях при предельном разбавлении. Оказалось, что для всех гидроксibenзолов частоты валентных колебаний свободных О-Н групп имеют одинаковые величины и при этом существенно меняются при переходе от одного растворителя к другому. В результате сопоставления измеренных значений с параметром растворителя S_{VW} получены линейные корреляции высокого качества, которые подтверждают ван-дер-ваальсову природу сольватационного эффекта. В случае пирокатехина и пирогаллола в спектрах появляются также полосы связанных за счет внутримолекулярных водородных связей О-Н групп. Сольватационный эффект для них также описан с помощью параметра S_{VW} . Однако, чувствительность связанных О-Н групп к влиянию растворителя меньше, нежели свободных. При добавлении в исследуемые растворы различных протоноакцепторов происходит образование межмолекулярных водородных связей, что подтверждается появлением новой полосы в области колебания О-Н группы при меньших значениях частот. В этом случае нами также проведена оценка сольватационного эффекта при помощи параметра S_{VW} и проанализировано как зависит чувствительность полосы поглощения О-Н групп в комплексе к среде от структуры и свойств оснований. При сопоставлении полученных значений выявлено, что сдвиги частот комплексов пирокатехина и пирогаллола существенно больше, чем для фенола и гидрохинона. Это связано с кооперативным влиянием внутримолекулярных водородных связей на прочность межмолекулярных контактов. Анализ полос поглощения связанных внутримолекулярно О-Н групп пирокатехина и пирогаллола показал, что при добавлении оснований происходит также смещение полосы поглощения в область меньших частот, что говорит об увеличении прочности внутримолекулярных водородных связей под действием межмолекулярных специфических взаимодействий. В работе проведена оценка величины кооперативного эффекта и рассчитаны коэффициенты кооперативности внутри- и межмолекулярных водородных связей. Также проанализировано, как зависит величина кооперативного эффекта от среды и протоноакцепторных свойств оснований. Аналогичные исследования проведены для комплексов фенола, гидрохинона, пирокатехина и пирогаллола с хлороформом, обладающим протонодонорными свойствами. В ходе работы сделаны выводы о возможности связывания данными молекулами оснований и о том, как на это влияет появление внутримолекулярных контактов и их количество.

¹ Тезисы доклада основаны на исследованиях, проводимых при поддержке грантов РФФИ № 06-03-32734 и BRNE № Y5-C-07-12

Кинетические закономерности структурообразования в трехкомпонентной системе полиамидокислота-диметилформамид-вода

Агаларов И.Ф.¹, Чалых А.Е.², Алентьев А.Ю.¹, Яблокова М.Ю.¹

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

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
E-mail: imran_aghalarov@hotmail.com

Ароматические полиимиды (ПИ) представляют собой перспективный класс материалов для газоразделительных мембран благодаря высокой селективности газоразделения, хорошим физико-механическим свойствам, химической стойкости и термостабильности. Наиболее селективные, термически и химически стабильные нерастворимые ПИ получают методом двухстадийного синтеза на основе растворимых полиамидокислот (ПАК) с последующим термическим отжигом при 300 °С.

Поэтому для получения полиимидных мембран заданной морфологии необходимо изучить последовательно процессы образования мембраны – прекурсора из ПАК и формирования новой структуры на стадии термического отжига.

При исследовании фазовых диаграмм в тройной системе ПАК – растворитель – осадитель ключевую роль играет выбор ПАК. Нами была выбрана ПАК, химическая структура, которой представлена на рис. 1.

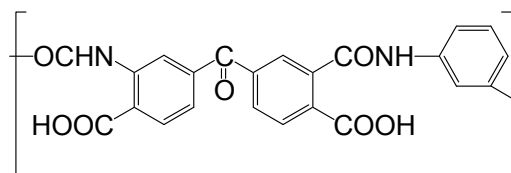


Рис. 1 Химическая структура мономерного звена полиамидокислоты

Выбор данной ПАК, обусловлен тем что ПИ, получаемый термической имидизацией, исследован ранее [1] и обладает экстремально высокими значениями селективности газоразделения для водородсодержащих смесей газов. Поэтому получение газоразделительной мембраны на основе данного полимера является перспективной задачей. Растворителем при синтезе ПАК был выбран доступный для практического применения диметилформамид (ДМФА), а осадителем в этой системе была выбрана вода.

Исследована кинетика процесса структурообразования при контакте раствора ПАК с водой и растворами ДМФА в воде. Показано, что кинетика структурообразования, связанная с движением фронта фаз распада внутрь раствора полимера, подчиняется простым диффузионным закономерностям. Определены скорости диффузии осадителя в раствор полимера.

1. Ю.Н.Лазарева, М.Н.Видякин, А.Ю.Алентьев, Ю.П.Ямпольский, Яблокова М.Ю., Семенова Г.К., Кузнецов А.А., Транспортные свойства полиимидов на основе диангирида BTDA. Сб. статей. «Структура и динамика молекулярных систем» Вып. XIII, Ч. I. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. – С. 476-479

Критические (жидкость-пар) температуры смесей полярных и склонных к ассоциации органических веществ**Алекина Е.В., Назмутдинов А.Г.**

*Самарский государственный технический университет,
Химико-технологический факультет, Самара, Россия
E-mail: alekina-samgtu@mail.ru*

Современные физико-химические исследования уделяют большое внимание критической температуре (T_c). Эта величина является ключевым свойством методов прогнозирования термодинамических параметров и основой технологических расчетов. Развитие методов прогнозирования критических температур индивидуальных веществ и их смесей является актуальной задачей данной области исследования. Для решения этой задачи необходимы экспериментальные данные по T_c смесей интересующих нас веществ.

На сегодняшний день наиболее хорошо изучены смеси углеводородов, но даже в этих системах встречаются большие отклонения от идеальности. Данные по смесям с участием полярных и склонных к ассоциации веществ представлены в меньшем объеме. Анализ литературных данных по спиртам и галогенсодержащим соединениям показал, что наиболее представительна выборка по спиртам.

В настоящей работе для 23 бинарных смесей, из которых 13 - с участием алифатических спиртов и 10 - с хлорсодержащими соединениями, определены критические температуры ампульным методом [1] во всем диапазоне составов. Чистота исходных препаратов составляла >99%, её контролировали до и после эксперимента. Все соединения, кроме хлорзамещенных алканов, в зоне критических температур стабильны. Смеси готовились гравиметрическим методом. Масса загружаемых в ампулу компонентов определялась на электронных лабораторных весах фирмы "SHIMADZU DEUTSCHLAND GmbH" модель AUW120D с пределом допустимой погрешности в измеряемом интервале $\pm 0,1$ мг.

Приведенные концентрационные зависимости T_c смесей имеют нелинейный характер. Разнонаправленность (положительная и отрицательная) отклонений достигает до 35 К и для некоторых систем имеет несимметричный вид.

На основе имеющихся литературных и собственных данных проведен анализ следующих правил смешения: квадратичной формы Кэя, модифицированной формы Ли-Кеслера, Хигаси. Для смесей со спиртами получена зависимость коэффициентов бинарного взаимодействия от отношений критических объемов (V_{ci}/V_{cj}) [2], чего нельзя сказать о смесях с галогенсодержащими соединениями (ГСС). Причиной может служить недостаточность данных.

Литература

1. Назмутдинов А.Г., Саркисова В.С., Воденкова Н.Н. и др. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 6. С. 458-463.
2. Назмутдинов А.Г., Алекина Е.В., Нестерова Т.Н. Концентрационные зависимости критических (жидкость-пар) бинарных смесей с неводными компонентами // Журнал физической химии, 2008, т. 82, принята в печать

Размерные эффекты взрывного разложения азида серебра¹**Ананьева М.В., Боровикова А.П., Звекон А.А., Каленский А.В.²***Кемеровский государственный университет, Химический Факультет,
г. Кемерово, Россия
kriger@kemsu.ru*

Работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию кинетики и механизмов разветвленных твердофазных цепных реакций в энергетических материалах, типичным представителем которых является азид серебра (АС). Проведено комплексное исследование закономерностей взрывного разложения кристаллов АС методом синхронного измерения основных параметров процесса: свечение из зоны лазерного воздействия (сигналы зонных ФЭУ фиксировались в двух спектральных диапазонах 500-600 и 700-800 нм), свечение всего образца (сигнал обзорного ФЭУ), акустический (ударно-волновой) отклик. В качестве источника оптического излучения использовался одномодовый одночастотный неодимовый лазер. Максимальная энергия излучения лазера составляет 20 Дж, длительность импульса на полувысоте $\tau = 30$ нс.

Для каждого образца определялись параметры характерных участков кинетики взрывного свечения, светосумма, скорость распространения реакции по кристаллу. Показано, что сигналы зонных и обзорных ФЭУ имеют качественные различия. Первые имеют простейшую структуру (один максимум) и относительно короткую длительность (100—300 нс). Сигналы обзорных ФЭУ имеют сложную полиэкстремальную структуру и большую длительность (2—25 мкс). Основная часть фиксированного панорамным ФЭУ излучения относится к свечению продуктов реакции. Показано, что кинетика процесса в этом случае зависит от геометрии ячейки. Впервые экспериментально определено время начала разлета продуктов реакции, которое совпадает с временным положением максимума сигнала зонного ФЭУ. К тому же моменту относится появление сигнала акустического датчика и изменение спектра сигнала. Исследованы зависимости критической энергии инициирования взрывного разложения АС от размера образца $H_c(r)$ и диаметра зоны облучения $H_c(d)$.

Показано, что зависимость $H_c(d)$ может определяться особенностями процесса передачи энергии продуктов реакции решетке АС с генерацией e.h. пар, обеспечивающих развитие цепной реакции. Оцененная из эксперимента величина эффективного расстояния передачи энергии составила $r_0 = 55 \pm 5$ мкм.

Экспериментально показано, что зависимость $H_c(r)$ определяется диффузией реагентов на поверхность кристалла и их быстрой рекомбинацией там. Обработка экспериментальной зависимости $H_c(r)$ позволила определить константу скорости объемной рекомбинации e.h. пар $k_r = (4,5 \pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Это значение хорошо коррелирует с величинами k_r , полученными в [1] для азид свинца и практически совпадают с величиной $k_r = (4,6 \pm 0,3) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, полученной при исследовании фотопроводимости монокристаллов АС. Полученные результаты позволили оценить величину коэффициента диффузии электронных возбуждений в условиях взрывного разложения $D = (0,2 \div 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$. Определенная величина совпадает с полученной при исследовании эффекта Холла в АС [2].

Литература

1. Kriger V., Kalensky A. Initiation of heavy metal azides by pulse radiation // Chem. Phys. Reports. 1995. V. 14(4). P. 556 – 564.
2. Захаров Ю. А., Сидорин Ю. Ю., Кучис Е. В. Холловская подвижность носителей заряда в азиде серебра // Изв. АН СССР, сер. Неорг. м-лы. 1979. Т. 15. № 8. С. 1397 – 1401.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 07-03-01099).

² Авторы выражают признательность профессору, д.ф.-м.н. Кригеру В.Г. за помощь в подготовке тезисов.

**Изучение колебательного распределения фрагмента $O_2(^1\Delta_g)$
при фотодиссоциации озона в области полосы Хартли**

Антипов Сергей Валерьевич, Рябинкин Илья Геннадьевич

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

E-mail: antipov@phys016-amd3.chem.msu.ru

Изучение диссоциации фотовозбужденной молекулы озона ставит задачу определения колебательного распределения двухатомного фрагмента $O_2(^1\Delta_g)$. Данная проблема изучалась ранее как экспериментально [1], так и теоретически [2].

В качестве решения, не связанного со сложными вычислениями, была рассмотрена модель внезапных возмущений [3]. Амплитуда вероятности обнаружения двухатомного фрагмента в i -ом колебательном состоянии равна матричному элементу перекрывания колебательной волновой функции i -го состояния с колебательной функцией исходной молекулы (фактор Франка-Кондона). Связь факторов Франка-Кондона с колебательным распределением отмечалась в [1], однако количественные оценки опубликованы не были.

Колебательные волновые функции исходной молекулы и двухатомного фрагмента рассматривались в гармоническом приближении и характеризовались параметрами ω_e (частота колебания) и r_e (равновесное расстояние). В работе использовалось два набора параметров ω_e и r_e : экспериментальные и расчетные. Расчетные значения были получены методом CASSCF с учетом всех валентных электронов, размещенных на 12 и 8 орбиталях для O_3 и O_2 , соответственно, в базисе 6-31+G(d). Использование неэмпирических квантово-химических расчетов позволило получить матрицу силовых постоянных для молекулы O_3 и оценить гармоническую частоту локального колебания O-O. В качестве экспериментального значения ω_e для молекулы O_3 была использована частота антисимметричного колебания.

В обоих случаях наблюдается хорошее согласие полученного колебательного распределения с экспериментом [1]. При использовании расчетных параметров вероятность нахождения в колебательном состоянии с $v = 0$ оказывается несколько завышенной, а последний заметно заселенный уровень имеет $v = 4$. Данное поведение, вероятно, связано с недооценкой ω_e и переоценкой r_e в расчетах. Для экспериментальных параметров: вероятность нахождения в состоянии с $v = 0$ оказывается заниженной, а последний заселенный уровень $v = 5$.

Влияние вращательного возбуждения двухатомного фрагмента было оценено в рамках гармонического приближения к эффективному колебательно-вращательному потенциалу двухатомной молекулы. В этом случае базис колебательных функций двухатомного фрагмента остается прежним, но эффективная частота колебания и равновесное расстояние становятся функциями от значения вращательного квантового числа углового момента фрагмента, j . Показано, что поправки к частоте и равновесному расстоянию малы вплоть до $j \sim 50$, при этом происходит монотонное увеличение заселенности основного состояния и уменьшение заселенности возбужденных состояний, что приводит к улучшению согласия с экспериментом.

Литература

1. Valentini J.J., et al. (1987) CARS spectroscopy of $O_2(^1\Delta_g)$ from the Hartley band photodissociation of O_3 : Dynamics of the dissociation // J. Chem. Phys., V.86, №12, p. 6745–6756.
2. Baloitcha E., Balint-Kurti G.G. (2005) Theory of the photodissociation of ozone in the in the Hartley continuum: Potential energy surfaces, conical intersections, and photodissociation dynamics // J. Chem. Phys., V.123, №014306.
3. Дыхне А.М., Юдин Г.Л. (1978) “Встряхивание” квантовой системы и характер стимулированных им переходов // Успехи физических наук, №3, с. 377–407.

Концентрирование малых количеств оксида азота на цеолитных сорбентах***Аранович Илья Леонидович, Логвин Леонид Александрович****Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: rippingsnow@yandex.ru*

Детектирование малых количеств оксида азота (NO_2) является важной практической задачей. Мониторинг атмосферы с целью обнаружения этого вещества необходим на химических предприятиях, использующих в производственном цикле NO_2 , а также для контроля пищевых продуктов, обнаружения взрывоопасных веществ. Приборы, используемые в настоящее время для обнаружения малых количеств оксидов азота, обладают рядом недостатков, таких как длительность анализа, сложность оборудования, невозможность работы в автоматическом режиме. Этим недостаткам лишен сенсорный метод детектирования NO_2 , однако широкое применение сенсоров ограничивает их недостаточная чувствительность.

Предлагаемое решение проблемы состоит в использовании предварительного селективного концентрирования детектируемого соединения на адсорбентах. На основании литературных источников [1], в качестве таких материалов были выбраны молекулярные сита на основе цеолита типа MFI, модифицированные медью и кобальтом, так как именно подобные системы показали высокую эффективность в обратимом поглощении оксидов азота в применении к очистке воздуха.

Образцы были получены методом ионного обмена NH_4 -формы цеолита типа MFI из растворов нитрата кобальта и меди. В ходе эксперимента, воздушную смесь, содержащую 1 ppm оксида азота, непрерывно пропускали через трубку с адсорбентом. Концентрация NO_2 на выходе из трубки контролировалась с помощью электрохимического сенсора (АГАТ-В). Наиболее полно оксид азота поглощался адсорбентами при комнатной температуре. После адсорбции в течение 5 минут проводили десорбцию, быстро нагревая трубку с адсорбентом, при этом наибольшая эффективность была достигнута при температуре 450°C . В результате концентрирования содержание оксида азота в потоке возрастало в 5-7 раз, что позволяет нам сделать вывод о применимости подобных материалов в качестве концентраторов малых количеств NO_2 .

Характер взаимодействия оксида азота с образцами исследовали с помощью ИК-спектроскопии. На предварительно прокаленном при 300°C образце адсорбировали NO_2 при комнатной температуре, после чего образец вакуумировали и нагревали до 400°C , регистрируя ИК-спектры при 100°C , 200°C и 300°C . Проведенная идентификация полос поглощения показала, что присутствует как физическое, так и химическое связывание молекул оксида азота с образцом. Также показано, что состояние активных центров образца не изменяется в результате цикла адсорбции-десорбции.

Таким образом, цеолиты со структурой MFI, модифицированные переходными металлами, являются перспективными материалами для концентрирования малых количеств оксида азота при мониторинге воздуха.

Литература

1. Arai, H., Machida, M. (1994) Removal of NO_x through sorption-desorption cycles over metal oxides and zeolites // Catalysis Today №22, p. 97-109.

**Исследование кинетики гибели атомов в плазме смеси хлора с водородом
релаксационным методом****Бабанова Наталья Сергеевна, Плотников Дмитрий Сергеевич, Ивентичев Михаил
Юрьевич***Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: sitanov@isuct.ru*

Процессы плазмохимической обработки полупроводниковых материалов в хлоре и его смесях с водородом широко применяются в технологии производства дискретных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Одним из примеров является «полирующее» травление GaAs, сочетающее высокие скорости процесса и низкую шероховатость обработанной поверхности. Кроме этого, смеси Cl₂/H₂ являются удобным модельным объектом при изучении кинетики и механизмов плазмохимических процессов в хлороводороде, который является технологически перспективной, но мало изученной системой.

В данной работе экспериментально измерены абсолютные значения вероятностей (констант скоростей) гетерогенной рекомбинации атомов хлора и водорода на стекле в зоне положительного столба разряда релаксационным методом. Измерения проводились как в чистых Cl₂ и H₂, так и в смесях Cl₂/H₂ переменного состава.

Суть релаксационной методики описана в работе [1]. При импульсном питании разряда скорость гибели атомов может быть определена по значениям их остаточных концентраций на момент времени, соответствующий переднему фронту очередного импульса тока. Изменяя длительность паузы разряда и определяя уровни остаточных концентраций атомов, получали кинетические кривые их гибели. Относительные концентрации атомов хлора и водорода определялись спектрально, по излучению на длинах волн 452,62 нм для атомарного хлора Cl (переход 5P²P⁰_{3/2} → 4S²P_{3/2}) и 486 нм для атомарного водорода (H_β). Обработка спектральных кинетических кривых проводилась в предположениях: 1) вкладом объемной (трехчастичной) гибели атомов для данного диапазона условий можно пренебречь; 2) скорости возбуждения излучающих состояний атомов и скорость нарастания концентрации электронов в импульсе существенно выше скорости гибели атомов хлора в паузе между импульсами; 3) гибель атомов происходит преимущественно на стенке разрядной трубки по первому кинетическому порядку.

Было найдено, что для разрядов в чистых газах вероятность рекомбинации составляет $\gamma_{Cl} = 6,3 \cdot 10^{-4}$ и $\gamma_H = 1,9 \cdot 10^{-3}$. В смесях Cl₂/H₂ константы скорости (вероятности) рекомбинации атомов хлора (водорода) снижаются при добавлении к чистому хлору (водороду) второго газа и составляют, например, для 50% состава плазмообразующей смеси Cl₂/H₂ величины $k_{r(Cl(50))} = 5,6 \text{ с}^{-1}$ ($\gamma_{Cl(50)} = 3,1 \cdot 10^{-4}$), $k_{r(H(50))} = 2,1 \text{ с}^{-1}$ ($\gamma_{H(50)} = 1,9 \cdot 10^{-4}$). Полученные результаты позволяют предположить, что центры рекомбинации на поверхности разрядной трубки заполняются атомами хлора и водорода с близкими вероятностями. Однако, темпы уменьшения вероятности гибели на стенке реактора атомов хлора ниже, чем для атомов водорода, что в свою очередь может свидетельствовать о том, что при близких вероятностях заполнения центров рекомбинации атомами обоих сортов преимущественно протекает процесс Cl_(g) + H_(s) → HCl_(s) → HCl_(g).

Литература

1. Ситанов Д.В., Кириллов Ю.В. (2004) Определение коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов хлора в плазмохимическом реакторе релаксационным методом. // Химия высоких энергий, №3(38), с. 234-238.

Оценка подвижности лития в комплексах $\text{Li}[\text{C}_n]_1$ ($n=8-21$), моделирующих внедрение металла в углеродные нанотрубки.**Балашов А.М.**

*МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии,
лаборатория строения и квантовой механики молекул.*

Методом функционала плотности рассчитаны различные стационарные точки ППЭ комплексов лития с цилиндрическими углеводородами $[\text{C}_n]_1$ ($n=8-21$) и оценены барьеры миграции металла. Углеводород представляет собой систему из n конденсированных бензольных колец замкнутых в цилиндр (точечная группа симметрии D_{nh}) в соответствии с топологией одностенных углеродных нанотрубок типа zigzag.

Расчеты проведены с помощью программы PC GAMESS; использован обменно-корреляционный потенциал PBE0 с базисами 6-31G* на углероде и литии и STO-3G на атомах водорода. Для всех комплексов присутствуют стационарные точки трёх типов, характеризующихся различным положением лития внутри полости: 1) над центром углеродного шестиугольника (симметрия C_{2v}); 2) над центром C-C связи (симметрия C_{2v}); 3) на главной оси симметрии $[\text{C}_n]_1$, в центре цилиндра (симметрия D_{nh}). Расчёт гессиана для системы $[\text{C}_8]_1$ показывает, что точка (1) является локальным минимумом, (2) – переходным состоянием, а (3) – седловая точка второго порядка.

При увеличении n в комплексах $\text{Li}[\text{C}_n]_1$ обнаружен монотонный рост энергии миграции лития, характеризуемый разностью энергий между положениями (1) и (2). Для малых систем движение почти безбарьерно ($E_{12}(\text{Li}[\text{C}_8]_1)=0.4$ ккал/моль), а для больших комплексов приближается к 4 ккал/моль ($E_{12}(\text{Li}[\text{C}_{21}]_1)=3.71$ ккал/моль). Положение лития в точке (3) у всех рассчитанных комплексов на 10 – 40 ккал/моль выше по энергии, чем в точке (1), что делает миграцию лития через высокосимметричное положение маловероятным.

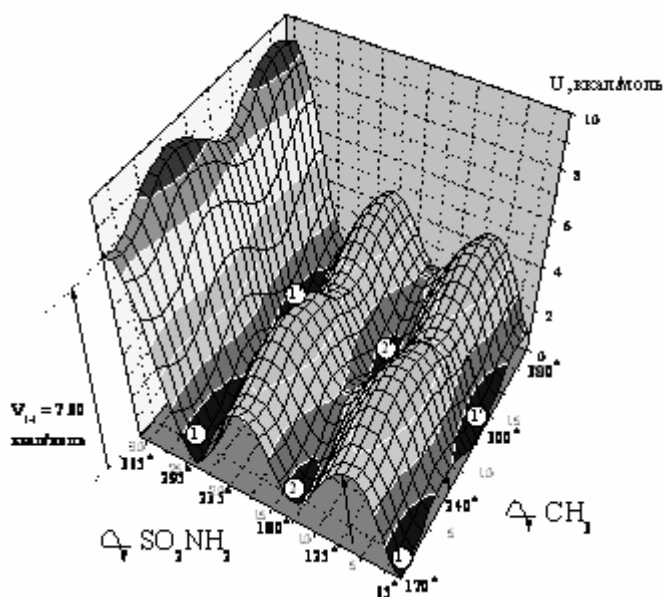
Работа поддержана РФФИ (№ 07-03-01021-а) и программой ведущих научных школ НШ-7022.2006.3.

Конформационные свойства молекулы орто-метилбензолсульфонамида (2-МБСА)¹Бардина Анна Владимировна, Воробьева Татьяна Вадимовна²

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

E-mail: bardina-av@mail.ru

В структурном отношении молекула 2-МБСА является интересным объектом исследования. Молекула имеет три нежесткие координаты, связанные с вращением групп NH₂, CH₃, и SO₂NH₂-группы как целого. При независимом вращении группы NH₂, возникают два конформера: первый с заслоненным положением связей N-H относительно связей S-O (eclipsed), второй с шахматным расположением связей N-H относительно связей S-O (staggered). Из-за взаимодействия неподеленной пары атома азота группы NH₂ с атомами кислорода группы SO₂ более устойчивым является заслоненный конформер, а барьер внутреннего вращения NH₂ составляет значительную величину ($V_{\text{NH}_2} = 6.4$ ккал/моль, HF/6-31G*), что позволяет рассматривать движение NH₂ группы относительно связи S-N как торсионные колебания с малой ангармоничностью. В этом случае нежесткими в каждом конформере являются две торсионные координаты, связанные с внутренним вращением групп CH₃, и SO₂NH₂. Нами была исследована поверхность потенциальной энергии (ППЭ) $U=f(\varphi_1, \varphi_2)$, где φ_1 -торсионный угол C-C-C-N (вращение CH₃), φ_2 -торсионный угол C-C-S-N (вращение SO₂NH₂).



- | | |
|---|--|
| (1) $\angle(\text{C}_\text{C}-\text{C}_\text{S}-\text{S}-\text{N}) = 65^\circ(295^\circ)$ | (1') $\angle(\text{C}_\text{C}-\text{C}_\text{S}-\text{S}-\text{N}) = 65^\circ(295^\circ)$ |
| $\angle(\text{C}_\text{S}-\text{C}_\text{C}-\text{C}-\text{H}) = 180^\circ$ | $\angle(\text{C}_\text{S}-\text{C}_\text{C}-\text{C}-\text{H}) = 300^\circ$ |
| (2) $\angle(\text{C}_\text{C}-\text{C}_\text{S}-\text{S}-\text{N}) = 180^\circ$ | (2') $\angle(\text{C}_\text{C}-\text{C}_\text{S}-\text{S}-\text{N}) = 180^\circ$ |
| $\angle(\text{C}_\text{S}-\text{C}_\text{C}-\text{C}-\text{H}) = 180^\circ$ | $\angle(\text{C}_\text{S}-\text{C}_\text{C}-\text{C}-\text{H}) = 300^\circ$ |

проводились методом HF/6-31G с использованием расчетного комплекса Gaussian-03. ППЭ для заслоненного конформера имеет четыре минимума энергии: два минимума, соответствующие неплоским конформерам (1) и (1') с различной ориентацией метильной группы, и два минимума, соответствующие плоским конформерам (2) и (2'), также отличающихся положением группы CH₃ (см. рис.). Барьеры перехода из одного конформера в другой: $V_{1 \rightarrow 1'} = 1.42$ ккал/моль, $V_{1 \rightarrow 2} = 3.70$ ккал/моль, $V_{2 \rightarrow 2'} = 1.68$ ккал/моль, $V_{1' \rightarrow 2'} = 3.60$ ккал/моль, $V_{1 \rightarrow 1} = 7.80$ ккал/моль. Подобные конформеры обнаруживаются и при шахматном расположении N-H относительно связей S-O (staggered). Молекула 2-МБСА имеет 8 конформеров, наличие которых подтвердили и уточнили их геометрическое строение расчеты более высокого уровня B3LYP/6-311+G**. В молекуле 2-МБСА из-за стерических эффектов торсионные движения CH₃ и SO₂NH₂ групп могут быть взаимокоррелированными.

¹Работа выполнена при поддержке РФФИ и DFG (гранты № 07-03-91561_ННИО_а и 413 RUS 113/69/0-6), научно-исследовательской работы студентов, аспирантов и молодых ученых ИвГУ шифр 04.07-2.02.

² Авторы выражают признательность проф., д.х.н. Гиричевой Н.И. и доц., к.х.н. Петрову В.М. за помощь в подготовке тезисов.

О действии акустических колебаний на процесс травления медных печатных плат

Белобородова Е.Ф.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, факультет
«Фундаментальные науки», Москва, Россия
E-mail: e.beloborodova@gmail.com

Исследования проводились путем сравнения процессов травления раствором хлорида железа FeCl_3 в обычном и акустических режимах. Использовалась экспериментальная установка [1], принцип действия которой аналогичен известному резонатору Гельмгольца. Экспериментально получена следующая зависимость (рис. 1).

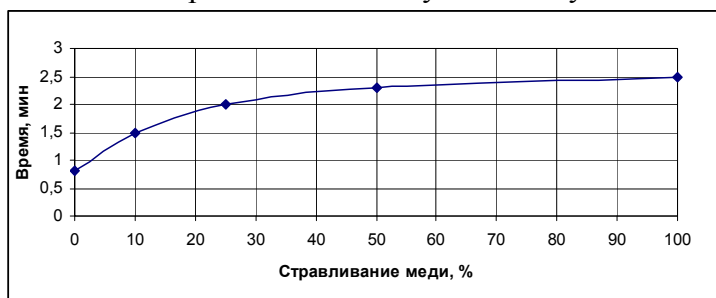


Рис.1. Зависимость процента стравленной меди от времени

На ней ясно виден индукционный период, после которого начинается заметное стравливание меди. Такой характер зависимости свидетельствует о том, что процесс сложен и идет в несколько этапов: а) $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^+$, б) $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$.

Экспериментально определены основные кинетические параметры реакции в трех режимах: при перемешивании, в инфразвуковом и звуковом полях воздействия (табл. 1).

Таблица 1. Параметры реакции: энергия активации, температурный коэффициент Вант-Гоффа, константы скорости реакции $k \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$

Параметр	Режим	ν , Гц	Энергия активации, E_a , кДж/моль	Коэффициент Вант-Гоффа, γ	Константы скорости реакции $k \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$		
					10°C	25°C	35°C
1	Перемешивание	0	9,5	1,16	3,17	4,00	4,44
2	Инфразвуковой	17	13,3	1,17	3,33	4,4	5,26
3	Звуковой	30	11,8	1,15	3,61	4,62	5,41

На основании установленных экспериментальных фактов, можно заключить, что особенностями травления печатных плат в поле акустических колебаний, способствующими травлению, являются: а) разрушение сольватных оболочек ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} и, что особенно важно, иона Cu^{1+} ; б) увеличение скорости лимитирующей стадии под действием акустических колебаний – удаление плохо растворимого CuCl с поверхности печатной платы.

Литература

1. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. Кн. 2, С. 1039–1042.
2. Фролова О.К., Фадеев Г.Н., Николаев Л.А. Физико-химические процессы в поле низкочастотных колебаний и гидродинамических воздействий // Физико-химические вопросы железнодорожного транспорта. – М.: МИИТ, 1991. – Вып. 858. – С. 4-16.
3. Маргулис М.А. Основы звукохимии. – М.: Высш. шк., 1984. – 272 с.

Совместное анодное осаждение оксидов Pb(IV) и Sn(IV)**Болвако Александр Константинович¹***Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь**E-mail: bolvako@mail.by*

Анодные электродные материалы на основе диоксида свинца получили достаточно широкое распространение для синтеза озона и ряда других окислителей, таких как броматы и йодаты, для получения гидроксилamina, окислительной деструкции бензола, фенола и толуола, а также в процессах электрохимического хромирования. Во многих промышленных процессах использование диоксидсвинцовых анодов более оправдано, чем применение анодов на основе платины и других драгоценных металлов.

В связи с широкими областями применения данных электродных материалов актуальной является задача создания материалов на основе PbO_2 , обладающими улучшенными физико-химическими свойствами. Одним из наиболее перспективных направлений модификации поверхности диоксидсвинцовых электродных материалов является их объемное электрохимическое допирование.

Целью настоящей работы является разработка и апробация анодных электродных материалов на основе композиции PbO_2/SnO_2 применительно к процессам окислительного синтеза. В качестве электролита для совместного осаждения оксидов Pb(IV) и Sn(IV) предложено использовать электролит на основе неорганических растворимых солей Pb(II) и Sn(II). Соотношение концентраций $C_{Pb^{2+}} : C_{Sn^{2+}}$ в электролите изменялось и составляло от 1:4 до 6:1, при этом были получены оксидные композиции различного состава.

Рабочие электроды представляли собой графитовую основу с электрохимически нанесенным покрытием на основе PbO_2/SnO_2 . Все электрохимические измерения проводились в стандартной электрохимической ячейке ЯЭС-1 с использованием потенциостата ПИ 50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8.

Установлено значительное влияние соотношения компонентов электролита на выход по току и кристаллическую структуру оксидного покрытия. При снижении концентрации солей Pb^{2+} и Sn^{2+} в электролите наблюдалось нарушение структуры покрытия. В случае понижения концентрации основных компонентов ниже предельных величин осаждения покрытия на графитовой подложке не происходило.

Выполненные хроновольтамперметрические измерения в диапазоне потенциалов 0,5–3,0 В показали, что при изменении соотношения концентраций $C_{Pb^{2+}} : C_{Sn^{2+}}$ в растворе электролита происходит смещение пиков образования оксидных композиций на прямом ходе поляризационной характеристики, и несовпадение пиков электровосстановления образовавшегося покрытия при обратной поляризации.

Показано, что электродные материалы на основе синтезированных композиций PbO_2/SnO_2 обладают высокой электрокаталитической активностью в процессах получения озона и других окислителей.

¹ Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Чернику А.А. и профессору, к.х.н. Жарскому И.М. за помощь в подготовке тезисов

Новый прецизионный метод определения изотермической сжимаемости жидкостей в интервале температур до 373К и давлений до 1500 бар¹

Болотов Александр Владимирович²

Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, Казань, Россия

E-mail: highpress@gmail.com

Сжимаемость жидкости и ее изотермический коэффициент (β_T) являются фундаментальными характеристиками, отражающими изменение баланса энергий межмолекулярного притяжения и отталкивания при повышении давления [1]:

$$\beta_T = - (\partial V / \partial P)_T / V_0 \quad (1)$$

Зная зависимость $(\Delta V / V_0)$ от давления (P) и температуры (T) можно описать соотношение основных термодинамических параметров (PVT) новых высокоперспективных материалов, гидравлических жидкостей, масел и присадок, широко применяемых при бурении и в гидравлической технике.

В данной работе представлен новый оригинальный метод определения изотермической сжимаемости жидкостей при повышенном давлении до 1500 бар, разработанный в лаборатории Химии высоких давлений КГУ (Рис.1). Принципиальная новизна заключается в возможности определения сжимаемости при изотермическом сбросе, а не подъеме давления. Новая методика расчета снимает необходимость учета пластической деформации бомбы высокого давления.

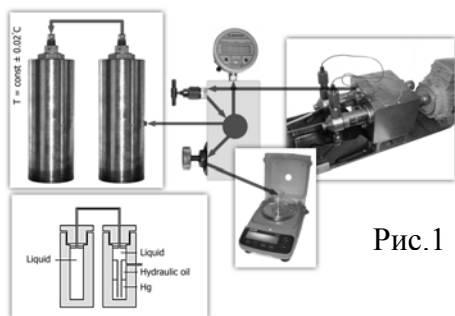


Рис.1

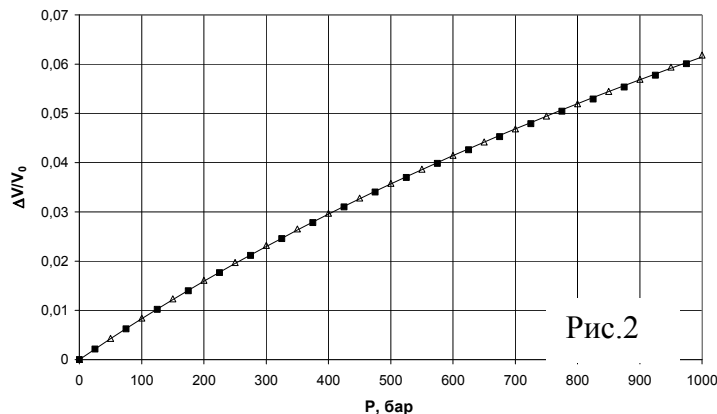


Рис.2

Мы провели серию работ по определению изотермической сжимаемости следующих растворителей: хлорбензол, толуол, ацетонитрил, 1,4-диоксан, н-гексан, этилацетат при температурах 20-50⁰С. На графике (Рис.2) приведены дубли независимых измерений сжимаемости, полученные нами для толуола при 20⁰С (Δ и ■ соответственно). Сплошная линия построена по литературным данным прецизионных измерений [2]. Эксперименты показывают надежное ($\pm 0.3\%$) соответствие данных измерений сжимаемости при повышении давления в исследованных растворителях в сравнении с известными из литературы данными.

Литература

1. Hayward A.T.J. How to measure the isothermal compressibility of liquids accurately (1971) // J. Phys. D: Appl. Phys., V.4, P.938 - 950.
2. Cibulka I., Takagi T. (2001) PdT data of liquids // J. Chem. Eng. Data, V.46, P.2 - 28.

¹Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант №08-03-00219). Результаты работы посланы в печать в редакцию журнала «Journal of the Physical Chemistry, B, 2008»

² Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Киселеву В.Д.

Вклад размерного фактора в электрохимические характеристики реакций с участием металлического палладия

Борисов Р.В.¹

*Институт цветных металлов и материаловедения ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г.Красноярск, Россия
E-mail: Roma_boris@list.ru*

В настоящее время сильно высок интерес к нанобъектам, поскольку при переходе от макрообъектов к наночастицам происходит качественное изменение многих физико-химических свойств. Основной причиной проявления размерных эффектов является увеличение поверхности раздела с уменьшением размеров частиц. К настоящему времени накоплена обширная информация о свойствах наноматериалов, но к сожалению эти данные не всегда сопровождаются подробными структурными характеристиками.

По различным литературным данным стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ варьируется от 590 до 640 мВ. На наш взгляд разногласия в данных разных авторов связаны с использованием материала с различной степенью дисперсности.

Целью настоящей работы являлось количественное выявление влияния размерного фактора на электрохимические характеристики реакций с участием палладия (0), а также определение термодинамических характеристик процесса укрупнения высокодисперсного палладия до компактного состояния.

В данной работе электрохимическими измерениями были зафиксированы сдвиги потенциала высокодисперсных порошков палладия в отрицательную сторону относительно потенциала компактного материала. Критерием надежности получаемых экспериментальных данных служило подчинение уравнению Нернста. Размер частиц нанокристаллического палладия определяли рентгенографически и методом электронной просвечивающей микроскопии. Установлено, что зависимость равновесного потенциала $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ от дисперсности металлического палладия удовлетворительно описывается уравнением Томсона.

В ходе работы получены экспериментальные данные зависимости потенциала $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ от температуры для высокодисперсного (средний размер частиц 28 нм) и компактного палладия в интервале 303 – 343 К. Температурный интервал сверху был ограничен возможностью укрупнения высокодисперсного палладия, а снизу замедленностью установления равновесия. Уравнения, описывающие температурную зависимость стандартного окислительно-восстановительного потенциала $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ для высокодисперсного и компактного материалов:

$$E^* = 610 - 0,58 \cdot (T - 298), \text{ мВ} \quad (1)$$

$$E = 640 - 0,89 \cdot (T - 298), \text{ мВ} \quad (2)$$

где $T = 313 - 343 \text{ К}$.

На основании данной зависимости вычислены термодинамические характеристики процесса укрупнения высокодисперсного палладия до компактного состояния, которые составили: $\Delta H_{298}^0 = -23,7 \text{ кДж/моль}$; $\Delta S_{298}^0 = -59,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; $\Delta G_{298}^0 = -5,8 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G_{343}^0 = -3,2 \text{ кДж/моль}$.

При применении циклической вольтамперометрии к исследуемой системе $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ был подобран режим, позволяющий регистрировать катодные пики на ЦВА-кривых для высокодисперсного и компактного палладия. Установлено, что площадь катодного пика ЦВА-кривой линейно зависит от массы и степени дисперсности

¹ Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Белоусову О.В. за помощь в подготовке тезисов.

металлического палладия в рабочем электроде. Таким образом, по величине катодного пика на ЦВА-кривых можно судить о дисперсности изучаемого материала.

Новый механизм распространения химической реакции¹**Ананьева М.В., Боровикова А.П., Звекон А.А., Каленский А.В.²***Кемеровский государственный университет, Химический Факультет,
г. Кемерово, Россия
kriger@kemsu.ru*

Возможным каналом превращения энергии, выделяющейся при разложении энергетических материалов, наряду с диссипацией в тепло, является размножение электрон-дырочных пар (e.h. пар), что приводит к развитию в кристалле энергетической цепной реакции (ЦР) [1]. Целью настоящей работы является формулировка и апробация нового механизма распространения химической реакции по кристаллу АС, отличного от известных механизмов детонации и горения.

В основу механизма положена модель разветвленной твердофазной ЦР, предложенная в [1]. Основная гипотеза предлагаемого механизма состоит в том, что возбужденные продукты реакции при дезактивации генерируют две e.h. пары в месте протекания реакции (возможно, электроны локализуются на образовавшихся анионных вакансиях), и одну e.h. пару в r_0 -окрестности места протекания реакции. Следствием этого является значительное (более чем на порядок) увеличение пороговой плотности энергии инициирования реакции (H_c) при уменьшении диаметра облучаемой зоны $d = 1000 \div 10$ мкм. С другой стороны, передача энергии из реакционной зоны приводит к уменьшению эффективной константы экспоненциального роста (K_p) скорости ЦР (при варьировании d в тех же пределах). Предложенный механизм позволяет с единых позиций интерпретировать закономерности не только зарождения и развития, но и распространения по кристаллу АС волны цепной реакции.

Сопоставление с экспериментом позволило определить эффективное расстояние передачи энергии $r_0 = 55 \pm 5$ мкм для $H_c(d)$ и $r_0 = 60 \pm 5$ мкм для $K_p(d)$. Практическое совпадение полученных величин r_0 позволяет полагать, что оба эффекта: уменьшение $K_p(d)$ и увеличение $H_c(d)$ при уменьшении диаметра зоны облучения (на 2 порядка) определяются одной и той же причиной – передачей энергии реакции из облученной зоны в непрореагировавшую часть кристалла.

На основании модели с учетом нового механизма распространения и полученных значений r_0 проведено математическое моделирование формирования и распространения по кристаллу АС волны ЦР. Полученное значение скорости распространения волны химической реакции составило величину $V \approx 1.5$ км/с. Рассмотрены несколько вариантов инициирования ЦР: генерация e.h. пар в приповерхностной области кристалла (облучение ультрафиолетовым излучением), гомогенное и очаговое (облучение кристаллов через узкие щели) возбуждение. Расчеты проводились при различных распределениях по кристаллу концентрации центров обрыва цепи. Показано, что одной из причин очагового характера зарождения реакции взрывного разложения АС может являться случайное неравномерное распределение по кристаллу центров обрыва цепи. Получено аналитическое выражение для скорости распространения реакции по кристаллу в зависимости от параметров модели. Полученные закономерности и рассчитанные скорости распространения реакции по кристаллу близки к экспериментальным.

Литература

[1] V. Kriger, A. Kalensky, Chem. Phys. Reports, 1995, 14(4), 556

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 07-03-01099).

² Авторы выражают признательность профессору, д.ф.-м.н. Кригеру В.Г. за помощь в подготовке тезисов.

Моделирование фотофизических свойств флуоресцентного белка asFP595¹

Бравая Ксения Борисовна

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: Kbravaya@gmail.com

В последнее десятилетие флуоресцентные белки получили широкое применение в качестве биомаркеров в живых клетках. asFP595 является представителем уникальной группы флуоресцентных белков, оптические свойства которых могут варьироваться под действием облучения. Переключение белка asFP595 из нефлуоресцентного (темного) состояния во флуоресцентное (активное) состояние и обратно происходит под действием интенсивного зеленого и синего облучения, соответственно [1]. Согласно кристаллографическим данным хромофорная группа в темном состоянии находится в транс- конформации, в то время как активной форме белка отвечает цис- конформация хромофора по мостиковой двойной связи (Схема 1) [2]. Несмотря на значительный объем экспериментальных данных, на настоящий момент механизм фотопереключения белка детально не изучен. Так, в частности, не установлено какая форма хромофора (анионная, цвиттерионная или нейтральная) ответственна за основной пик в спектре поглощения в темном и активном состояниях белка и претерпевает цис-транс изомеризацию в возбужденном электронном состоянии.

В данной работе представлены результаты моделирования структуры и вертикальных электронных спектров хромопротеина asFP595 в темной и флуоресцентной формах. Для моделирования электронных спектров был использован модифицированный подход, основанный на многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений второго порядка (aug-MCQDPT2). Влияние белкового окружения на хромофорную группу учитывалось в рамках гибридных методов квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ) в варианте механического и электронного внедрения.

Предварительные расчеты для хромофора asFP595 и близких хромофорных групп зеленого и красного флуоресцентных белков в изолированном состоянии показали, что подход aug-MCQDPT2 позволяет получить количественные оценки энергий S₀-S₁ переходов. С использованием данной техники в рамках методов КМ/ММ показано, что основной пик в спектре поглощения темного и флуоресцентного состояний белка asFP595 обусловлен наличием анионной формы хромофора. Рассчитанные значения энергий вертикальных S₀-S₁ переходов транс- и цис- изомеров анионной формы хромофора, 555 и 585 нм, находятся в согласии с положением максимумов полос поглощения в экспериментальном спектре, 574 и 596 нм для темной и флуоресцентной форм asFP595, соответственно, в то время как полученное значение энергии S₀-S₁ перехода для цвиттерионной формы лежит в зеленой области спектра и составляет 480 нм.

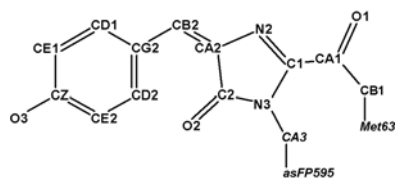


Схема 1. Структура хромофора белка asFP595

Литература

1. Chudakov D. M., Belousov V.V., Zaraisky A.G., Novoselov V.V., Staroverov D.B., Zorov D. B., Lukyanov S., Lukyanov K.A. // Nat. Biotechnol. 2003, V. 21, P. 191-194
2. Andresen M., Wahl M.C., Stiel A.C., Grater F., Schafer L.V., Trowitzsch S., Weber G., Eggeling C., Grubmuller H., Hell S., Jakobs S. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA 2005, V. 102, P. 13070-13074

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 08-03-00914).

Фотовосстановление катионов серебра, закреплённых в перфторсульфоновой мембране**Бражникова Е.Н.**

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
факультет химии, Санкт-Петербург, Россия
brazhnikovaen@mail.ru*

Перфторсульфоновые мембраны представляют собой оптически прозрачные пористые полимерные пленки, в составе которых содержатся функциональные сульфогруппы, расположенные внутри полостей фторуглеродного каркаса; диаметр последних составляет величину порядка 4 нм; полости, в свою очередь, соединены между собой узкими каналами с поперечником ~ 1 нм. В результате контакта мембран с водными растворами AgNO_3 , содержащими избыток соли по отношению к содержанию ионообменных центров, величина необратимой сорбции Ag^+ достигает постоянного значения 0.52 ± 0.03 ммоль/г. Следствием закрепления катионов служит появление в спектре мембран коротковолновой полосы переноса заряда с максимумом 234 нм. Длительное облучение модифицированных мембран светом видимого и УФ-диапазона не приводит к изменениям их прозрачности, свидетельствуя об устойчивости состояния Ag^+ .

Фотовосстановление закрепленных катионов удается осуществить полным спектром ртутной лампы после адсорбции мембранами формальдегида. В ходе процесса происходит отрыв атомов серебра от сульфогрупп и формирование на внутренней поверхности полостей носителя металлических кластеров различной мерности, что отражается появлением и согласованной эволюцией полос поглощения в видимой и УФ-области спектра. В ходе экспонирования снижается интенсивность поглощения катионной формы серебра; одновременно возникают и прогрессируют три полосы с максимумами 270 (1), 390–370 (2) и 410 (3) нм. Оптическая плотность в основной полосе 2 линейно зависит от времени облучения, достигая величины 2.1; коротковолновая и длинноволновая полосы 1 и 3 первоначально проявляются в виде плеча, а затем, набирая интенсивность, приобретают гауссову форму. Можно полагать, таким образом, что в ходе фото-восстановления в наноразмерных полостях мембраны формируются и накапливаются кластеры серебра в основном трех типов – с размерами, возрастающими соответственно длинноволновому смещению характеристических полос в спектрах поглощения.

Продолжительное, до 60 мин, облучение сопровождается характерным перераспределением интенсивности в спектрах: коротковолновая полоса 1 начинает терять интенсивность, превращаясь в плечо, тогда как оптическая плотность в полосах 370 и 410 нм продолжает увеличиваться. Наблюдаемые спектральные изменения можно истолковать как указание на превращение низкоразмерных кластеров ($\lambda_{\text{макс}} = 270$ нм) в более крупные.

Частицы серебра, капсулированные в ПФС-мембране устойчивы к окислению. Длительное выдерживание модифицированных мембран на воздухе при 60°C приводит лишь к дополнительному перераспределению атомов в кластерах с появлением их новых форм большего размера: поглощение в полосе 2 при этом снижается, тогда как полоса 3 ($\lambda_{\text{макс}} = 410$ нм) трансформируется в дублет с максимумами 432 и 452 нм.

Термодинамическое моделирование фазовых диаграмм тройных взаимных систем, образованных полупроводниковыми соединениями A^4B^6 **Волыхов Андрей Александрович, Рыженков Антон Владимирович***Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: andyvolikhov@yandex.ru*

Полупроводниковые твёрдые растворы представляют интерес для полупроводниковой техники, так как, варьируя состав, возможно, независимо изменять свойства материала, например, такие, как ширину запрещённой зоны и параметр элементарной ячейки. Для практического применения твёрдых растворов необходимо знание областей их существования на фазовых диаграммах соответствующих систем.

В настоящей работе на основании литературных данных и результатов настоящей работы методами термодинамического моделирования построены фазовые диаграммы всех квазитройных взаимных систем, образованных полупроводниковыми соединениями класса A^4B^6 , а именно $(Sn,Pb)(S,Te)$, $(Sn,Pb)(S,Se)$, $(Sn,Pb)(Se,Te)$.

На первом этапе были выбраны общие для всех систем термодинамические данные для компонентов. На втором этапе проанализированы литературные данные по фазовым диаграммам всех граничных квазибинарных систем и построены их расчётные фазовые диаграммы в едином формализме четырёхпараметрической модели зависимости избыточной энергии Гиббса от состава и температуры. Далее проанализированы данные по границам области распада в тройных взаимных системах, полученные в литературе для двух систем при температуре 900 К [1, 2] и оценены границы области распада в не изучавшейся систематически системе $(Sn,Pb)(Se,Te)$, на основании чего выбраны составы образцов внутри области распада для исследования. Образцы приготовлены сплавлением из бинарных компонентов и заранее подготовленных сплавов, в свою очередь, синтезированных из особо чистых простых веществ. Отжиг образцов при температуре 900 К проводился в течение минимум 14 суток для достижения равновесия. Полученные двухфазные образцы исследовали методом ЛРСА.

С использованием наборов данных для 900 К по всем рассматриваемым системам были подобраны и взаимно согласованы между собой (по закону Гесса) энергии Гиббса обменных реакций между диагональными компонентами систем, которые играют роль параметров тройного взаимодействия. Для выбора параметров твёрдых фаз, которые не являются стабильными в соответствующих системах, использовалась полученная ранее [3] из анализа параметров взаимодействия в твёрдых фазах зависимость избыточной энергии Гиббса от расстояния между компонентами в координатах Симонса-Блоха. Таким образом, набор термодинамических данных, включая параметры взаимодействия, является самосогласованным.

На основании полученных параметров взаимодействия были рассчитаны теоретические поверхности ликвидуса и солидуса для всех систем. Используемая модель не требует введения дополнительных параметров, описывающих тройное взаимодействие в жидкой фазе, поэтому достоверность полученных расчётных диаграмм высока.¹

Литература

1. Leute V., Brinkmann S., Linnenbrink J., Schmidtke H.M. (1995) The Phase Diagram of the Quasiternary System $(Sn,Pb)(S,Te)$ // Z. Naturforsch., v. 50a, p. 459-467.
2. Leute V., Schmidtke H.M., H. Brokamp, K. Kepsch. (1993) A contribution to the phase diagram of the quasiternary system $(Sn_kPb_{(1-k)})S_lSe_{(1-l)}$ // Material Science Forum, v. 133-136, p. 473-478.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 06-03-33048-а.

3. Волыхов А.А., Яшина Л.В., Штанов В.И. (2008) О взаимодействии халькогенидов германия, олова и свинца в квазибинарных системах: системы с ромбическими фазами. // Неорганические материалы, т. 44(4) (в печати)

Неэмпирическое изучение механизма взаимодействия натрия с кластерами воды

Воронцов Александр Вячеславович

химический факультет,

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

E-mail: toluene@yandex.ru

Реакция растворения металлического натрия в воде — хорошо известный экзотермический процесс, приводящий к образованию NaOH и молекулярного водорода. Тем не менее, механизм этого процесса недостаточно хорошо изучен, и многие его стадии остаются непонятными [1,2]. Более того, механизм реакции атомарного натрия с кластерами воды в газовой фазе должен быть существенно иным, поскольку, согласно литературным данным, процесс может завершаться как на стадии формирования кластеров $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ без каких-либо следов гидроксида, так и на стадии образования гидратированного NaOH. Результат во многом определен числом атомов натрия, взаимодействующих с кластером молекул воды. Судя по данным экспериментов, в процесс должно быть вовлечено не менее трех атомов натрия, причем один из них играет роль «катализатора» процесса, не образуя молекулу гидроксида.

Предложенные механизмы предполагают либо синхронную, либо многостадийную реорганизацию структуры с формированием на первой стадии гидрида натрия: $\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaH} + \text{NaOH}$; $\text{NaH} + \text{Na}(\text{H}_2\text{O}) = \text{Na} + \text{H}_2 + \text{NaOH}$. Оцениваемые барьеры процесса лежат в интервале от 0.6 до 1.6 эВ, причем ни в одном случае не была найдена действительно координата реакции — были определены лишь некоторые пути на поверхности потенциальной энергии основного состояния систем $\text{Na}_m(\text{H}_2\text{O})_k$ с $k = 2-6$ и $m = 2$ или 3 при исходно принятых допущениях и ограничениях [3].

Во втором порядке теории возмущений Меллера-Плессе нами определены устойчивые конфигурации кластеров $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n \leq 27$ и $\text{Na}_k(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n = 4-12$ и $k = 1-3$, отвечающие различным условиям их формирования: ассоциация молекул вокруг атома натрия и присоединение атома к существующему кластеру молекул воды.

Методом конфигурационного взаимодействия в активном пространстве, сформированном функциями, построенными многоконфигурационным методом самосогласованного поля, рассчитаны вертикальные спектры электронных состояний кластеров атомов натрия и проанализированы распределения электронной плотности этих кластеров в трех низших состояниях. В частности, уже в тримере в возбужденных электронных состояниях наблюдается поляризация, возрастающая с увеличением номера состояния: эффективный заряд центрального атома отрицательный, а двух других — примерно одинаковые положительные.

На основании выявленных особенностей электронного строения систем $\text{Na}_k(\text{H}_2\text{O})_n$ в основном и возбужденных электронных состояниях, а также закономерности изменения энергии электронного возбуждения с изменением числа атомов натрия предложен возможный механизм формирования гидроксида натрия при поверхностной координации трех атомов натрия небольшим кластером молекул воды и оценен эффективный потенциальный барьер процесса.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 05-03-33153 и 08-03-01042.

Литература

1. Bobbert C., Schulz C.P. // Eur. Phys. J. D, V. 16, P. 95, 2001
2. Buck U., Steinbach C. // J. Phys. Chem. A., V. 102, N 38, P. 7333, 1998
3. Mundy C.J., Hutter J., Parrinello M. // J. Am. Chem. Soc., V. 122, P. 4837, 2000

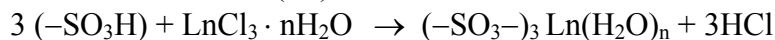
**Люминесцентно-спектральные свойства перфторсульфоновой мембраны,
модифицированной 4,7-дифенил-1,10-фенантролином**

Гавронская Ксения Андреевна

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
факультет химии, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ksgavronskaya@yandex.ru*

Перфторсульфоновые мембраны (ПФСМ) представляют собой оптически прозрачные пористые полимерные пленки, в составе которых содержатся функциональные сульфогруппы ($-\text{SO}_3\text{H}$), расположенные внутри полостей фторуглеродного каркаса; полости, имеющие эффективный диаметр порядка 4 нм, соединены между собой узкими каналами с поперечником ~ 1 нм. Введение в поровое пространство ПФСМ органических соединений открывает широкие перспективы получения тонкопленочных люминофоров. В настоящей работе нами установлено, что модифицирование ПФС-мембран МФ-4СК молекулами 4,7-дифенил-1,10-фенантролина (ДФФ) обеспечивает интенсивную синюю люминесценцию при комнатной температуре.

Использованы два способа прививки ДФФ к внутренней поверхности ПФСМ. Первый, состоящий в сорбции молекул на сульфогруппах мембраны с образованием протонированных комплексов $2(-\text{SO}_3\text{H}) + \text{ДФФ} \rightarrow 2(-\text{SO}_3^-) \cdots 2\text{H}^+ \cdots \text{ДФФ}$, реализован путем поглощения мембраной заданного количества ДФФ из спиртового раствора; содержание закрепленных молекул составляет ~ 0.4 ммоль/г. Альтернативный способ осуществлен в две стадии, включающие предварительное ионообменное модифицирование мембраны путем ее обработки водными растворами хлоридов редкоземельных металлов (Ln).



с последующим вытеснением воды из координационной сферы катионов молекулами ДФФ: $(-\text{SO}_3^-)_3 \text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n + 3\text{ДФФ} \rightarrow (-\text{SO}_3^-)_3 \text{Ln}(\text{ДФФ})_3 + n\text{H}_2\text{O}$. Стехиометрическое отношение в привитых комплексах лантана(III) и тербия(III) отвечает содержанию ДФФ в мембране ~ 0.7 mmol/g.

В спектрах люминесценции трех модифицированных мембран при комнатной температуре присутствует широкая интенсивная полоса в области 400-500 нм (в случае комплекса с тербием $(-\text{SO}_3^-)_3 \text{Tb}(\text{ДФФ})_3$ наряду с указанной полосой регистрируется характерный спектр центрального атома). В используемом режиме съемки собственное свечение поликристаллической формы ДФФ, как и его спиртового раствора, не обнаруживается. Таким образом, наблюдаемая люминесценция обусловлена связанным состоянием молекул в мембране. В этом случае активнее протекает процесс колебательной релаксации, в результате которого может достигаться дополнительная стабилизация триплетных состояний. Однако, основной причиной яркого свечения служит значительное возмущение электронной структуры ДФФ, подтверждаемое отсутствием разрешения, высокой интенсивностью и сильнейшим длинноволновым уширением полос в спектрах поглощения модифицированных мембран – в сопоставлении со спектром ДФФ в спиртовом растворе. Обнаруженные особенности могут быть следствием не только жесткого закрепления молекул ДФФ, но и специфической их поляризации в наноразмерном пространстве полостей мембраны.

Спектры люминесценции примыкают к длинноволновому краю полос поглощения; высокая интенсивность последних соответствует малому времени жизни возбужденных состояний, которое во всех случаях оказывается за пределами доступных (в наших измерениях) микросекундных значений. Таким образом, наблюдаемое свечение следует рассматривать как флуоресценцию связанных молекул ДФФ. «Размытый» характер спектров поглощения модифицированных мембран вполне

согласуется с видом спектров возбуждения флуоресценции, отражающих ее фотоактивацию в широком оптическом диапазоне.

Спектр времен релаксации одномерного гармонического осциллятора, линейно связанного с термостатом

Глебов Илья Олегович

*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва
glebov_io@mail.ru*

Динамика сверхбыстрых реакций (например, перенос электрона в реакционных центрах фотосинтеза и т.п.) зачастую имеет диссипативный характер, и для их теоретического описания необходимо учитывать процесс колебательной релаксации. Однако численные модели, основанные на прямом применении уравнений Редфилда, в случае сложных систем сопряжены с большими вычислительными затратами. В связи с этим возникает необходимость построения моделей, отталкивающихся от решения уравнений Редфилда для простых систем.

В данной работе рассмотрена динамика колебательной релаксации в одномерной гармонической системе, линейно связанной с термостатом. Для учета взаимодействия с термостатом была использована теория Редфилда для редуцированной матрицы плотности (учет взаимодействия системы и окружения во втором порядке теории возмущений, приближение Маркова).

В работе показано, что кроме средней энергии [1] существует ряд наблюдаемых, по которым можно восстановить диагональную компоненту матрицы плотности. средние значения этих наблюдаемых затухают экспоненциально. Времена их релаксации в целое число раз меньше времени релаксации энергии.

$$\tau_n = \frac{\tau}{n}, \quad n = 2, 3 \dots$$

Доказана линейная зависимость соответствующих операторов целым степеням оператора Гамильтона.

Для определения аналитического вида операторов экспоненциально затухающих наблюдаемых введены зависящие от температуры операторы рождения и уничтожения.

$$X_T = \sqrt{1+n(\omega)b} + \sqrt{n(\omega)b^+}$$

$$Y_T = \sqrt{1+n(\omega)b} - \sqrt{n(\omega)b^+}$$

Рассмотрены их свойства.

В заключительной части работы получена рекуррентная формула для операторов экспоненциально затухающих наблюдаемых.

$$D_{j+1} = X_T^+ D_j Y_T + Y_T^+ D_j X_T + j^2 [Y_T, X_T]^2 D_{j-1}$$

Исходя из того, что по средним значениям операторов D_j можно восстановить диагональную часть матрицы плотности, их временные зависимости однозначно характеризуют процесс колебательной релаксации. Мы надеемся распространить это утверждение на многомерные системы и системы нескольких состояний.

[1] Еремин В.В., Глебов И.О. Теор. и мат. физика, 2007, том 153, № 1, с. 130–144

Электропроводность оксидных систем $\text{La}_{10-x}\text{M}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-\delta}$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg}$, $x = (0-1,0)$

Горшков Максим Юрьевич

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: Gorshkov@ihte.uran.ru

Твердые электролиты со структурой апатита $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ имеют высокие электрические характеристики (числа переноса ионов кислорода (ч.п.и.) и электропроводность), сравнимые с YSZ-электролитом и являются перспективными материалами для среднетемпературных (600-800°C) топливных элементов (ТЭ) [1]. Однако состав данных электролитов в настоящее время не оптимизирован.

В данной работе изучено влияние добавок Sr, Ca и Mg на структуру, фазовый состав, электропроводность и ч.п.и. систем $\text{La}_{10-x}\text{M}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-\delta}$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg}$, при $x = (0-1,0)$. Отработана методика получения плотных образцов.

Образцы систем $\text{La}_{10-x}\text{M}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-\delta}$ спекали по керамической технологии при начальной $T_{\text{синт.}}=1300^\circ\text{C}$, 3 ч. и конечной $T_{\text{обж.}}=1400-1450^\circ\text{C}$, 3 ч. Порошки перетирали в агатовой ступке. Для получения плотной керамики в шихту после предварительного синтеза вводили V_2O_5 (до 3 масс.%), который образует жидкую фазу при 820-1100°C и при $T>1100^\circ\text{C}$ испаряется. Содержание V_2O_5 в образцах после спекания по данным исследований на электронном микроскопе не превышало 0,003 масс.%. Плотность спеченных образцов составила 91-93% от теоретической, тогда как плотность образцов без спекающей добавки ~ 75%. Данная методика позволила сдвинуть температуры обжига (~1650-1700°C) в область более низких температур на 200-250°C.

По данным РФА все образцы $\text{La}_{10-x}\text{M}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-\delta}$ однофазны и имеют гексагональную структуру. Установлено, что допирование силикатов лантана Ca, Sr и Mg в малых количествах (до 1%) не влияет на фазовый состав и структуру данных электролитов.

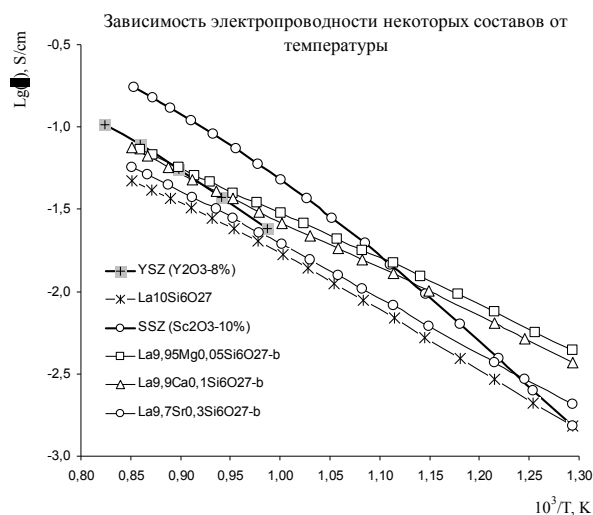
Исследование ч.п.и. в системах $\text{La}_{10-x}\text{M}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-\delta}$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg}$, при $x = (0-1,0)$ показало, что в интервале температур 500-1000°C при $p_{\text{O}_2} = 10^5-10^{-16}$ Па образцы являются чисто ионными проводниками. Зависимость электропроводности образцов от содержания допанта носит экстремальный характер. При увеличении содержания допанта (Ca, Sr, Mg) при $x=0,05-0,3$ электропроводность образцов возрастает, превышая значения электропроводности $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$, затем, при $x=0,4-1,0$ электропроводность систем снижается относительно $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$.

Наиболее электропроводные составы $\text{La}_{10-x}\text{M}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-\delta}$, при $x = (0,05-0,3)$ в зависимости от допанта приведены на рисунке. При $T < 630^\circ\text{C}$ они превышают электропроводность твердого электролита SSZ (10%), а в интервале температур 500-850°C превышают электропроводность YSZ (8%).

Таким образом, силикаты лантана допированные Ca, Sr и Mg, при $x = (0,05-0,3)$ рассматриваются, как перспективные материалы для ТЭ работающих при 600-800°C. Результаты исследований являются новыми, значимыми с точки зрения фундаментальной и прикладной науки и перспективными в рамках решения важной задачи – поиска новых твердых электролитов для ТЭ.

Литература

1. Adachi G., Imanaka N., Tamura S. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2405.



Разработка методики детектирования поверхностно-активных загрязнений для мониторинга природных вод

Гусев Сергей Анатольевич, Лазарева Елена Викторовна, Проценко Павел Валерьевич

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, химический ф-т,
Москва, Россия
sagoose@mail.ru*

К наиболее опасным для окружающей среды загрязнениям безусловно можно отнести синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы, а также нефть и продукты ее переработки. Попадая в водоемы и водотоки, они способны накапливаться в воде и донных отложениях, отрицательно воздействуя на жизнедеятельность гидробионтов. Смачивание поверхностей гидробионтов ПАВами приводит к разрыхлению клеточных оболочек, изменению проницаемости мембран и физико-химических свойств цитоплазмы. При концентрациях ПАВ в районе 5-15 мг/л рыбы теряют слизистый покров, при более высоких концентрациях может наблюдаться кровотечение жабр. Присутствие нефтяных пленок и пенообразующих ПАВ способно влиять на газо- и теплообмен через границу вода-атмосфера, что в свою очередь влияет на изменение климата.

Применяемые в настоящее время методы определения синтетических ПАВ и нефти в водах (титрование, качественные реакции с красителями, экстракция с последующим гравиметрическим, ИК-спектроскопическим, фотометрическим и хроматографическим определением) являются лабораторными методами анализа, в основном требующими длительной пробоподготовки. Это сильно затрудняет своевременное выявление локальных загрязнений и делает невозможным непрерывный мониторинг акваторий.

Целью нашего исследования явился анализ возможности детектирования ПАВ на основе их общего фундаментального свойства – способности снижать поверхностное натяжение воды. Предлагается проводить непрерывное измерение поверхностного натяжения воды методом максимального давления при помощи автономного зонда и по динамике изменения этого параметра обнаруживать поверхностно-активное загрязнение.

Поверхностное натяжение системы ПАВ-вода измерялось на лабораторной установке методом максимального давления при варьировании концентрации ПАВ, количества нефти и времени формирования пузырька.

Показана возможность детектирования ПАВ нефти при концентрации ~5 мг/л. Предложен метод оценки предела обнаружения ПАВ методом максимального давления, базирующийся на величине их поверхностной активности и показано, что предел обнаружения этим методом сопоставим с ПДК поверхностно-активных веществ в природных водах.

Литература

1. Абрамзон А. А. (1979) Поверхностно-активные вещества: Справочник. Л.: Химия.
2. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. (1982) Коллоидная химия. М.: Изд-во Моск. ун-та.
3. Методические указания по санитарной охране водоемов от загрязнения синтетическими ПАВ (утв. минздравом СССР 05.03.1976 N 1407-76)

Электрические характеристики $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.85-x}\text{R}_x\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (R= Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

Данилов Юрий Владимирович

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: daniloff@ihite.uran.ru

В последние годы широкий интерес привлекают материалы на основе галлата лантана, которые являются перспективными для использования в различных электрохимических устройствах при средних температурах 600÷800 °С. Данные материалы обладают высокой кислородионной проводимостью, однако при помощи соответствующих допирующих добавок можно регулировать доли ионной и электронной составляющей электропроводности. Это открывает возможность использования этих материалов в таких ЭХУ как кислородопроницаемые мембраны и датчики состава..

Целью. данной работы являлось исследование фазового состава, электропроводности и чисел переноса материалов на основе галлата лантана допированных переходными металлами подгруппы железа, а именно систему $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.85-x}\text{R}_x\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, где R= Cr, Mn, Fe, Co, Ni; x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5.

Фазовый состав определяли методом РФА, открытую пористость по намоканию в керосине, общую электропроводность определяли четырехзондовым метом на постоянном токе, числа переноса ионов методом ЭДС.

Образцы получали по керамической технологии. Синтез и спекание проводили при температурах 1100 и 1400÷1550 °С, соответственно. Полученная керамика имела плотность от теоретической не менее 95 % по данным РФА, а определение открытой пористости показало, что ее величина близка к нулю.

По результатам РФА установлено, что образцы с добавками Cr, Fe, Ni увеличивают свою неоднородность с ростом содержания добавки, но преобладающей фазой остается перовскит. В системе содержащей добавку Mn также наблюдается рост второй фазы с увеличением содержания добавки и при больших количествах Mn меняется преобладающая фаза с галлата на манганит. Образцы с добавкой Co однофазны, однако в интервале содержания 20÷30 мол. % Co происходит смена структуры от кубического перовскита к гексагональному.

Прежде всего, при использовании добавок на основе элементов группы железа обращает на себя внимание тот факт, что в разрезах с добавками Cr, Mn, Fe, Co, Ni более или менее значительными числами переноса ионов обладает никель при его содержании менее 30%. При большем содержании добавок электропроводность становится практически чисто электронной. Почти во всех образцах числа переноса возрастают с температурой. Это связано с большей энергией активации ионной составляющей проводимости, чем электронной.

Практически для всех разрезов с добавками переходных металлов группы железа в температурном интервале 500-900 °С большая часть составов имеет вид кривых, характерных для поляронного механизма проводимости. В частности об этом говорит уменьшение электропроводности некоторых составов при увеличении температуры. Этому способствует поляронный характер проводимости, присущий высокоэлектропроводным манганитам, кобальтитам и другим соединениям переходных металлов группы железа. В связи с тем, что во всех разрезах определяющей является фаза перовскита, отмеченное повышение электронной проводимости с увеличением содержания добавки можно связать с увеличением в составе фазы перовскита содержания переходного металла.

Лабораторные исследования кинетики растворения гранулированного сульфата алюминия

Денисов Дмитрий Геннадьевич¹

Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново,
Россия

E-mail: Dentorion@rambler.ru

На водоочистительных комплексах для очистки воды от коллоидных примесей широкое распространение нашли алюмосодержащие коагулянты. В последние 10-15 лет на рынке коагулянтов появились гранулированные продукты. Эти продукты, как отмечают производители, обладают высокой скоростью растворения и низкой склонностью к слеживанию при хранении. Для проектирования новых, а также реконструкций существующих водоподготовительных установок с использованием новых коагулянтов необходимо знать фактические характеристики по кинетике растворения этих реагентов. В рекламных материалах производителей реагентов, а также в специализированной технической литературе эти данные отсутствуют.

Целью работы являлось экспериментальное исследование процесса растворения гранулированного сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) при воздействии на процесс таких факторов, как температура раствора, частота вращения лопастей мешалки, размер гранул и массовая доля коагулянта в растворе. Для проведения лабораторных исследований на кафедре ХХТЭ ИГЭУ была собрана экспериментальная установка, состоящая из лабораторной мешалки с пропеллерным винтом, приборов контроля температуры, удельной электропроводности и pH_{25} , а также вспомогательного оборудования, необходимого для подготовки требуемого количества реагентов. В качестве растворителя использованы дистиллят и водопроводная вода. Диапазон изменения температуры раствора определен, исходя из условий коагуляции воды на водоочистительных станциях, и составил от 18 до 35°C. Концентрация раствора варьировалась от 5 до 70 %. Изменение частоты вращения лопастей мешалки производилось в диапазоне от 60 до 1250 об/мин. Размер гранул сульфата алюминия варьировался от 4 до 15 мм.

Основные результаты

1. Получены фактические характеристики кинетики растворения гранулированного сульфата алюминия при изменении температуры раствора, массовой доли коагулянта, скорости вращения лопастей мешалки и размера частиц реагента на технологически обоснованных уровнях воздействия.
2. Экспериментально подтверждено, что растворение $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ является экзотермической реакцией.
3. Показана возможность использования кондуктометрического метода для определения массовой доли реагента в растворе и неудовлетворительная эффективность потенциометрического метода, основанного на измерении pH_{25} (особенно в условиях слабонасыщенных растворов).
4. Эмпирически определен коэффициент α , характеризующий температурную подвижность ионов в уравнении Кольрауша ($\chi = \chi_{25} \cdot [1 + \alpha \cdot t + \beta \cdot t^2 \dots]$).
5. Показана возможность применения результатов лабораторных исследований в промышленных условиях.

¹ Автор выражает благодарность доценту, к.т.н. Виноградову В.Н. и профессору, д.т.н. Ларину Б.М. за помощь в проведении работы.

Водорастворимые сульфированные полианилины – новый класс стабилизаторов наночастиц серебра*Джурик П.С., Крутяков Ю.А.**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: yurii@petrol.chem.msu.ru*

Потребность миниатюризации и совершенствования технологических процессов на протяжении последних двадцати лет привела к значительному увеличению числа исследовательских работ, посвященных получению и свойствам серебряных наночастиц (НЧ). Первоочередной задачей является усовершенствование синтетических методов, направленных на получение и эффективную стабилизацию дисперсий НЧ серебра с узким распределением по размерам в широком интервале рН. Вместе с тем существует большое количество работ, направленных на создание металл-полимерных композитов с использованием НЧ серебра и полианилина. Важным является то обстоятельство, что для достижения существенного увеличения электропроводности стабилизирующий НЧ слой модификатора должен проводить электрический ток, а в идеале иметь структуру, схожую со структурой проводящего полимера. В представленной работе описывается методика получения устойчивых дисперсий гидрофильных НЧ серебра, стабилизированных водорастворимым сульфированным полианилином, имеющих хорошие перспективы для создания металл-полимерных композитов. При этом, для возможности создания композитов проводящего полимера и НЧ серебра необходимо, чтобы НЧ были устойчивы к агрегации в сильноокислых средах (рН 1-2).

Методика синтеза заключалась в медленном добавлении при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона раствора AgNO_3 к водному раствору сульфированного лейкоэмеральдина (полностью восстановленного полианилина), содержащего избыток восстановителя. Суммарное содержание металла в реакционной смеси варьировали в диапазоне 10^{-3} – 10^{-2} моль/л. Модифицированный полианилин получали двумя способами: 1) сульфированием полианилина с помощью HSO_3Cl (полианилин 1); 2) полимеризацией 2-метоксианилин-5-сульфокислоты (полианилин 2). В основном в качестве стабилизатора НЧ использовали полианилин 1.

Наилучшие результаты были достигнуты при концентрации 10^{-3} моль/л (по металлу) при использовании полианилина 1 в качестве стабилизатора наночастиц. Анализ спектров поглощения в видимой области растворов НЧ и данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что полученные НЧ имеют узкое и воспроизводимое распределение по размерам (4 ± 1 нм). Увеличение концентрации серебра приводит к укрупнению наночастиц и уширению распределения по размерам. Для систем с общим содержанием металла $2,5 \cdot 10^{-3}$, $7,5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} моль/л размеры НЧ составили $5,5 \pm 2,5$ нм, $6,5 \pm 3$ нм, 7 ± 3 нм соответственно.

Кроме того, с помощью временного мониторинга спектров поглощения в видимой области растворов НЧ серебра, а также их электронных микрофотографий установлено, что полученные НЧ обладают высокой стабильностью и не подвержены заметной агрегации в течение нескольких месяцев даже в сильноокислой среде (рН 1).

При использовании в качестве стабилизатора полианилина 2 в системе с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-3}$ (по металлу) были получены наночастицы с размерами $4,5 \pm 1,5$ нм, в то время как полученные в идентичных условиях НЧ, стабилизированные полианилином 1, имели размеры $5,5 \pm 2,5$ нм.

Таким образом, в данной работе удалось получить гидрофильные агрегативно устойчивые НЧ серебра, стабилизированные водорастворимым электропроводящим полимером.

Поиск оптимальных путей фотосинтеза ультрахолодных полярных двухатомных молекул**Дроздова Анастасия Николаевна***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: asya@laser.chem.msu.ru*

Синтез ультрахолодных молекул (с температурой ~ 1 нК) методом лазерно-индуцированной фотоассоциации холодных атомов является наиболее приоритетным направлением современной молекулярной физики и физической химии, что связано с перспективой их использования в качестве носителей информации для квантовых компьютеров. Причина особого внимания к проблеме получения устойчивого ансамбля именно полярных молекул связана с возможностью управления им при помощи внешнего электрического поля. Очевидно, что поиск оптимальных путей синтеза таких молекул и оценка выходов реакции возможен только с привлечением прецизионный спектральных экспериментальных данных и неадиабатических квантово-механических расчетов очень высокого уровня.

Основная проблема фотоассоциативного метода синтеза ультрахолодных молекул связана с эффективной конверсией неустойчивых электронно-возбужденных молекул в основное электронно-колебательно-вращательное состояние. Один из возможных способов решения данной проблемы основан на стимулированном оптическом переходе из основного триплетного $a^3\Sigma^+$ состояния в основное синглетное $X^1\Sigma^+$ состояние через промежуточный уровень сильносмещенного синглет-триплетного $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса.

Необходимые для оптимизации $a^3\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ оптического цикла энергетические и радиационные свойства $A \sim b$ комплекса были рассчитаны в рамках строгой неадиабатической модели. Взаимодействие между $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_{0,1,2}$ состояниями учитывалось методом связанных колебательных каналов на основании неэмпирических Борн-Оппенгеймеровских потенциальных кривых взаимодействующих состояний, электронных матричных элементов спин-орбитального взаимодействия, а также матричных элементов спин-вращательного взаимодействия.

В качестве исходной экспериментальной информации были взяты около 2000 значений термов $A \sim b$ комплекса (с абсолютной точностью ~ 0.003 см $^{-1}$) в диапазоне $0 \leq v \leq 40$, $13 \leq J \leq 151$, которые были получены при обработке спектров лазерно-индуцированной флуоресценции, снятых при помощи Фурье-спектрометра высокого разрешения.

Нелинейным методом наименьших квадратов были определены параметры потенциальных кривых и функции спин-орбитального взаимодействия $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi$ состояний, которые воспроизводят экспериментальные термы с точностью порядка 0.01 см $^{-1}$. На основании полученных неадиабатических колебательных волновых функций и *ab initio* функции электронного момента перехода были рассчитаны относительные распределения интенсивностей $A \sim b \rightarrow X$ спектров, которые хорошо согласуются с экспериментальными измерениями, что подтверждает адекватность выбранной неадиабатической модели описания $A \sim b$ комплекса.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (06-03-32330).

Литература

1. O. Docenko *et al.*, *Phys. Rev. A* **75**, 042503 (2007).

Накопление пероксонитрита при фотолизе кристаллических нитратов щелочноземельных металлов

Дягилева Елена Павловна¹

Кемеровский государственный университет
650043 г. Кемерово, ул. Красная 6

В настоящее время проявляется большой интерес к химии пероксонитрита (ONO_2^-), поскольку он может образовываться в результате химических, биохимических реакций и при высокоэнергетических воздействиях на нитраты [1, 2]. Основными продуктами фотолиза нитратов являются пероксонитрит, нитрит-ион и кислород. Для определения пероксонитрита ранее использовалась методика потенциометрического титрования раствором перманганата калия при $\text{pH} \geq 13$. Высокое значение pH среды ограничивает ее применение нитратами щелочных металлов.

Исследования химического поведения пероксонитрита в водных растворах, выполненные рядом авторов, показывают, что изомеризация пероксонитрита в нитрат и разложение его до нитрита и кислорода зависят от pH , наличия CO_2 и примесей ионов d -металлов [1, 3]. Поэтому важной задачей является корректное определение продуктов фотолиза, поскольку на основании полученных данных строятся механизмы фотолиза кристаллических нитратов.

Ранее нами было установлено влияния условий растворения (pH и времени) фотолизированных образцов нитратов щелочных металлов на результаты анализа пероксонитрита с применением методики его фотометрического определения по стехиометрически выделяемому I_3^- при 355 нм в буферированном растворе (pH 6-7), в условиях избытка иодида. Условия данной методики обеспечивают высокую скорость связывания пероксонитрита ($k = 1.4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$), опережающую его изомеризацию в нитрат и разложение до нитрита.

В данной работе для ряда нитратов щелочноземельных металлов ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) изучена кинетика накопления пероксонитрита с использованием этой методики.

Показано, что накопление пероксонитрита при фотолизе нитратов щелочноземельных металлов нелинейно. Определены начальные квантовые выходы для пероксонитрита. Сделано предположение, что нелинейное накопление пероксонитрита объясняется отжигом образующегося пероксонитрита либо низкоэнергетическими возбужденными состояниями нитрат-ионов с образованием нитрат-ионов, что также характерно для нитратов щелочных металлов [2], либо взаимодействием пероксонитрита с атомарным кислородом с образованием нитрит-ионов и молекулярного кислорода.

Для установления механизма фотолиза кристаллических нитратов необходимо проведение дополнительных исследований, связанных с определением продуктов фотолиза непосредственно в твердой фазе, а в случае кристаллогидратов необходим учет влияния кристаллизационной воды на поведение пероксонитрита при фотолизе.

1. Logager, T., Sehested, K. (1993) Formation and Decay of Peroxynitrous Acid: A Pulse Radiolysis Study // J. Phys. Chem., V. 97, p. 6664-6669.

2. Невоструев, В.А., Миклин, М.Б. (1987) Фотолиз и радиолиз кристаллических нитратов щелочных металлов // ХВЭ. Т. 21(№2), с. 154-158.

3. Squadrito, G.L., Pryor, W.A. (1998) Oxidative Chemistry of Nitric Oxide: The Roles of Superoxide, Peroxynitrite, and Carbon Dioxide // Free Radical Biology & Medicine, V. 25(№ 4/5), p. 392-403.

¹Автор выражает признательность к.х.н. Миклину М.Б. и к.х.н. Шрайбман Г.Н. за помощь в обсуждении результатов.

**Глубина нанесения нанокристаллитов пироуглерода в поры
ультрафильтрационных мембран и её влияние на их производительность**
***Евтюгина Галина Николаевна, Солдатов Анатолий Павлович, Сырцова Дарья
Александровна, Паренаго Олег Павлович***

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
E-mail: evt@ips.ac.ru*

Главными технологическими характеристиками мембран и мембранных модулей для процессов разделения жидких и газообразных смесей являются их производительность и селективность. Как было показано ранее [1-4], модификация пористой структуры мембран нанокристаллитами пироуглерода (НКП), формируемыми на их поровой поверхности, позволяет улучшить эти показатели. В данной работе проведено исследование глубины нанесения НКП в поры мембран и влияние этого фактора на их производительность.

Нами использовались ультрафильтрационные неорганические мембраны «TRUMEM» с $D_{\text{пор}} = 50$ нм. Нанесение НКП проводили при 800°C , используя в качестве пиролизующего газа метан, давление которого в реакторе варьировали от 4,9 до 100 кПа. Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) исследовали глубину нанесения НКП на поровую поверхность мембран в зависимости от давления метана. Показано, что в отличие от давления 4,9 кПа, при котором осаждение НКП происходило на всю глубину пор, равную толщине селективного слоя (20 мкм), повышение давления метана до 40,0 кПа приводит к ее уменьшению до 5,0 мкм, а соотношение λ/D снижается с 94 до 11, соответственно. При дальнейшем увеличении давления до 100,0 кПа глубина осаждения НКП становится равной $\sim 1,5$ мкм ($\lambda/D = 5$). Найдено, что изменение глубины осаждения НКП и соотношения λ/D от давления имеют аналогичный характер и могут быть описаны экспоненциальной зависимостью. Установлено, что при нанесении НКП в поры мембран на глубину $\sim 1,5$ нм (100 кПа) получены мембраны с размером пор 8 – 17 нм, производительность которых, например, по этанолу составляет 50 – 75% от исходных, при этом диаметр пор уменьшается в 3 – 6 раз.

Следует отметить, что на сегодняшний день проблема повышения производительности мембран наиболее востребованное и перспективное направление в области мембранных технологий, поэтому данная работа характеризуется новизной и значимостью.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-08-33350).

Литература

1. Солдатов А.П., Школьников Е.И., Рогайлин М.И., Родионова И.А., Паренаго О.П., Волков В.В. // Пат. РФ, № 2179064, 2002
2. Солдатов А.П., Родионова И.А., Школьников Е.И., Паренаго О.П., Волков В.В. // ЖФХ, 2004, Т. 78, № 9, С. 1659-1664.
3. Солдатов А.П., Родионова И.А., Паренаго О.П. // ЖФХ, 2006, Т. 80, № 3, С. 500-506.
4. Солдатов А.П., Березкин В.В., Гонтарь И.В., Евтюгина Г.Н., Паренаго О.П. // ЖФХ, 2008, Т. 82, № 6, С. 1-7.

Математическое моделирование процесса электрохимического интеркалирования графита в разбавленной азотной кислоте

Емельянов К.Б., Зеленко В.Л., Хейфец Л.И., Авдеев В.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: k.emelyanov@mail.ru

Среди известных методов интеркалирования графита электрохимический метод наиболее перспективен с точки зрения получения высококачественных низкоплотных углеродных материалов. Неравномерность интеркалирования графита существенно снижает качество получаемого материала. В связи с этим актуальным является теоретический анализ процессов протекающих в суспензии графита.

При электрохимическом интеркалировании неравномерность обусловлена особенностями распределения межфазного тока по высоте слоя графитовой суспензии. В настоящей работе предложена математическая модель, включающая записанные в дифференциальной форме законы Ома и Кирхгофа. При этом перенапряжение обусловлено концентрационной неравновесностью, отражающей особенности процесса, протекающего в разбавленной азотной кислоте. Рассмотрены потенциостатический и гальваностатический режимы проведения процесса. Численный и аналитический анализы показали:

1. В случае эквипотенциальности графитового анода интеркалирование сосредоточено в прикатодной области (рис.1, кривая *a*).

2. С ростом омического сопротивления фазы графита наряду с прикатодной областью появляется зона интеркалирования в области анодного токоподвода, и таким образом снижается неравномерность интеркалирования (рис.1, кривые *б* и *в*).

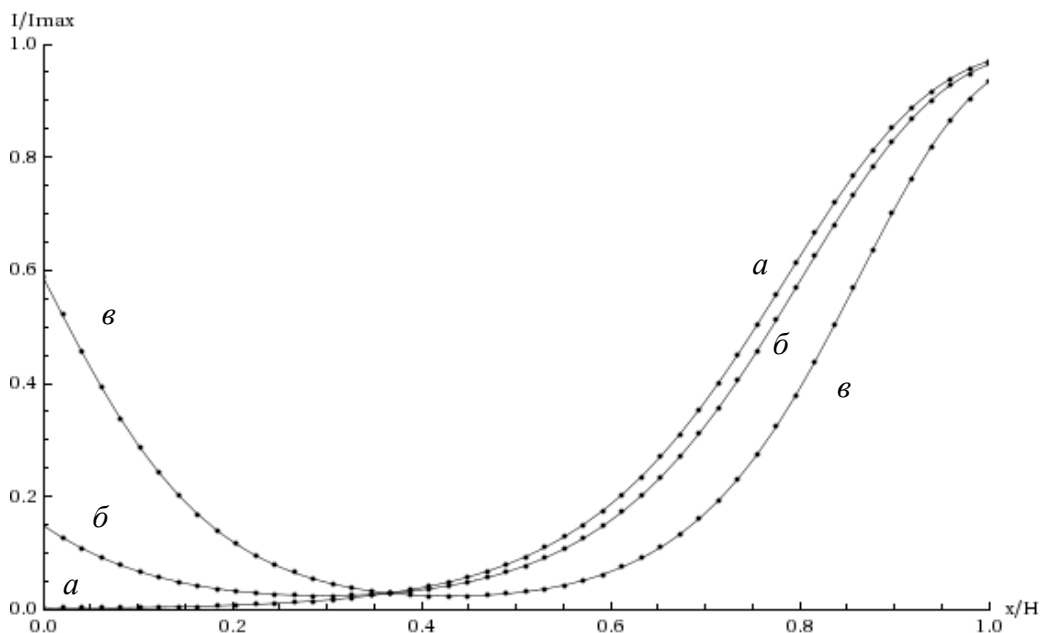


Рис.1. Распределение межфазного тока по высоте электрохимического реактора в случае эквипотенциального графитового анода (кривая *a*), и для проводимости фазы графита в 14 раз (кривая *б*) и 2 раза (кривая *в*) большей проводимости фазы электролита.

Исследована возможность снижения неравномерности интеркалирования путём дискретной организации электрохимического процесса с промежуточным перемешиванием графитовой суспензии.

Определение параметров наноматериалов методом ДСК*Ефремова Мария Михайловна**Факультет Наук о Материалах**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: efremova_masha@mail.ru*

Ранее при исследовании водной пасты первичного наноалмаза нами был обнаружен следующий интересный эффект: при её нагревании от -80 до 25°C на кривой ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) наблюдаются два эндотермических эффекта при температурах около -7°C и 0°C , соответствующие плавлению нанофазы и объёмной фазы воды. Была разработана методика, позволяющая из экспериментальных данных рассчитывать такие параметры нанофазы, как её характерный размер, энтальпию плавления и количество на единицу массы наноалмаза. Оказалось, что эти величины являются постоянными в независимости от способа приготовления пасты. В настоящей работе были поставлены задачи исследовать пасты первичного наноалмаза с неводными растворителями и доказать образование нанофазы воды в изучаемой системе другими методами. Общей целью работы является построение термодинамической модели паст «наноалмаз – растворитель».

Для приготовления паст наноалмаза использовались следующие органические жидкости: бензол, хлорбензол, гептан, тетрахлорметан и циклогексан. Во всех случаях на ДСК кривых наблюдалось плавление нанофазы и объёмной фазы жидкости. Кроме того, в случае CCl_4 и C_6H_{12} наблюдался фазовый переход нанофазы из одной твёрдой модификации в другую, характерный для объёмной фазы. Рассчитанные характеристики показали, что размер нанофазы и её объём есть величины постоянные и не зависят от типа жидкости. Неизменность её количества также подтверждается из предварительных экспериментов по адсорбции бензола, дихлорметана, тетрахлорметана и циклогексана. Таким образом, можно утверждать, что определяемые параметры являются характеристиками самого наноалмаза.

Образование нанофазы в водной пасте первичного наноалмаза было подтверждено методом изотермической сушки (десорбции воды) и в ходе изопиестического эксперимента. Показано, что параметры нанофазы, полученные при прямом контакте с жидкой водой и при контакте с водой через газовую фазу одинаковы. Можно говорить об установлении равновесия между объёмной фазой воды и адсорбированной водой во всех экспериментах. Характерный размер нанофазы с учетом ошибок методов можно считать одинаковым.

Результаты, полученные на образцах наноалмаза, показывают, что адсорбционные методы и предложенная нами методика ДСК позволяют определять схожие характеристики наноматериалов. Экспериментальным подтверждением стало сопоставление результатов ДСК и данных по капиллярной конденсации азота для различных образцов мезопористых алюмосиликатов. Размеры пор, определяемые двумя методами, являются близкими величинами. В то время как величины общего объёма пор в случае, когда их радиус меньше 3 нм, сильно расходятся между собой. Вероятно, вода не может полностью заполнять поры столь малого размера, и методику можно применять в случае пор радиусом $4-50$ нм. С другой стороны, результаты ДСК позволяют определить понижение энтальпии плавления воды и рассчитать толщину неплавящегося слоя.

В дальнейшем планируется, исходя из имеющихся экспериментальных данных, построить термодинамическую модель паст углеродных наноматериалов и усовершенствовать методику на основе ДСК при определении свойств наноматериалов.

Аддукты диметилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди с пиперидином: получение, ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) и РСА¹**Заева Анна Сергеевна²**

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия

E-mail: anzaeva@rambler.ru

В дитиокарбаматных комплексах атомы металлов частично координационно ненасыщены и проявляют способность к обратимому присоединению молекул N-, O-, S-, P-донорных оснований. Разнолигандные комплексы, включающие дитиокарбаматные лиганды (Dtc) и молекулы N-донорных оснований (называемые аддуктами), представляют практический интерес как прекурсоры пленочных сульфидов металлов – материалов для электронной промышленности. Было показано, что кристаллические аддукты дитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с пиридином (Ivanov A.V., et al., 1999) и морфолином (Ivanov A.V., et al., 2001) склонны к проявлению конформационной изомерии.

В продолжение этих работ были получены новые аддукты диметилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с пиперидином – циклическим N-донорным основанием неплоскостного строения. Исследован их состав, строение и спектральные свойства методами ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) и РСА.

Методом ЭПР установлено, что изотопно-замещенные аддукты меди состава $[\text{}^{63}\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ могут существовать в двух изомерных формах (*a* и *b*), для каждой из которых характерен индивидуальный спектр ЭПР. В спектрах отмечается трехосная анизотропия *g*- и A^{Cu} -тензоров, присутствие квартетов разрешенной СТС от ядер ^{63}Cu ($I = 3/2$) во всех трех ориентациях, а также высокоинтенсивных пиков дополнительного поглощения в высокопольной области, что свидетельствует о выраженной ромбичности симметрии ближайшего окружения меди(II). Исследование двух форм аддукта цинка $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ методом MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) позволило установить, что наиболее существенные различия отмечаются в области Dtc групп.

Молекулярная структура одной из изомерных форм $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (*b*) была разрешена по данным РСА. Структура характеризуется слоистым строением. Слои ориентированы параллельно плоскости *ab* и объединяются межмолекулярными контактами, которые находятся в пределах ван-дер-Ваальсова взаимодействия (3.59 Å). Полиэдр цинка имеет тетрагонально-пирамидальное (ТП) строение с вершинным расположением атома азота и четырьмя атомами серы в основании ТП. Поскольку внутрилигандное расстояние S...S (2.939 и 2.944 Å) заметно меньше, чем межлигандное (3.669 и 3.766 Å), атомы серы в основании ТП образуют прямоугольник. Кроме того, основание ТП испытывает некоторое ромбическое искажение: суммы длин двух диагонально ориентированных связей Zn–S составляют 4.889 и 5.022 Å. Рассчитанный вклад ТП составляющей равен 96%, что соответствует практически неискаженному ТП полиэдру цинка.

Литература

1. Ivanov A.V., Mitrofanova V.I., Kritikos M., Antzutkin O.N. (1999) Rotation isomers of bis(diethyldithiocarbamate)zinc(II) adduct with pyridine, $\text{Zn}(\text{EDtc})_2\text{Py}$: ESR, ^{13}C and ^{15}N CP/MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction studies // Polyhedron, V. 18, № 15, p. 2069-2078.
2. Ivanov A.V., Kritikos M., Antzutkin O.N., Forsling W. (2001) The structural reorganisation of bis(diethyldithiocarbamate)morpholine-zinc(II) and -copper(II) in the course of solid-state salvation with morpholine and benzene molecules studied by ESR, solid-state ^{13}C and ^{15}N CP/MAS NMR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction // Inorganica Chimica Acta, V. 321, № 1-2, p. 63-74.

¹ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта президиума ДВО РАН (проект 06-III-B-04-099 по фундаментальным и прикладным исследованиям молодых ученых, 2006-2008 г.).

² Автор выражает признательность д.х.н., профессору Иванову А.В. за помощь в подготовке материалов.

Термодинамические параметры специфического взаимодействия протоноакцепторов с алифатическими спиртами.¹**Зайцева Ксения Валерьевна, Варфоломеев Михаил Алексеевич***Химический Институт им. А.М.Бутлерова, Казанский государственный университет
E-mail: zakvl@yandex.ru*

Водородные связи являются одним из наиболее важных типов межмолекулярных взаимодействий. Они способны существенно влиять на структуру и свойства многих систем в конденсированном состоянии. В связи с этим оценка термодинамических параметров образования водородных связей и анализ их с точки зрения структуры и свойств взаимодействующих молекул является актуальной задачей.

В настоящей работе нами исследованы специфические взаимодействия ряда протоноакцепторов с алифатическими спиртами (метанол, этанол, октанол-1) методом парофазного газохроматографического анализа равновесного пара вещества над раствором. Алифатические спирты относятся к растворителям, ассоциированным за счет водородных связей. Они представляют собой смесь ассоциатов различного состава и строения, между которыми существует равновесие. Поскольку водородные связи в цепочках спирта влияют друг на друга, их прочность значительно увеличивается по сравнению с комплексами состава 1:1 (линейный димер). Нами определены энергии Гиббса сольватации некоторых оснований в спиртах, на основе экспериментально полученных и литературных значений коэффициентов активности при предельном разбавлении. Для расчета энергий Гиббса специфического взаимодействия мы использовали уравнение, предложенное в работе [1]. Полученные величины энергий Гиббса оказались положительными в случае оснований, обладающих более слабыми протоноакцепторными свойствами, нежели молекулы спиртов. Для более сильных оснований (амины, амиды и т.д.) полученные энергии, хотя и были отрицательными, но оказались очень малыми по величине. Полученные данные объяснены с позиции реорганизации растворителя. В работе проведено газохроматографическое исследование растворов спиртов в основаниях. На основе экспериментально полученных значений коэффициентов активности метанола и этанола в основаниях определены энергии Гиббса сольватации и специфического взаимодействия спиртов с основаниями. В данном случае во всех системах были получены отрицательные значения энергий Гиббса, соответствующие образованию комплексов состава 1:1, которые значительно превышают по величине энергии Гиббса специфического взаимодействия протоноакцепторов со спиртами. Это подтверждает наличие процесса реорганизации ассоциированного растворителя. В работе проведен расчет энтропий специфического взаимодействия спиртов с протоноакцепторами и, наоборот, протоноакцепторов со спиртами. Впервые показано, что энтропия специфического взаимодействия протоноакцепторов с алифатическими спиртами имеет положительную величину, что связано, по-видимому, с разрывом сетки водородных связей в ассоциированном растворителе. Проанализирована связь между энтальпиями и энтропиями специфического взаимодействия. Впервые обнаружено, что в случае растворов протоноакцепторов в алифатических спиртах для используемого набора веществ отсутствует компенсационная зависимость. Этот факт объясняется наличием неаддитивного влияния кооперативного эффекта на энтальпию и энтропию специфического взаимодействия.

Литература

1. Solomonov B.N., Sedov I.A. (2008) The hydrophobic effect Gibbs energy // Journal of Molecular Liquids, V. 139, p.89-97.

¹ Тезисы доклада основаны на исследованиях, проводимых при поддержке грантов РФФИ № 06-03-32734 и BRHE № Y5-C-07-12

Природа центров обрыва цепи при взрывном разложении азида серебра¹**Звекон А.А., Ананьева М.В., Каленский А.В.²**

*Кемеровский государственный университет, Химический Факультет,
г. Кемерово, Россия
kriger@kemsu.ru*

В ряде экспериментальных и теоретических работ было показано, что взрывное разложение азидов тяжелых металлов при импульсном иницировании вызвано развитием твердофазной цепной реакции. Однако природа основных стадий цепной реакции остается дискуссионной. Настоящая работа посвящена определению природы стадии рекомбинации носителей цепи. С этой целью экспериментально исследовано влияния предварительной засветки на критическую плотность энергии иницирования взрывного разложения монокристаллов азида серебра (АС).

Для иницирования взрыва кристалла использовался лазер с длиной волны 1060 нм и длительностью в импульсе на полувысоте – 30 нс, излучение которого фокусировалось на образец в виде пучка диаметром 600 мкм с равномерным распределением интенсивности. Для определения пороговой плотности энергии иницирования строилась вероятностная кривая взрыва АС. В качестве критической плотности энергии иницирования принималась плотность энергии иницирующего импульса, при которой вероятность перехода реакции во взрыв составляла 0.5. Для сравнения порог иницирования при тех же параметрах импульса измерялся и для необлученных кристаллов.

Порог иницирования для незасвеченных кристаллов составляет – 26 ± 2 мДж/см². Предварительное воздействие светом с длиной волны 380 нм и интенсивностью $5 \cdot 10^{13}$ см⁻²с⁻¹ не изменяет ни величину пороговой плотности энергии иницирования взрывного разложения, ни вид вероятностной кривой. Предварительная засветка интенсивностью $1 \cdot 10^{14}$ и $2 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹ повышает пороговую плотность энергии иницирования взрывного разложения до 46 ± 7 мДж/см² и 62 ± 11 мДж/см² (более чем в 2 раза) соответственно. При малых длительностях предварительного воздействия (менее 20 мин) H_c возрастает, далее (20 и более мин.) достигает насыщения и не увеличивается.

Исследовано влияние предварительной засветки с длиной волны 550 нм интенсивностью - $1 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹, в течении 20 мин. В кристаллах, облученных вначале светом с длиной волны 380 нм, а потом 550 нм происходит восстановление критической плотности энергии, характерной для необлученных кристаллов.

Согласно [1] коротковолновая засветка (380 нм) приводит к росту, а длинноволновая (550 нм) к уменьшению концентрации центров рекомбинации электрон-дырочных пар – нанокластеров серебра (Ag_n , $n=2 \div 4$). Наблюдаемая корреляция концентрации центров рекомбинации электрон-дырочных пар и порога иницирования, определяемого скоростью обрыва цепи, является доказательством тождественности центров обрыва цепи при взрывном разложении АС и центров рекомбинации электрон-дырочных пар. Проведенное исследование открывает принципиальную возможность направленно регулировать чувствительность АС к внешним воздействиям различной природы предварительным освещением образца.

Литература

1. Кригер В. Г., Каленский А. В., Диамант Г. М., Захаров Ю. А. (2004) Кинетические закономерности фотопроводимости азида серебра в режиме освещения с темновой паузой // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. № 1. С. 169 - 172.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 07-03-01099).

² Авторы выражают признательность профессору, д.ф-м.н. Кригеру В.Г. за помощь в подготовке тезисов.

Фотохимические свойства анионных хлоридных комплексов меди(II)**Зубанова Екатерина Михайловна¹***Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: kate_zub@mail.ru*

Окислительно-восстановительные реакции хлоридных комплексов меди(II), приводящие к генерации и гибели органических радикалов, являются ключевыми в каталитических радикально-цепных процессах с участием галагеноуглеводородов. Определение состава и строения интермедиатов является важнейшим этапом изучения окислительно-восстановительных процессов. Однако условия проведения каталитических реакций, главным образом высокая температура (363-448 К) не позволяют надежно зафиксировать и изучить лабильные интермедиаты.

Было обнаружено, что фотолиз хлорокупратов в области длин волн, соответствующих переносу заряда $Cl \rightarrow Cu$, приводит к восстановлению меди(II) до меди(I). В связи с этим фотолиз хлоридных комплексов меди(II) в матрице замороженного при низких температурах растворителя позволяет генерировать и стабилизировать высокоактивные промежуточные частицы.

В данной работе методами ЭПР и электронной спектроскопии были установлены основные закономерности фотоиндуцированных превращений монохлорокупратов тетрагексиламмония $((C_6H_{13})_4N^+)_2CuCl_4^{2-}$ в слабополярной среде - толуол-хлороформ в отношении 2:1 при 77 К. Также были рассмотрены растворы хлорокомплексов меди(II) в сильнополярной среде - водном хлориде лития (43-44%). Фотолиз проводили светом с длиной волны 405 нм, что близко к максимуму полосы переноса заряда $Cl \rightarrow Cu$ (410 нм).

В результате фотолиза в слабополярной среде образуются хлоридные комплексы меди(I) и алкильные радикалы, полученные путем отрыва атома водорода от органических фрагментов катиона четвертичного аммония. Общее содержание парамагнитных центров уменьшается. Высокая жесткость матрицы не позволяет объемным радикалам диффундировать к ионам меди(I) для образования комплексов типа Cu(II)-органических соединений, как это происходит в замороженных хлорбензоле и 2-хлорбутане. В случае сильнополярного растворителя – водного LiCl, образуются хлорокомплексы меди(II) различного состава, которые оказались не подвержены фотолизу.

Рассмотрены механизмы фотовосстановления тетрахлорокупратов четвертичного аммония и возможные причины гибели парамагнитных частиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-03-032331а).

¹Автор выражает признательность к.х.н. Голубевой Е.Н., к.х.н. Лобанову А.В. за помощь в работе

Определение коэффициента диффузии лития в LiFePO_4 -электроде методом импульсной хронопотенциометрии

Иванищева И.А.¹, Чуриков А.В.¹, Иванищев А.В.¹, Хасанова Н.Р.², Антипов Е.В.²

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, химический факультет, Саратов, Россия

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

E-mail: Ivanischevav@info.sgu.ru

Важнейшей характеристикой, определяющей работоспособность интеркаляционного электрода, является твердофазный коэффициент диффузии электроактивных частиц. Используемые в настоящее время методы определения D применимы, строго говоря, для однородной среды с непрерывно меняющейся концентрацией подвижных частиц. Реальные же электродные материалы представляют собой, как правило, сложные гетерогенные системы, в которых процессы внедрения/экстракции сопровождаются межфазовыми переходами. К ним диффузионная теория применима лишь в ограниченных областях монофазного состояния. Однако существуют соединения, которым монофазное состояние практически несвойственно, в частности, объект нашего исследования – LiFePO_4 . Целью настоящей работы являлось определение коэффициента диффузии лития с использованием метода импульсной хронопотенциометрии в варианте прерывистого титрования. В соответствии с подходящей математической моделью твердофазной диффузии (процесс протекает в тонком ограниченном поверхностном слое сферических частиц активного вещества), транзиенты потенциала описываются следующим уравнением [1]:

$$E = \frac{dE}{dc} \left\{ \frac{j}{FDh} \left[1 + hL - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2hL(\alpha_n^2 + (hL)^2)}{\alpha_n^2(hL + (hL)^2 + \alpha_n^2)} \exp\left(-\frac{\alpha_n^2 Dt}{L^2}\right) \right] \right\} + E_0, \quad \text{где } \alpha_n - \text{положительные корни уравнения } \alpha \operatorname{tg} \alpha = hL.$$

Активное вещество синтезировали отжигом стехиометрической смеси $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и Li_2CO_3 при 600°C в течение 12 часов в токе аргона с последующим измельчением в шаровой мельнице. Средний размер частиц составил около 1 мкм. Композитные электроды состояли из смеси LiFePO_4 : ацетиленовая сажа : ПВДФ в соотношении 75:20:5 (5.5 мг LiFePO_4 в каждом электроде). Измерения проводили в стеклянных ячейках с литиевым электродом сравнения и вспомогательным электродом, заполненных электролитом 1 М LiPF_6 – этиленкарбонат – диметилкарбонат – диэтилкарбонат (1:1:1). Ток импульс 50 мкА пропускали в течение 100 с, бестоковая релаксация продолжалась 500 с.

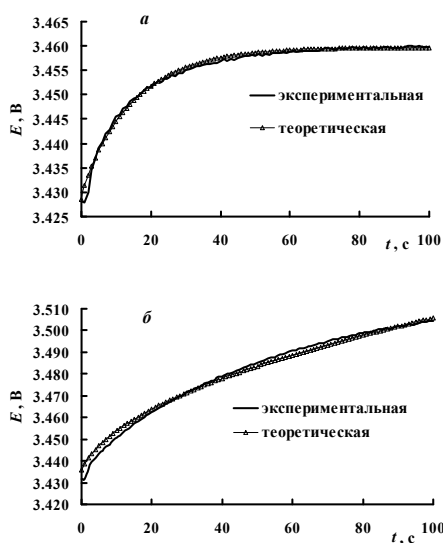


Рис.1 Транзиенты потенциала при наложении импульса тока 50 мкА.

электродом, заполненных электролитом 1 М LiPF_6 – этиленкарбонат – диметилкарбонат – диэтилкарбонат (1:1:1). Ток импульс 50 мкА пропускали в течение 100 с, бестоковая релаксация продолжалась 500 с.

На рис. 1 представлены две основные формы транзиентов потенциала, зарегистрированных в области фазового перехода (а) и области существования метастабильных твердых растворов с преимущественно однофазным состоянием (б). В обоих случаях имеет место хорошее соответствие теории и эксперимента. Коэффициент диффузии лития составил $\sim 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$, что хорошо согласуется с данными циклической вольтамперометрии на том же LiFePO_4 -электроде.

Литература

1. Чуриков А.В., Волгин М.А., Придатко К.И., Иванищев А.В., Гридина Н.А., Львов А.Л. (2003) Электрохимическая интеркаляция лития в углерод: исследование релаксационными методами // Электрохимия. Т.39, №5, с.591 – 602.

Теоретическое и экспериментальное исследование структуры и энергетики молекул LnBr_3 , NaLnBr_4 и ионов LnBr_4^- ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Lu}$)¹

Иванов Дмитрий Александрович²

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
e-mail: ivanovda85@mail.ru*

В последнее время повышенный интерес к лантаноидам и их соединениям связан со все более расширяющимися областями их практического использования в современных технологиях. В частности, бинарные системы на основе галогенидов щелочных металлов и тригалогенидов лантаноидов широко используются в производстве новых высокоэффективных энергосберегающих источников света – металл-галогенных ламп. Системы NaBr-LnBr_3 является в этом отношении наиболее перспективными.

Проведено комплексное масс-спектрометрическое и квантово-химическое исследование термодинамических свойств молекул и ионов, присутствующих в насыщенном паре над бромидами лантана, лютеция и бинарными системами NaBr-LnBr_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Lu}$).

Экспериментальная часть исследования проведена на магнитном секторном масс-спектрометре МИ1201, переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований. Принципиальной особенностью использованной установки является наличие комбинированного источника ионов, который позволяет изучать не только нейтральные, но и заряженные (как положительные, так и отрицательные) компоненты пара.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием теории функционала электронной плотности в варианте B3LYP (DFT/B3LYP) по программе PC GAMESS. Основные электронные оболочки атомов La, Lu и Br описаны с помощью эффективных остовных псевдопотенциалов (ECP). Непосредственно учитываемые в расчете электроны были описаны корреляционно согласованными валентно-трехэкспонентными базисами: cc-pVTZ – Na и pVTZ – La, Lu и Br. Базисы на атомах La, Lu и Br были дополнены поляризационными функциями f -типа и одноэкспонентными наборами диффузных s -, p -, d -и f -функций, соответственно. Параметры псевдопотенциалов и базисов были взяты из базы данных. Теоретически рассчитаны геометрические параметры, энергетические характеристики и колебательные спектры всех зарегистрированных в газовой фазе молекул и ионов.

Теоретически и экспериментально определены энтальпии ионно-молекулярных реакций:



По результатам проведенных исследований предложен новый метод определения энтальпий образования отрицательных ионов, основанный на изучении ионной сублимации монокристаллов в условиях свободного испарения. Рекомендовано использование иона LaBr_4^- в качестве стандарта для определения термодинамических параметров отрицательных ионов других галогенидов лантаноидов при изучении обменных ионно-молекулярных реакций в бинарных системах $\text{LnX}_3\text{-LaBr}_3$.

Результаты квантово-химических расчетов и масс-спектрометрического исследования находятся в хорошем согласии между собой и могут быть рекомендованы для использования в технологии производства металл-галогенных ламп.

¹ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект 06-03-32496)

² Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Кудину Л.С. за помощь в подготовке тезисов

Изучение взаимодействия урацила с янтарной и уксусной кислотами¹**Ишмуратова Г.И., Тимербаева Г.Р., Борисов И.М., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г.***Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия
Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа,
Россия**E-mail: www.Gulnaz_ishmurato@mail.ru*

Пиримидиновые основания являются составной частью нуклеиновых кислот, влияющих на синтез нуклеотидов, а поэтому как естественные пиримидины, так и их производные, обладают многообразными фармакологическими свойствами [1]. Такими свойствами обладают как сам урацил, так и его производные

В настоящей работе изучено взаимодействие урацила с уксусной и янтарной кислотами, которые широко применяются в медицинской и пищевой практике.

Получение комплекса урацила с янтарной и уксусной кислотами осуществляли в равновесных условиях при низких концентрациях исходных реагентов (10^{-5} – 10^{-4} моль/л) в водных растворах. Для определения состава комплекса использован метод изомолярных серий (МИС) и молярных отношений (ММО) [2].

Комплексообразование изучали спектрофотометрически на максимуме длины волны поглощения урацила $\lambda = 258$ нм. Суммарная концентрация реагентов в изомолярной серии составляла $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Стоит отметить, что урацил в условиях эксперимента находился в дикетоформе [3].

Изучение комплексообразования проводилось при комнатной температуре. При смешении кислот с урацилом в значительной степени изменяется интенсивность полос поглощения, причем рост интенсивности наблюдается во времени. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о равновесном образовании комплексов урацила с изученными кислотами, что свидетельствует о влиянии, оказываемом янтарной и уксусной кислотами на электронную систему урацила.

Методами МИС и ММО был определен состав комплекса для системы янтарная кислота – урацил, который составляет 1:2. При взаимодействии уксусной кислоты с урацилом образуется комплекс состава 1:1.

Показано, что комплексы урацила с янтарной и уксусной кислотами образуются и при повышенной температуре (20–70°C). С ростом температуры интенсивность максимума поглощения урацила в виде комплекса с уксусной и янтарной кислотами возрастает в большей степени, а состав комплекса остается неизменным.

Литература

1. Камиллов Ф.Х., Лазарева Д.Н., Плечев В.В., Пиримидины и их применение в медицине. – Уфа: Изд-во БГМИ, 1992. – 159с.
2. Булатов М.Н., Калинин Н.П. – Л.: Химия. – 1986. – С. 284.
3. Goodgame M., Jakubovic D.A. Metal complexes of uracils // Coord. Chem. Rev. – 1987. – V. 79. P. 97.

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке государственной научно-технической программы Республики Башкортостан «Химические технологии и новые материалы для инновационного развития экономики Республики Башкортостан»

Применение метода КМ/ММ молекулярной динамики для построения профилей свободной энергии

Калиман Илья Александрович

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: ikaliman@mail.ru*

Одной из главных задач современной квантовой химии является определение констант скоростей реакций, посредством расчёта величины барьера энергии. Большинство работ используют для этих целей барьер потенциальной энергии, однако известно, что именно величина барьера свободной энергии определяет константу скорости той или иной реакции. Во многих случаях именно энтропийная составляющая играет главную роль при оценке константы из данных по энергии. Цель данной работы заключалась в реализации метода, позволяющего рассчитывать профили свободной энергии для реакций в белках (в частности ферментативных реакций), а также его применение для исследования реакции переноса протона в канале грамицидина А.

Реализованный метод построения профилей свободной энергии основан на использовании так называемого Umbrella sampling с последующим применением метода взвешенных гистограмм для объединения результатов молекулярно-динамического моделирования и получения профиля. Использование Umbrella sampling позволило реализовать двухуровневое распараллеливание вычислений, что даёт возможность применять методы высокого порядка точности, при наличии достаточных вычислительных ресурсов. Реализованный метод был протестирован на реакции внутреннего вращения молекулы бутана и применен для исследования переноса протона в канале грамицидина А.

Основной функцией канала грамицидина А в природе является транспорт однозарядных катионов, однако скорость переноса протона по нему более чем на порядок выше по сравнению с другими ионами, что и обуславливает повышенный интерес к этой системе. Такое существенное различие в скоростях переноса можно объяснить наличием хорошо структурированной единой цепи из молекул воды в рассматриваемом канале грамицидина А.

В ходе исследования реакции переноса протона было определено, что наиболее вероятным является механизм непосредственного переноса протона (механизм Гроттуса), а скорость определяющей стадией является переориентация молекул воды в канале. Нами было проведено моделирование трёх стадий – перенос протона, перенос дефекта, переориентация цепи, и были получены профили свободной энергии для каждой из них. На первом этапе было проведено моделирование с использованием эмпирического потенциала РМ6, позволяющего описывать диссоциацию молекул воды при небольших вычислительных затратах. Определено, что в случае переноса протона и дефекта, профиль представляет собой потенциальную яму, с минимумом, соответствующим нахождению протона или дефекта в центре канала, причем величина барьера меньше в случае переноса протона. Для стадии переориентации цепи из молекул воды величина барьера составила ~5.4 ккал/моль.

На втором этапе проведено более детальное исследование скорости определяющей стадии – переориентации молекул воды в цепи. Для моделирования были применены комбинированные методы квантовой и молекулярной механики, позволяющие с высокой степенью точности описывать исследуемую систему. Описание квантовой части проводили на уровне теории функционала электронной плотности (B3LYP/6-31G*), а для описания молекулярно-механической части применяли силовое поле AMBER96. Результаты моделирования показывают, что при использовании метода КМ/ММ величина барьера свободной энергии получается больше по сравнению с использованием эмпирического потенциала и составляет ~7.7 ккал/моль.

Изменение размеров наноалмазных частиц в водной суспензии**Карпухин Алексей Владимирович**

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
karpukhin@hotmail.ru

Поверхность наноалмаза (НА) полифункциональна и содержит большое количество разнообразных функциональных групп¹. Взаимодействуя между собой, функциональные группы способствуют соединению элементарных частиц НА, с размером около 5 нм, в более крупные микронные агрегаты. Для микробиологических исследований водных суспензий НА необходимо следить за изменением его размеров, а в идеальном случае – им управлять.

В данной работе мы попытались уменьшить размеры агрегатов НА в водной суспензии с помощью ультразвуковой обработки. В качестве объекта исследования использовалась 0,001% (масс) водная суспензия ультрадисперсного алмаза марки «УДА-ТАН», произведенного на ЗАО «Алмазный центр» (г. Санкт-Петербург). Для исследования поведения частиц НА в суспензии мы применяли метод динамического лазерного светорассеяния, измерения проводили на приборе PhotoCor SP.

Суспензия НА подвергалась обработке в ультразвуковой ванне в течение 4, 8, 12 и 16 минут, после чего с помощью центрифугирования (3000 об./мин., 15 мин.) отделялись оставшиеся крупные частицы и регистрировался средний радиус мелких, изменяющийся с течением времени. Полученные данные представлены в таблице:

Время озвучивания	Средний радиус частиц, нм				
	1 ч	3 ч	5 ч	7 ч	5 дней
4 мин	246	142	186	156	360
8 мин	297	310	325	319	298
12 мин	126	126	126	135	138
16 мин	167	169	166	176	206
0 мин	672				

Из представленных данных видно, что ультразвуковая обработка суспензий НА приводит к некоторой дезагрегации частиц. Однако, обработка в течение 4 и 8 минут является недостаточной, поскольку устойчивой дисперсной системы не образуется и в растворе одновременно происходит агрегация мелких и седиментация крупных частиц.

Ранее нами было показано², что при обработке поверхности НА молекулярным водородом при повышенной температуре (800⁰С, 5 ч) на ней образуется бифункциональный слой, состоящий преимущественно из С-Н и С-ОН групп. Прогидрированный таким образом алмаз также был исследован на возможность дезагрегации под действием ультразвука в течение 8, 12 и 16 минут. Полученные данные свидетельствуют о том, что наноалмазные частицы с восстановленной водородом поверхностью агрегируют быстрее, причем до более крупных размеров, чем в образце до озвучивания.

Литература

1. В. Ю. Долматов, Усп. Хим. 2001 (70), 7, С. 687-708
2. Г.В. Лисичкин, В.В. Корольков, Б.Н. Тарасевич, А.В. Карпухин. Фотохимическое хлорирование наноалмаза и взаимодействие его модифицированной поверхности с С-нуклеофилами // Изв. Академии наук. Сер. хим. – 2006. – №12. – С. 2130-2137.

Особенности электрохимического поведения бинарных систем медь – свинец и медь – кадмий**Кириенко Ирина Петровна¹***Кемеровский государственный университет, химический факультет, Кемерово, Россия
E-mail: kirienkoira@rambler.ru*

Современная вольтамперометрия на твердых электродах позволяет получать уникальную информацию о процессах совместного электроосаждения металлов и решать актуальные вопросы анализа с использованием электрохимических методов, а также вопросы фазового анализа металлов и сплавов [1, 2]. В представленной работе методами инверсионной и твердофазной вольтамперометрии, а также рентгенофазового анализа изучались особенности электроосаждения и электрорастворения бинарных систем медь – свинец и медь – кадмий.

Эксперимент проводили на полярографе ПУ-1 в трехэлектродном режиме, рабочим электродом являлся графитовый. Фоновыми электролитами служили 0,1 М растворы HNO_3 , HCl и H_2SO_4 . Рентгенографический анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2. Электроосаждение металлов также вели с помощью электролизера ELYN-1.

Установлено, что при введении ионов второго компонента в раствор, содержащий ионы первого компонента, наблюдается усложнение вида вольтамперных кривых по сравнению с видом для индивидуальных компонентов. В частности, в зависимости от порядка осаждения компонентов системы медь – свинец, на вольтамперных кривых наряду с фазовыми пиками меди и свинца, наблюдаются либо промежуточный дополнительный пик, либо обратный пик при потенциале – 0, 20 В (отн. нас. х.с.э.). Для системы медь – кадмий на вольтамперных кривых наблюдается формирование трех дополнительных пиков при потенциалах – 0,37 В, – 0,20 В и – 0,07 В, при этом изменение соотношения концентраций компонентов влияет на токи этих пиков, а потенциалы пиков остаются постоянными. Установлено, что присутствие кадмия, вплоть до концентрации $1,9 \cdot 10^{-5}$ М, не влияет на ток пика окисления меди. Изучено влияние условий вольтамперометрирования на характеристики дополнительных и обратного пиков.

Из фазовой диаграммы системы медь – кадмий, видно, что при кристаллизации возможно образование интерметаллических соединений различного состава [3]. Поэтому для исследования фазового состава осадков была разработана методика изготовления электроактивных угольно-пастовых электродов (УПЭ), модифицированных порошками электролитических сплавов медь – кадмий. Рентгенографическое исследование этих электролитических осадков показало, что при электроосаждении компонентов бинарной системы медь – кадмий образуются интерметаллические соединения CdCu_2 и Cu_4Cd_3 . На анодных вольтамперных кривых УПЭ наблюдаются дополнительные пики при потенциалах – 0,40 В и – 0,16 В. Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет утверждать, что образование промежуточных пиков на вольтамперных кривых отвечает селективному растворению кадмия из интерметаллических соединений, образующихся на поверхности электрода в процессе предварительного концентрирования.

Литература

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. (1982) Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1982;
2. Иванова Н.В. (2002) Дис. к.х.н. Кемерово: КемГУ, 2002;
3. Хансен М., Андерко К. (1962) Структуры двойных сплавов: в 2 т. /под ред. И. И. Новикова, И. Л. Рогельберга. М.: Металлургиздат, 1962.

¹Автор выражает признательность д.х.н. Невоструеву В.А. и к.х.н. Ивановой Н.В. за помощь в подготовке тезисов

Влияние ионной силы и pH на гидролиз бензилпенициллина и ампициллина

Клочкова Екатерина Владимировна

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

viollin@rambler.ru

Антибиотики группы пенициллина широко применяются в медицинской практике для лечения различных инфекционных заболеваний. Благодаря тому, что пенициллины и продукты их гидролиза принадлежат к числу оптически активных веществ, исследование было проведено поляриметрическим методом. Были определены углы вращения бензилпенициллина и ампициллина при различных pH среды и ионных силах.

Исходя из полученных данных, показано, что распад антибиотиков проходит в одну стадию и скорость распада зависит от pH среды и ионной силы. Получены результаты исследования растворов антибиотиков при различных pH среды: для бензилпенициллина pH = 1, 6.25, 8.9 и для ампициллина pH = 1, 5.33, 9.5, что соответствует различным формам существования антибиотиков в водных растворах (недиссоциированная кислота, катион, биполярный ион, анион), а также на фоне хлорида калия концентрацией в 0.1, 0.4, 0.7 и 1.0 М. Видно, что в слабокислой среде антибиотики наиболее стабильны, тогда как при сильнокислой и щелочной средах скорость реакции распада значительно ускоряется. Хотя оказалось, что ампициллин является устойчивыми в сильнокислой среде значительно по сравнению с бензилпенициллином. При повышении ионной силы возрастает скорость гидролиза антибиотиков в водных растворах.

Таблица 1 Средние константы скорости реакции гидролиза бензилпенициллина и ампициллина при pH = 1 и при различных ионных силах. 20⁰С.

Ионная сила, KCl	Средние константы скорости k_{cp} , (1/мин)	
	бензилпенициллин	ампициллин
0.1	$4.32 \cdot 10^{-3}$	$9.38 \cdot 10^{-4}$
0.4	$8.34 \cdot 10^{-3}$	$3.87 \cdot 10^{-3}$
0.7	$8.89 \cdot 10^{-3}$	$4.09 \cdot 10^{-3}$
1	$1.74 \cdot 10^{-2}$	$4.55 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2 Средние константы скорости гидролиза бензилпенициллина при pH = 8.9 и ампициллина при pH = 9.5 при различных ионных силах. 20⁰С.

Ионная сила, KCl	Средние константы скорости k_{cp} , (1/мин)	
	бензилпенициллин	ампициллин
0.1	$2.71 \cdot 10^{-3}$	$3.56 \cdot 10^{-3}$
0.4	$2.88 \cdot 10^{-3}$	$6.21 \cdot 10^{-3}$
0.7	$3.90 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$
1	$5.05 \cdot 10^{-3}$	$8.36 \cdot 10^{-3}$

Таблица 3 Средние константы скорости реакции гидролиза бензилпенициллина, ампициллина и амоксициллина в водных растворах, 20⁰С

pH	Средние константы скорости k_{cp} , (1/мин)	
	бензилпенициллин	ампициллин
1	$4.32 \cdot 10^{-3}$	$9.38 \cdot 10^{-4}$
5.33	-	$6.56 \cdot 10^{-4}$
6.25	$2.23 \cdot 10^{-4}$	-
8.9	$2.71 \cdot 10^{-3}$	-
9.5	-	$3.56 \cdot 10^{-3}$

Квантово-механическое описание комплексов $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$, $\text{CH}_4 \cdots \text{CF}_4$ и $\text{CF}_4 \cdots \text{CF}_4$.**Ковышин Арсений Владимирович, Безруков Дмитрий Сергеевич***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Фторированные углеродные материалы являются перспективными материалами для использования в качестве носителей катализатора и сорбентов для газохроматографического разделения полярных соединений. Во всех этих процессах важную роль играют границы раздела фаз, изучение которых необходимо на микроскопическом уровне. Возможность такого рассмотрения дает использование квантово-химических подходов. Но прежде чем строить модель фторуглеродной поверхности, необходимо выделить те ее особенности, которые вносят основной вклад в интересующие нас свойства, а именно в энергию взаимодействия поверхности и отдельной молекулы. Ответы на некоторые из этих вопросов можно получить, рассматривая природу связывания в димере из молекул метана, перфторметана а также их комплекса метан — перфторметан. Эти системы исследованы методами квантовой химии несколькими авторами, однако проведенные нами расчеты позволяют усомниться в достоверности полученных ранее данных. В первую очередь сомнение вызывает учет суперпозиционной ошибки базисного набора (BSSE), который, будучи проведен в рамках стандартной процедуры уравнивающих функций (*counterpoise procedure*), дает значения ошибки, близкой к энергии диссоциации самого комплекса.

Исследуемые системы изучались в рамках стандартных однопредельных методов, учитывающих эффекты электронной корреляции — теории возмущений МП2-4 и теорией функционала плотности с использованием широко распространенного гибридного функционала B3LYP. В силу ван-дер-ваальсовой природы связывания, отсутствие эффектов электронной корреляции в рамках обычного метода Хартри-Фока не позволяет предсказать сам факт связывания данных комплексов. Для описания электронной волновой функции использовались двух- и трехэкспонентные базисные наборы 6-31G и 6-311G и cc-pVDZ и cc-pVNZ. Также было изучено влияние расширения базисных наборов за счёт дополнительных диффузных и поляризационных функций. Все вычисления проводились при помощи программного комплекса PC-GAMESS.

В результате работы было получено описание равновесных конформаций отдельных молекул и всех рассмотренных комплексов. На основании экспериментальных данных, а также анализа тенденции сходимости полученных результатов при увеличении размера базисного набора была оценена ошибка различных схем расчета и выбрана оптимальная схема. Так, в частности было показано, что для описания молекулы метана достаточно использовать двухэкспонентные базисные наборы, в то время как для получения корректного описания перфторметана необходимо использовать трехэкспонентные наборы. Был проведен анализ вкладов от орбиталей виртуальной молекулы в оценку энергии BSSE в процедуре уравнивания, и получены значения энергии устойчивости рассмотренных комплексов. На основании полученной аппроксимации потенциала взаимодействия молекул между собой были вычислены вторые вириальные коэффициенты для смеси газов метана и перфторметана.

Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода в плазме O_2 -Ar

Кольцов Р.М., Холодкова Н.В., Бровикова И.Н., Холодков И.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: koltsovrm@yandex.ru

Низкотемпературная кислородсодержащая плазма находит широкое применение как для травления, так и для модификации поверхности различных материалов. Значительный интерес с точки зрения технологии представляет использование смесей химически активных газов с аргоном. Целью данной работы было определение вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов кислорода в плазме O_2 -Ar на поверхности молибденового (область положительного столба (ПС)) и кварцевого стекла (область послесвечения).

Экспериментальные измерения проводились в проточной системе. Атомы, образующиеся в разряде, регистрировались методом ЭПР. Диапазон давлений газовой смеси составлял 50-300 Па, ток разряда – 10-80 мА, содержание кислорода в смеси варьировалось от 10 до 100%.

Было установлено, что добавка аргона не дает заметного изменения вероятностей гетерогенной рекомбинации (γ) атомов кислорода в области плазмы, наблюдается лишь незначительное увеличение γ при введении аргона в плазмообразующий газ (рис.1).

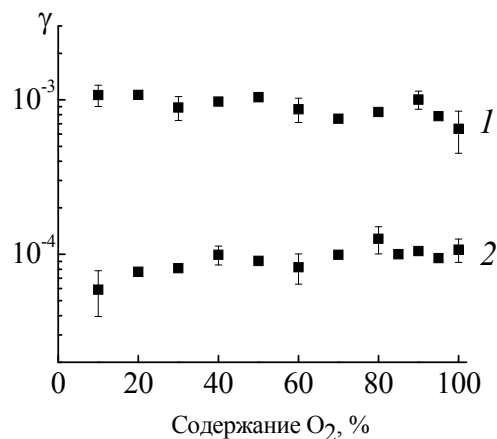


Рис. 1. Вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода в ПС (1) и послесвечении (2) плазмы O_2 -Ar в зависимости от состава смеси ($P = 200$ Па, $I_p = 50$ мА).

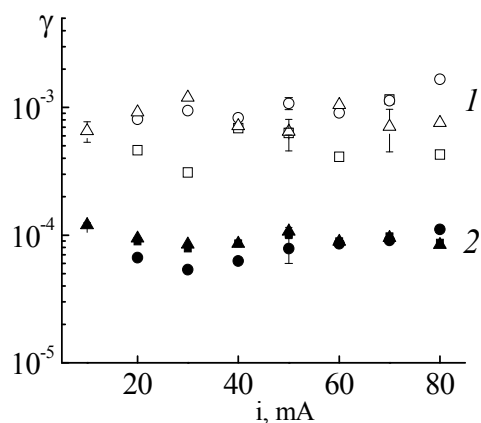


Рис.2. Вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода в ПС (1) и послесвечении (2) плазмы O_2 -Ar в зависимости от тока разряда ($P = 200$ Па). \circ, \bullet – 20% O_2 + 80% Ar, Δ, \blacktriangle – 80% O_2 + 20% Ar, \square, \blacksquare – 100% O_2 .

В пределах погрешности эксперимента полученное значение γ составляет порядка $1 \cdot 10^{-3}$ для всех составов смеси O_2 -Ar. Это значение γ меньше вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме чистого кислорода, измеренных в работе [1], но хорошо согласуется с данными работ [2]. В области послесвечения вероятность гетерогенной рекомбинации незначительно возрастает с ростом содержания кислорода в смеси, а также при увеличении давления плазмообразующей смеси.

Определенного влияния тока разряда на значение γ в области положительного столба не выявлено (рис.2). В области послесвечения наблюдается тенденция к увеличению γ при снижении тока разряда менее 30 мА вне зависимости от состава смеси.

Литература

- Бровикова И.Н., Рыбкин В.В., Шукуров А.Л. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 2. С. 146.
- Smirnov S.A., Rybkin V.V., Ivanov A.N., Titov V.A. // High Temperature. 2007. V. 45. N 3. P. 291-297.

Тестирование антиоксидантов в водно-эмульсионной среде

Крайник Виктория Викторовна¹, Усманова Галия Абусагитовна²

Сургутский Государственный Университет ХМАО-Югры, Сургут, Россия

kraunikvika@mail.ru

Широкое участие свободно-радикальных процессов в развитии различных патологических состояний делает актуальным поиск и разработку методов тестирования химических соединений, обладающих антиоксидантными свойствами. Особое значение имеют методы оценки водорастворимых антиоксидантов, так как известные методы основаны на модельных реакциях окисления в гомогенной среде [1].

В связи с этим целью настоящего исследования явилась разработка методики тестирования водорастворимых антиоксидантов, оценка ее эффективности.

Для достижения поставленной цели использовался прямой кинетический метод, основанный на изучении кинетики цепного окисления эфиров ненасыщенных жирных кислот (этилолеата) в водно-эмульсионной среде. Наиболее универсальным показателем является скорость поглощения кислорода окисляющимся веществом (скорость окисления), она отражает суммарный результат протекания основных реакций в системе.

По результатам исследования критической концентрации мицеллообразования выбран эмульгатор (цетилтриметиламмоний бромид), подобраны оптимальные соотношения компонентов, сделаны предложения о структуре мицелл [1]. Была изучена кинетика окисления этилолеата в присутствии координационных соединений меди и аминокислот: α -аланина, валина; треонина; лизина; лейцина; серина; гистидина, фенилаланина. По результатам определения максимальных скоростей окисления в качестве катализатора выбрано координационное соединение меди с α -аланином в соотношении 1:2 [2].

Для количественной оценки эффективности и механизма действия ингибиторов подбирали аппроксимирующие функции кинетических кривых, с последующим их дифференцированием. В качестве критериев выбраны следующие кинетические параметры: начальная и максимальная скорости процесса, период полного торможения (τ_1), величина ускорения (a) и окончания ускорения (τ_2).

Оценка информативности и эффективности метода проведена на примере стандартного синтетического ингибитора 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионола).

Таблица 1. Кинетические параметры окисления этилолеата в присутствии ионола при $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л хлорида меди и $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л α -аланина

$C_{кат} \cdot 10^4$, моль/л	$W_{нач} \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$W_{max} \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$a \cdot 10^7$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻²	t_1 , мин	t_2 , мин
контроль	1,4±0,5	8,5±0,5	2,6±0,9	-	41±6
0,5	2,1±0,2	7,2±0,4	0,9±0,1	20±2	70±4
0,8	1,1±0,2	6,2±0,8	0,8±0,1	30±2	90±1
2	1,1±0,8	8,5±2,0	1,0±0,2	20±2	110±6
4	0,4±1,0	7,8±1,0	0,7±0,1	32±3	135±10
6	0,2±0,8	8,6±0,5	1,4±0,5	135±9	197±10

Показано, что в водно-липидной среде ионол проявляет антиоксидантные свойства и более сложный механизм действия, чем при гомогенном окислении.

1. Л.А. Журавлева, В.В. Крайник, В.Н. Ушкалова, Вестник ТюмГУ. – 2006. – №3. – с. 52 – 58
2. В.В. Крайник, Л.А. Журавлева, В.Н. Ушкалова, тез. докл. VI Всероссийского науч. семинара Химия и медицина. – Уфа: Гилем, 2007. – с. 63-64

Модель изгиба кантилевера в процессах адсорбции**Кудринский Алексей Александрович, Крутяков Юрий Андреевич***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: alex-koud@mail.ru*

Изучение термодинамики и кинетики адсорбционных процессов, а также химических превращений на поверхности раздела фаз – это актуальная прикладная задача. Для её решения в настоящее время хорошо разработаны и широко используются различные методы, каждый из которых позволяет получать определённую часть информации об изучаемом явлении. Получение более полной картины процессов, протекающих на межфазной границе, возможно с применением новых экспериментальных методов.

В последние годы произошел технологический прорыв в области изготовления микроконсолей для атомно-силовой микроскопии – «кантилеверов», позволивший создать чувствительные тепловые, магнитные, масс-чувствительные сенсоры. Кантилевер для атомно-силовой микроскопии представляет собой изготовленную из кремния или нитрида кремния упругую пластинку-консоль, закрепленную одним концом на массивном основании. Консоль способна изгибаться под действием сил, приложенных перпендикулярно поверхности пластинки и сил поверхностного натяжения. Смещение незакрепленного конца консоли при изгибе кантилевера может быть прецизионно измерено с помощью оптического или иного датчика. Успешное использование кантилеверов для детектирования самых разных физических взаимодействий открывает широкие перспективы создания на их основе принципиально нового класса устройств для изучения процессов, протекающих на поверхности твердого тела. К настоящему времени число опубликованных работ, касающихся применения кантилеверов для этой цели, относительно невелико [1, 2]. Одной из причин этого является, по-видимому, неполнота и недостаточность теоретического описания отклика устройств на основе кантилеверов на изменение состава и структуры изучаемой поверхности.

В настоящей работе предложена модель возникновения изгиба консоли кантилевера в случае адсорбции и хемосорбции ряда веществ, основанная на анализе зависимости усредненной величины сил латерального взаимодействия молекул, находящихся на поверхности кантилевера, от степени заполнения поверхности (Θ). Показано, что в случае статистического распределения молекул в адсорбционном слое смещение незакрепленного конца кантилевера нелинейно зависит от степени заполнения поверхности и пропорционально Θ^2 , в то время как для островкового распределения молекул эта зависимость является линейной. Получены уравнения для расчета изотерм адсорбции из экспериментальных данных по изгибу кантилевера.

Предложенная модель позволяет объяснить некоторые особенности экспериментальных данных, полученных при изучении адсорбции и хемосорбции различных веществ на поверхности кантилевера, и позволяет рассчитать более точные значения кинетических и термодинамических параметров, характеризующих процессы адсорбции.

Литература

1. Preissig F. J. (1989) Applicability of the classical curvature-stress relation for thin films on plate substrates. // J. Appl. Phys., v. 66, p. 4262-4268.
2. Kukta R., Kouris D., Sieradzki K. (2003) Adatoms and their relation to surface stress. // J. Mech. Phys. Solids, v. 51, № 7, p. 1243-1266.

Иммобилизованные аптамеры – новые модификаторы поверхности в биосенсорике**Яковлев Андрей Владимирович, Кудринский Алексей Александрович***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: alex-koud@mail.ru*

Одним из наиболее актуальных направлений в области создания биосенсоров в последние годы является применение короткоцепочечных однотожевых олигонуклеотидов – «аптамеров» в качестве селективных комплексообразующих реагентов в составе сенсора [1]. Варьируя нуклеотидную последовательность можно синтезировать аптамеры, специфично связывающие заранее заданные молекулы. Комплексы, образуемые аптамерами, по устойчивости сравнимы с комплексами антител с антигенами. Вместе с тем, аптамеры более стабильны, чем антитела, поэтому сенсоры на основе аптамеров отличаются гораздо большим временем работы. В настоящей работе была оценена возможность создания проточно-инжекционного пьезокварцевого сенсора для определения тромбина – одного из ключевых белков системы свертывания крови. Аналитическим сигналом пьезокварцевых сенсоров служит уменьшение частоты колебаний кварцевого кристалла (Δf) при увеличении массы его рецепторного покрытия в результате селективного связывания с аналитом. К настоящему времени опубликованы несколько работ [2, 3], в которых изучалась возможность использования аптамеров для создания сенсора для определения тромбина, но авторам [2, 3] не удалось добиться удовлетворительной воспроизводимости результатов, не был предложен метод регенерации сенсора, и не сообщалось о продолжительности работы сенсора.

В качестве рецептора в разработанном сенсоре использовали пьезокварцевый кристалл с частотой колебаний 10 МГц с золотым покрытием, на котором был хемосорбирован аптамер к тромбину с нуклеотидной последовательностью (5')HS-T-(CH₂CH₂O)₆-TTT-TTC-CAA-CGG-TTG-GTG-TGG-TTG-G(3'), имеющий на 5'-конце SH-группу. Далее через проточную измерительную ячейку объемом 100 мкл, в которую был помещен кристалл, пропускали поток буферного раствора со скоростью 100 мкл/мин) в который через инжектор вводили растворы тромбина различной концентрации (20-500 нМ) порциями по 1 мл. Наилучшая воспроизводимость результатов и наибольшее время работы сенсора (60 суток) были достигнуты при использовании буферного раствора 10 мМ HEPES-NaOH, 40 мМ NaCl, 10 мМ NaN₃ с pH 7,4. Регенерацию сенсора проводили пропусканием через измерительную ячейку глицинового буферного раствора с pH 9, поскольку было найдено, что при pH \geq 9 прочность комплекса аптамер-тромбин существенно уменьшается. С помощью предложенной методики возможно определение тромбина в модельных растворах в диапазоне концентраций 50-500 нМ с погрешностью, не превышающей 10%.

Литература

1. Спиридонова В.А., Копылов А.М. (2002) Аптамерные ДНК – принципиально новые узнающие элементы для биосенсоров. // Биохимия, т. 67, № 6, с. 850-854.
2. Hianik T., Ostatná V., Zajacová Z., Stoikova E., Evtugyn G. (2005) Detection of aptamer-protein interactions using QCM and electrochemical indicator methods. // Bioorg. & Med. Chem. Lett., v. 15, p. 291-295.
3. Hianik T., Ostatná V., Sonlajtnerova M., Grman I. (2007) Influence of ionic strength, pH and aptamer configuration for binding affinity to thrombin. // Bioelectrochem., v. 70, p. 127-133.

Расчёт термодинамических свойств идеального газа мочевины**Кузнецов Александр Викторович, Столяров Андрей Владиславович***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: alexander.kuzn@gmail.com*

Система «аммиак - углекислый газ - вода» при температурах 100-200° С и давлениях 100-300 атм представляет практический интерес из-за возможности образования в ней мочевины, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, которая является основой важнейшего азотного минерального удобрения - карбамида. Актуальна задача физико-химического описания парожидкостных равновесий, реализующихся в системе при указанных условиях, однако для её решения необходимы термодинамические данные о веществах, участвующих в этом процессе, в том числе и в газовой фазе. Имеющиеся в литературе данные о термодинамических свойствах указанных веществ существенно различаются и требуется их уточнение.

В данной работе выполнены квантовохимические расчеты строения, энергии образования, колебательных частот свободных молекул мочевины, и статистические расчеты их термодинамических функций в приближении «жёсткий ротатор – гармонический осциллятор». Расчёты проводили в программном комплексе Molpro 2006.1 методами Мюллера-Плессета 2-го порядка (MP2), методами функционала плотности B97R (а также B3LYP). Результатом расчёта служили данные об оптимизированной геометрии, энергии молекул и набор нормальных колебательных мод. Расчёты проведены для трёх конформеров мочевины (C_2 , C_s , C_{2v}) и молекул NH_3 , CO_2 , H_2O . Определена потенциальная кривая вращения NH_2 -группы в молекуле мочевины. Показано, что конформеры характеризуются числом 2 в операциях наружного вращения.

Плоское расположение атомов C_{2v} , аналогичное таковому в кристалле, является седловой точкой 2-го порядка и не отвечает действительной геометрии мочевины в газе. Минимумом энергии характеризуются молекулы мочевины симметрии C_2 . На основе рассчитанной геометрии и частот колебаний с помощью статистических сумм рассчитаны стандартные теплоемкости, энтальпии и энтропии молекул при температурах 100-1500 К. При повышении температуры стабилизируется конформер C_s , при 400 К и выше он преобладает над конформером C_2 . Детальный анализ перехода $C_2 \rightarrow C_s$ показывает, что его энергия незначительна, порядка $300 \div 500 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от метода расчёта, то есть реализуется некоторое переходное состояние (двухцентровое колебание). По-видимому, из-за этого соответствующие колебания становятся ангармоническими. Другая возможность учесть присутствие в паре молекул мочевины разного строения – рассматривать газ как смесь двух конформеров с добавлением к термодинамическим функциям слагаемого, описывающего образование такой смеси.

Была оценена величина энтальпии образования мочевины в газе, рассматривая изменение энтальпии реакции:



Рассчитанная величина близка к полученной калориметрически в [1].

Рассчитаны вероятные структуры димеров мочевины в газовой фазе и оценены их равновесные концентрации в паре.

[1] Кабо Г.Я., Мирошниченко Е.А., Френкель М.Л., Козыро А.А., Смирский В.В., Красулин А.П., Воробьева В.П., Лебедев Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1990. № 4. С. 750-755.

Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат натрия – вода – диэтиламин***Курский В.Ф., Рязанцева С.С.***

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
химический факультет, Саратов, Россия
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru*

Изучение влияния природы солей и температуры на равновесие жидкость–жидкость в тройных системах соль–бинарный растворитель имеет большое значение для развития теории всаливания–высаливания и разработки практических рекомендаций при проведении процессов селективной экстракции и ректификации. Настоящая работа посвящена политермическому изучению фазового поведения тройной системы нитрат натрия–вода–диэтиламин, в которой двойная жидкостная система вода–диэтиламин характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР).

Фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов тройной системы нитрат натрия–вода–диэтиламин изучены визуально-политермическим методом и методом отношения объемов жидких фаз при давлении паров в интервале температур 10÷150⁰С. В смесях компонентов тройной системы, изученных по тринадцати сечениям концентрационного треугольника, осуществляются следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, твердая фаза–насыщенный раствор, двухфазное жидкое и монотектическое. Твердая фаза насыщенных растворов при всех температурах отвечала индивидуальной соли. Определена зависимость состава смеси, отвечающей критической точке растворимости области расслоения, от температуры в интервале 22.9÷146.1⁰С.

Изотермы фазовых состояний, построенные при 10.0, 22.9, 25.0, 60.0, 100.0, 146.1 и 150.0⁰С, позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. В интервале 10.0÷22.9⁰С фазовая диаграмма характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния и насыщенных растворов. При 22.9⁰С на поле насыщенных растворов возникает критическая нода монотектического состояния, отвечающая равновесию критической жидкой фазы с кристаллами соли; графически найден состав критической конечной точки. Температура 22.9⁰С является температурой начала расслаивания в тройной системе. С повышением температуры критическая нода трансформируется в монотектический треугольник с примыкающими к нему полем расслоения и полями насыщенных растворов. Такой набор фазовых состояний осуществляется во всем температурном интервале от 22.9⁰С до 146.1⁰С и характерен для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гомогенной системы. По мере повышения температуры поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника вода–диэтиламин и при 146.1⁰С касается своей критической точкой этой стороны в точке, отвечающей критическому составу двойной системы. Выше 146.1⁰С диаграмма тройной системы отвечает высаливанию гомогенных и гетерогенных смесей воды и диэтиламина. Полученные результаты подтвердили разработанную Ильиным К.К. обобщенную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с высаливанием.

Коэффициент распределения диэтиламина между водной и органической фазами монотектического равновесия возрастает с повышением температуры, что свидетельствует об усилении эффекта высаливания диэтиламина из водных растворов нитратом натрия. Таким образом, введение в систему вода–диэтиламин нитрата натрия, подвергающегося гомоселективной сольватации (гидратации), приводит к понижению НКТР этой двойной системы от 146.1 до 22.9⁰С и уменьшению взаимной растворимости компонентов.

Термодинамические характеристики взаимодействия Ag (I) с цефазолином в водной среде

Кушекбаева Айгуль Садуакасовна¹, Нурғалиева Гульзат Рымовна, Татибаева Махаббат Сейт-Задаевна

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

E-mail: aigul.1986@mail.ru

Химические взаимодействия в растворах макромолекул с металлами, в частности с Ag (I), представляют интерес для исследования процессов, имеющих важное значение в разработке ряда биологически активных соединений и лекарственных препаратов на основе молекулярных и ион-молекулярных комплексов. Успешное развитие координационной химии требует наличия четких представлений о взаимосвязи молекулярной структуры цефалоспоринов с их комплексообразующими свойствами [1]. Цель данной работы - изучение комплексообразующей способности цефазолина по отношению к Ag (I). В связи с этим потенциометрическим методом были определены константы устойчивости исследуемых комплексов, с использованием в качестве индикаторного – халькогенидного электрода состава $Ag_2S + AgCl$, селективность которого относительно ионов Ag^+ была показана в работе [2]. Константы устойчивости комплексов рассчитывали по методу Ледена. Фоновым электролитом служил $NaNO_3$. Результаты расчета констант устойчивости приведены ниже: $I=0.1$ $lg\beta_{298} = 34,17$; $lg\beta_{303} = 31,77$; $lg\beta_{308} = 29,38$; $lg\beta_{313} = 26,99$; $lg\beta_{318} = 24,60$. $I=1$ $lg\beta_{298} = 9,15$; $lg\beta_{303} = 13,75$; $lg\beta_{308} = 18,36$; $lg\beta_{313} = 22,96$; $lg\beta_{318} = 27,57$.

Установлено, что при $I=1,0$ рост температуры приводит к повышению стабильности комплексов, тогда как при низких концентрациях фонового электролита наблюдается противоположный эффект. На основании температурной зависимости констант устойчивости были рассчитаны термодинамические параметры процессов комплексообразования (таблица 1).

Таблица 1 Термодинамические характеристики системы Ag(I)-цефазолин при $I = 1,0$ ($NaNO_3$)

T, K	298	303	308	313	318
ΔH_T^0 , кДж/моль	-3466,89	-4384,73	-5302,58	-6220,43	-7138,27
$-\Delta G_T^0$, кДж/моль	52,20	78,47	104,74	131,02	157,29
ΔS_T^0 , Дж/(моль·К)	-11458,70	-14450,50	-17442,40	-20434,30	-23426,10

Возрастание температуры приводит к повышению экзотермичности, что обусловлено образованием более стабильного комплекса, связанное с наличием амидной группы в составе молекулы цефазолина. В интервале 298-318 К величина изменения энтропии ΔS_T^0 понижается, что говорит о формировании «компактного» комплекса. Все вышеизложенное свидетельствует об образовании термодинамически устойчивого комплекса в системе Ag(I)-цефазолин, при котором существенную роль играет состав и строение лиганда.

Литература

1. Лебедева Н.Ш., Антина Е.В., Вьюгин А.И., Зеленкевич В. // Журн. физ. химии. 2000. Т.74. №6. С.1130-1132.
2. Власов Ю.Г., Щербакова В.И., Михайлова И.В. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. LV. №2. С.303-313.

¹ Научный руководитель – д.х.н., профессор Амерханова Ш.К. (e-mail: amerhanova@ok.kz)

Равновесная и эффективная конфигурация молекул PrI₃, GdI₃ и TbI₃¹Лапыкина Елена Андреевна²

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

E-mail: ealapochka@mail.ru

В настоящее время прецизионные экспериментальные структурные данные приобретают особую важность для развития квантово-химических методов расчета соединений редкоземельных элементов. До сих пор основным источником структурной информации о молекулах тригалогенидов лантаноидов остается газовая электронография.

За редким исключением, авторы квантовохимических расчетов ограничиваются определением равновесных геометрических параметров молекул и гармонических частот колебаний. Однако для сравнения «эксперимент/теория» необходимо использовать расчетные параметры молекулы, адекватные по физическому смыслу экспериментальным. В настоящей работе выполнен расчет теоретических величин геометрических и колебательных характеристик эффективной r_g -структуры молекул, соответствующих температуре электронографического эксперимента (свыше 1000 К) для трех представителей тригидридов лантаноидов. Расчет r_g -структуры основан на квантово-химическом анализе сечений ППЭ вдоль нормальных координат Q_k , определении функции плотности вероятности $P(Q_k)$ и усреднении мгновенных конфигураций, возникающих при колебаниях молекулы. Данная методика³ позволяет учесть как ангармоничность потенциальной функции, так и характер смещения ядер при внутримолекулярных движениях, форма которых может существенно отличаться от линеаризованных координат, используемых в теории малых гармонических колебаний.

Таблица. Равновесное межъядерное расстояние r_e , геометрические и колебательные параметры эффективной r_g -конфигурации молекул, соответствующие температуре 1100 К (расстояния r_g , амплитуды колебаний l_g и эффект сокращения $\delta(I...I)$ межъядерного расстояния I...I в Å, углы в град.)

молекула	$r_e(\text{Ln-I})$	$r_g(\text{Ln-I})$	$r_g(\text{I...I})$	$l_g(\text{Ln-I})$	$l_g(\text{I...I})$	$\angle_g(\text{I-Ln-I})$	$\delta(\text{I...I})$
PrI ₃	3.028	3.030	5.128	0.112	0.447	115.6	0.121
GdI ₃	2.945	2.948	5.006	0.108	0.413	116.2	0.100
TbI ₃	2.927	2.930	4.979	0.106	0.404	116.4	0.095

Результаты расчетов методом HF/ECP_D,Midix показали, что для молекул PrI₃, GdI₃ и TbI₃ характерна плоская равновесная конфигурация D_{3h}-симметрии и пирамидальная эффективная конфигурация с эффективной высотой пирамиды $h=0,58$ Å. Различие между рассчитанным равновесным $r_e(\text{Ln-I})$ и рассчитанным температурно-усредненным $r_g(\text{Ln-I})$ расстояниями составляет 0,002-0,003 Å и не превышает погрешности определения $r_g(\text{Ln-I})$ параметра в электронографическом эксперименте. В ряду PrI₃→GdI₃→TbI₃ изменение параметров равновесной структуры ($r_e(\text{Ln-I})$), а также геометрических ($r_g(\text{Ln-I})$, $r_g(\text{I...I})$, $\angle_g(\text{I-Ln-I})$) и колебательных ($l_g(\text{Ln-I})$, $l_g(\text{I...I})$, $\delta(\text{I...I})$) параметров эффективной конфигурации указывает на проявление лантаноидного сжатия и увеличение структурной жесткости молекул при переходе от LaI₃ к LuI₃.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ и DFG (гранты № 07-03-91561_ННИО_а и 413 RUS 113/69/0-6), гранта научно-исследовательской работы студентов, аспирантов и молодых ученых ИвГУ (шифр 05.07-2.02.)

² Автор выражает признательность проф., д.х.н. Гиричевой Н.И. за помощь в подготовке тезисов.

³ Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Смородин С.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – № 3, 48. – С.452 – 461., // Журн. структур. химии. – 2007. – № 4, 48. – С.643 – 649.

Термодинамика пентафенилсурьмы Ph_5Sb ¹Летянина Ирина Александровна²

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия
E-mail: irina-letyanina@mail.ru

Исследование физико-химических свойств, в частности термодинамических, элементоорганических соединений в полной мере осознано и необходимо для оптимизации технологических процессов с их участием.

В настоящей работе впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ пентафенилсурьмы Ph_5Sb в области 6-415 К. Теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо особенностей вплоть до $T = 370$ К, затем C_p° резко возрастает с увеличением температуры, что обусловлено началом плавления кристаллов Ph_5Sb . Установлено, что пентафенилсурьма плавится с разрушением, что не позволило получить значения теплоемкости вещества в жидком состоянии. По полученным экспериментальным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функции: $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 400 К пентафенилсурьмы в кристаллическом состоянии. Низкотемпературная теплоемкость была проанализирована на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального варианта. Так, в области 20-50 К по экспериментальным данным о C_p° была определена фрактальная размерность D и сделано заключение о характере топологии структуры вещества.

В калориметре сгорания с изотермической оболочкой и статической бомбой определена энергия сгорания кристаллической пентафенилсурьмы $\Delta_c U^\circ = -16664.9 \pm 19.0$ кДж/моль при 298.15 К и стандартном давлении. По энергии сгорания $\Delta_c U^\circ$ рассчитана стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$ изученного вещества; также определены стандартные энтропия образования $\Delta_f S^\circ$ и функция Гиббса образования $\Delta_f G^\circ$ и оценена термодинамическая константа образования при 298.15 К.

Проведено сравнение стандартных термодинамических характеристик изученного вещества и трифенилсурьмы [1].

Литература

1. Рабинович И.Б., Нистратов В.П. и др. (1996) Термодинамика металлоорганических соединений. Н.Новгород: изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

¹ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках приоритетного национального проекта «Образование» инновационной образовательной программы ННГУ.

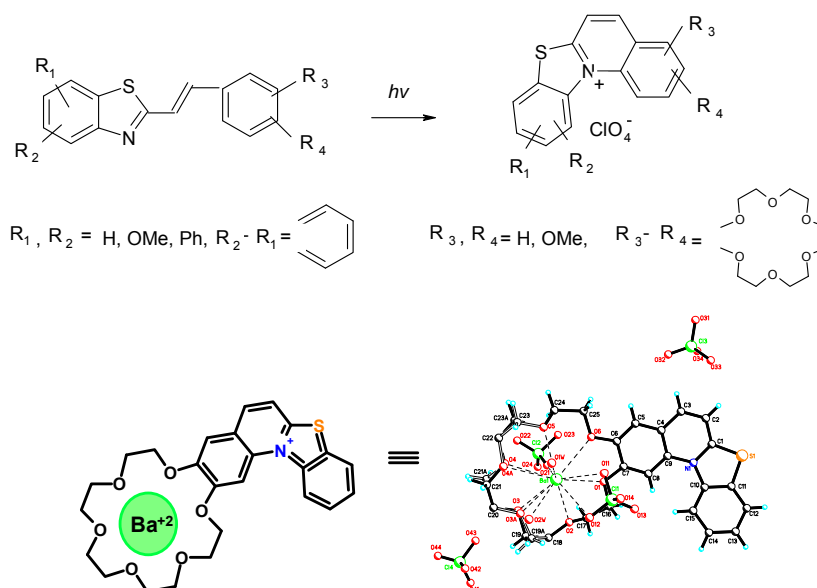
² Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Смирновой Н.Н. и доценту, к.х.н. Маркину А.В. за помощь в подготовке тезисов.

**Исследование фотохимической трансформации и комплексообразования
замещенных краунсодержащих 2-стирилбензотиазолов и продуктов их
электроциклической реакции¹**

Лобазова Ирина Евгеньевна²

*Институт элементарных органических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия
E-mail: Lobazova@mail.ru*

Данное исследование посвящено изучению молекул-детекторов, которые способны изменять свои оптические свойства при взаимодействии с катионами щелочноземельных металлов. Оригинальные конденсированные производные бензотиазолохинолинов были получены в результате проведения фотоиндуцированной электроциклической реакцией 2-стирилбензотиазолов, имеющего различные заместители, включая и краун-эфир. Структура продуктов электроциклизации была подтверждена ¹H-ЯМР-спектроскопией и рентгенструктурным анализом:



В данной работе был изучен механизм электроциклической реакции, влияние на него структурных и пространственных факторов заместителей. С помощью методов оптической спектроскопии было изучено комплексообразование исходных молекул-детекторов и их гетероароматических катионов с щелочно-земельными металлами; рассчитаны константы комплексообразования, квантовые выходы флуоресценции.

¹ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Гуманитарного Научного Фонда РФФИ (грант №06-03-32899 и 05-03-32268...).

² Автор выражает признательность профессору, д.х.н.Федоровой О.А., к.х.н. Федорову Ю.В., к.х.н. Гулаковой Е.Н., к.ф.-м.н Г. Йонусаускасу за помощь в подготовке тезисов.

Расчёт равновесий жидкость-пар в бинарных системах методом выпуклых оболочек¹

Ломако Максим Олегович, Восков Алексей Леонидович

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: maxint@mail.ru

Теория фазовых равновесий относится к химической термодинамике, в то время как большинство экспериментальных исследований диаграмм состояний выполнено в связи с конкретными технологическими проблемами. Использование термодинамического подхода при построении фазовых диаграмм позволяет существенно сократить объем экспериментальных исследований, так как дает возможность проводить физически корректную экстраполяцию измеренных свойств на те значения переменных, при которых измерения отсутствуют. По сути, использование термодинамических соотношений между равновесными значениями переменных позволяет строить термодинамические модели фаз при ограниченном наборе входной информации. В этом случае эксперимент ставится только при недостатке данных или для проверки результатов расчета.

Целью настоящей работы была проверка возможности использования метода выпуклых оболочек для расчета равновесий жидкость-пар в системах с различным характером межмолекулярных взаимодействий. Для рассмотрения были выбраны три бинарные системы с разными типами фазовых диаграмм: «чечевица» (тетрахлорметан-гептан I), с симметричным (ацетон-гексан II) и асимметричным (вода-этанол III) азеотропами.

Для описания избыточных энергий Гиббса растворов были использованы модели: Маргулеса, Вильсона, NRTL и UNIQUAC. Параметры термодинамических моделей определены при аппроксимации экспериментальных данных по концентрационным зависимостям давлений паров компонентов, опубликованным ранее [1]. При выборе конкретной модели раствора учитывались:

- качество описания имеющихся экспериментальных данных,
- статистическая значимость параметров модели,
- чувствительность модели к изменению массива входных данных.

Рекомендуемые значения параметров выделены в таблице.

	Маргулес	Вильсона	NRTL	UNIQUAC
I	$A_{12}=\mathbf{0.201 \pm 0.01}$ $A_{21}=\mathbf{0.172 \pm 0.02}$	$\lambda_{12}=125 \pm 63$ $\lambda_{21}=33 \pm 89$	$g_{12} - g_{22}=279 \pm 82$ $g_{21} - g_{11}=-122 \pm 59$	$g_{12} - g_{22}=-23 \pm 59$ $g_{21} - g_{11}=74 \pm 64$
II	$A_{12}=1.797 \pm 0.03$ $A_{21}=1.788 \pm 0.07$	$\lambda_{12}=\mathbf{1090 \pm 38}$ $\lambda_{21}=\mathbf{387 \pm 28}$	$g_{12} - g_{22}=641 \pm 46$ $g_{21} - g_{11}=590 \pm 52$	$g_{12} - g_{22}=-40 \pm 20$ $g_{21} - g_{11}=515 \pm 36$
III	$A_{12}=1.179 \pm 0.06$ $A_{21}=0.79 \pm 0.1$	$\lambda_{12}=926 \pm 16$ $\lambda_{21}=292 \pm 28$	$g_{12} - g_{22}=\mathbf{1260 \pm 10}$ $g_{21} - g_{11}=\mathbf{-82.4 \pm 6}$	$g_{12} - g_{22}=52 \pm 11$ $g_{21} - g_{11}=347 \pm 14$

Для расчета фазовых диаграмм систем использован метод выпуклых оболочек. Получены изотермические и изобарные сечения диаграмм состояний систем тетрагидрофуран-гептан, ацетон-гексан и вода-этанол.

Литература

1. Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольный А.М. Равновесие жидкость-пар: Справ. Л.; Химия, 1987, с. 336.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00506-а)

Кристаллические диалкилдитиофосфатные комплексы Pt(II): синтез, строение и мультаядерная (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) MAS ЯМР спектроскопия¹

Луценко Ирина Александровна²

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

E-mail: irinalu05@rambler.ru

подавляющее большинство известных к настоящему времени *O,O'*-диалкилдитиофосфатных комплексов платины(II) представляют собой жидкие вещества. В связи с этим представляло интерес получить и исследовать строение кристаллических комплексов платины(II).

В представляемой работе препаративно выделены новые комплексы платины(II) общего состава $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]$ ($\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$, *cyclo*- C_6H_{11}), а также новая кристаллическая модификация $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$. Строение и спектральные свойства полученных соединений были изучены по данным РСА и мультаядерной (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) MAS ЯМР спектроскопии.

По данным MAS ЯМР ^{13}C установлен индивидуальный характер всех полученных веществ. При этом спектры ЯМР ^{31}P отражают структурную эквивалентность дитиофосфатных групп, входящих в состав каждого из комплексов, и существование спин-спиновых взаимодействий ^{31}P – ^{195}Pt . Для количественной характеристики анизотропии хим.сдвига ^{31}P из полных MAS ЯМР спектров был выполнен расчет анизотропии хим.сдвига ^{31}P - $\delta_{\text{aniso}} = (\delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}})$ и параметра асимметрии - $\eta = (\delta_{\text{yy}} - \delta_{\text{xx}})/(\delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}})$. Полученные для комплексов платины(II) значения η , лежащие в диапазоне 0.98–0.75, свидетельствуют о преимущественно ромбическом характере тензоров хим.сдвига ^{31}P . Наименьшие, среди изученных дитиофосфатов различных металлов, величины δ_{aniso} позволяют прогнозировать для комплексов платины минимальные значения углов SPS. Из данных ЯМР ^{195}Pt следует, что ^{195}Pt взаимодействует с ядрами ^{31}P , а атомы платины занимают единственные структурные положения в составе исследуемых комплексов. Форма и направленность полных MAS ЯМР спектров отвечает тензорам хим.сдвига ^{195}Pt близким к аксиально-симметричным (для случая $\delta_{\text{zz}} > \delta_{\text{xx}} \approx \delta_{\text{yy}}$), что согласуется с ожидаемым плоско-квадратным строением хромофоров $[\text{PtS}_4]$.

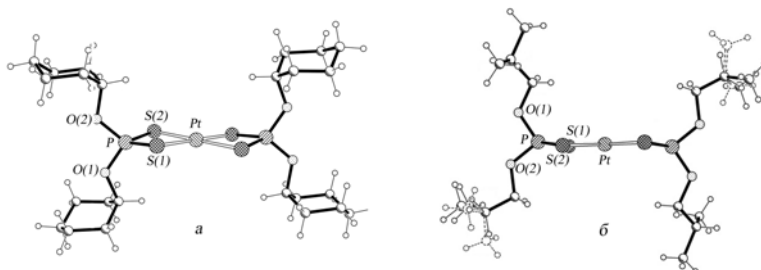


Рис. 1. Молекулярные структуры $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-\text{cyclo}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]$ (а) и $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (б)

В молекулярных структурах centrosymmetric комплексов $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]$ и $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$, разрешенных по данным РСА, дитиофосфатные лиганды *S,S'*-бидентатно координированы комплексообразователем с образованием малоразмерных четырехчленных металлоциклов $[\text{PtS}_2\text{P}]$. Атомы платины находятся в окружении четырех атомов серы, а геометрия хромофора $[\text{PtS}_4]$ близка к плоскостной (dsp^2 -гибридное состояние металла). Как и ожидалось из данных MAS ЯМР ^{31}P , углы SPS характеризуются наименьшими, среди ранее изученных дитиофосфатов металлов, значениями: 101.79° и 102.39° , соответственно. Циклические фрагменты $-\text{C}_6\text{H}_{11}$ характеризуются конформацией «кресло».

¹ Работа поддержана грантом Президиума ДВО РАН (проект № 06-III-B-04-099).

² Автор выражает признательность проф., д.х.н. Иванову А.В. за помощь в подготовке материалов исследования.

Изучение активного сайта ацетилхолинэстеразы методом КМ/ММ¹**Луцеккина С. В., Боченкова А. В., Морозов Д. И., Немухин А. В.***Институт биохимической физики РАН, Москва, Россия**E-mail: burunduk@gmail.com*

Ацетилхолинэстераза (АХЭ) – фермент, принадлежащий к классу сериновых гидролаз, являющийся ключевым компонентом холинэргических синапсов мозга и нервно-мышечного соединения. Основная биологическая роль фермента – обрыв передачи нервного импульса при помощи быстрого гидролиза в синаптической щели нейромедиатора ацетилхолина с образованием холина и уксусной кислоты. Нарушения в работе АХЭ приводят к таким тяжелым заболеваниям, как болезнь Альцгеймера; различные боевые отравляющие вещества имеют своей целью ингибирование АХЭ – этим обусловлен сильный научный интерес к этому ферменту [1].

Развитие комбинированных методов квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ), впервые представленных около 20 лет назад, существенно расширило рамки применимости вычислительных методов для решения сложных задач биохимии. Сочетая в себе точность квантово-химических расчетов с широкими возможностями молекулярно-механического моделирования, эти методы позволили исследовать многие биохимические процессы на молекулярном уровне, в частности, детализировать механизмы ферментативных реакций с учетом реального белкового окружения.

В данной работе исследовалась реакция гидролиза ацетилхолина в активном центре ацетилхолинэстеразы методом КМ/ММ. Расчеты на квантовом уровне проводились методом функционала электронной плотности с использованием функционала РВЕ0 в базисе 6-31G*. Для описания молекулярно-механических взаимодействий использовалось поле AMBER 99.

Выбор аминокислот, рассматриваемых в квантовой части модели оказывает сильное влияние на результат моделирования, геометрические характеристики структур, энергетический профиль реакции. Рассмотрены различные варианты, что позволило определить роль аминокислот активного сайта в процессе гидролиза.

Также были рассмотрены незаряженные субстраты ацетилхолинэстеразы, для которых известны из литературы кинетические характеристики. Проведено моделирование гидролиза этих субстратов и воспроизведены экспериментальные характеристики.

Литература

1. Варфоломеев С. Д. и др. (2004) Семейство биосенсорных анализаторов для оценки «эстеразного статуса» организма // Химическая и биологическая безопасность. № 1–2 (13–14), стр. 21–31.

¹ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 07-03-00059)

Физико-химические свойства биядерных комплексов меди (II) и никеля (II) с бис-ацилгидразами на основе 2,6-диформил-4-метилфенола

Маевский О.В.

Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: Zuvs@yandex.ru

Синтезирована серия биядерных комплексных соединений Cu(II), Ni(II) на основе бис-гидразонов 2,6-диформил-4-метилфенола типа 1

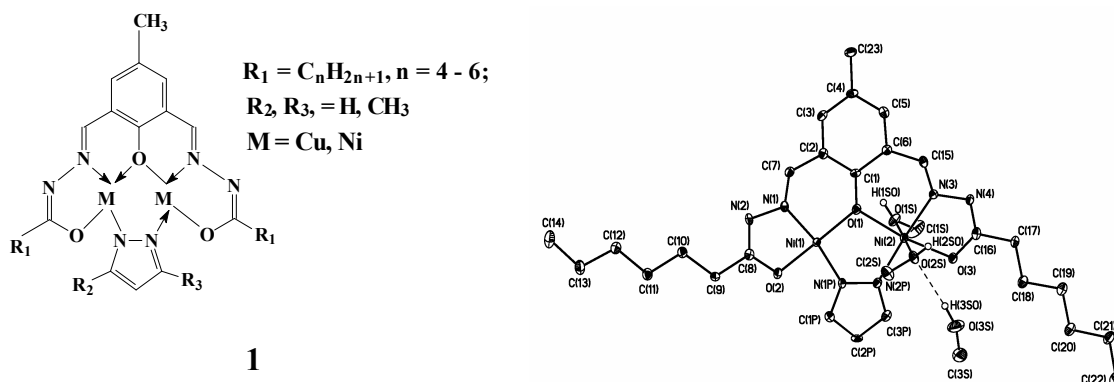
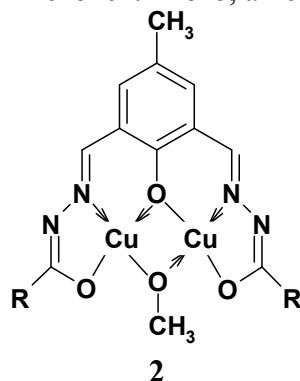


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса Ni (II)

На основании данных ИК, ЯМР-Н¹, EXAFS спектроскопии и магнетохимии установлены состав и строение выделенных соединений. Строение комплекса $[Ni_2L(Pz)] \cdot 2CH_3OH$, где L – трижды депротонированная форма бис-гидразонов ($R_1 = C_6H_{13}$), Pz – пиразол подтверждено рентгеноструктурным анализом (Рис. 1). В данном комплексе окружении двух ионов никеля различно – плоско-квадратное и октаэдрическое. Изучение магнитных свойств комплексов меди (II) в температурном интервале 80-300 К показало, что все они характеризуются обменным взаимодействием антиферромагнитного типа; величины $2J$, рассчитанные в изотропном приближении Гейзенберга-Дирака-ВанФлека [1-2] составляют $-240 \div -360 \text{ см}^{-1}$, что практически совпадает со значениями обменных параметров для синтезированных нами ранее комплексов типа 2 [3-4] с симметричным обменным фрагментом, в котором второй канал обмена формируется за счет метоксильного, а не гетероциклического мостика.



Литература

1. Bleaney B., Bowers K.D. // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1952. V. 214. P. 451.
2. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. М.Наука, 1980, 302 с.
3. Левченков С.И., Луков В.В., Коган В.А., и др. // Журн. неорган. химии, 1997. Т.42. №7. С.1110
4. Луков В.В., Левченков С.И., Щербаков И.Н. и др // Коорд. химия, 1997. Т.23. №7. С.544

Определение порога перколяции в композитной системе терморасширенный графит – сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом**Маклаков Сергей Сергеевич, Поликарпова Ксения Игоревна, Архангельский Игорь Валентинович***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
maklakovmc@mail.ru*

В настоящее время композитные материалы широко используются в различных отраслях производства. Особенное распространение среди таких материалов приобрели углерод – полимерные композиты. Причиной широкого использования композитов является их относительно низкая плотность при одинаковых с традиционными материалами свойствах. В частности, такие материалы используются при изготовлении биполярных пластин для водородных элементов питания. В связи с этим, композитные материалы должны удовлетворять требованиям, устанавливающим ограничения на их использование по различным параметрам, и исследование фундаментальных физико-химических параметров таких систем является актуальной задачей.

Целью работы являлось определение значения порога перколяции композитного материала, полученного из терморасширенного графита в виде дроблёной графитовой фольги и сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом («фторопласт-42»). Для определения порога перколяции были выбраны составы с малым содержанием углеродного наполнителя.

Композитные материалы были получены смешением и последующим упариванием раствора сополимера в ацетоне известной концентрации с фракцией дроблёной графитовой фольги с размером частиц 100 мкм.

Образцы композитных материалов для измерения электропроводности были получены методом горячего прессования из порошка композитной смеси при температуре 150°C и давлении 200 атм. Для создания контактов использовалась медная фольга.

Значения удельной электропроводности образцов определялись с помощью метода импедансной спектроскопии. Полученная зависимость электропроводности от состава представляет собой возрастающую функцию с характерным ступенчатым изгибом. Значение порога перколяции определено равным $4,50 \pm 0,02$ об.%, как значение содержания углеродного наполнителя на середине изгиба.

Помимо этого, методами дифференциальной сканирующей калориметрии было исследовано изменение степени кристалличности полимерной матрицы в зависимости от содержания в композите углерода. Полученная зависимость представляет собой убывающую функцию без каких-либо характерных особенностей. Из значений электропроводности образцов с разной степенью кристалличности видно, что последняя слабо влияет на токопроводящие свойства образца.

Также были проведены аналогичные исследования электропроводности нескольких образцов, отличающихся тем, что используемый углеродный наполнитель был предварительно подвергнут процессу объёмного пироуплотнения углеродом со степенью пироуплотнения 4%. Из полученных данных следует, что пироуплотнение частиц наполнителя сильно влияет на электропроводность образцов и сдвигает порог перколяции в область меньших концентраций.

Изучение адсорбционно-десорбционных явлений для брома на техническом углероде

Максимов Денис Александрович¹

Нижнекамский Химико-Технологический Институт, Нижнекамск, Россия
E-mail: lama.82@mail.ru

Введение

Наиболее простым и эффективным способом существенного улучшения комплекса свойств полимеров является их химическая модификация, в частности галогенирование каучуков. Поэтому была разработана альтернативная традиционной технология галогенирования каучуков с углеводородной структурой без их предварительного растворения. При этом на технический углерод, перед вводом в эластомер, наносится галоген из растворителя. Отсюда следует важность установления характера взаимодействия галогена с техническим углеродом.

Методы

В качестве объекта исследования были выбраны активный технический углерод П-245 и его аналоги серии N (N220, N330, N339). Адсорбция и десорбция брома из растворов в четыреххлористом углероде и гексане изучались с использованием спектроскопического метода. Показатели технического углерода до и после модификации проверялись согласно соответствующих ГОСТов и ТУ.

Результаты

Из данных проведенных исследований видно, что скорость процесса адсорбции сильно зависит от температуры (при изменении температуры с 25 до 55°C скорость адсорбции за первую минуту увеличивается практически в 3 раза), но имеет одинаковый характер независимо от типа растворителя. Учитывая же степень завершенности процессов адсорбции в этом диапазоне температур, установлено низкое значение энергии активации, что говорит о физическом характере механизма процесса. С увеличением температуры значительно уменьшается равновесная степень десорбции, что свидетельствует о наличии вторичных процессов химического взаимодействия различных активных групп с галогеном или протекании диффузионного проникновения галогена в поры адсорбента.

Основные показатели технического углерода, такие как структурность и удельная поверхность по БЭТ не сильно меняются (уменьшение для разных марок сажи колеблется от 2 до 10 %). Гораздо более серьезные изменения наблюдаются в значениях йодного числа, которые уменьшаются до 40% от исходной величины, а характер изменения этого показателя сильно напоминает кривые десорбции.

Литература

1. Дорожкин В.П., Хусаинова Р.М., Шияпов Р.Т. и др. (2003) Патент РФ. Способ получения галогенированных полимеров. № 2217440, 2003.
2. Дорожкин В.П., Максимов Д.А. (2005) Патент РФ. Галогенирование полимеров. № 2265613, 2005.
3. Максимов Д. А., Дорожкин В. П., Мосолов В.В. (2006) Изучение некоторых особенностей адсорбции брома из растворов четыреххлористого углерода на техническом углероде // «Бутлеровские сообщения», т.8, №3, 2006, с.31-32.

¹ Автор выражает признательность своему руководителю профессору, д.х.н. Дорожкину В.П. за помощь в работе, а так же администрации и ЦЗЛ ОАО «НЗТУ» за помощь в проведении экспериментов и анализов.

Изменение показателя химического потребления кислорода воды, содержащей клетки дрожжей**Старчевский В. Л., Максимив Н. Л.***Национальный университет «Львовская политехника», Институт химии и химической технологии, каф. ЗХ, г. Львов, Украина*

Интенсивное развитие промышленности приводит к увеличению количества загрязненных разнообразными примесями отработанных сточных вод [1]. Степень загрязнения сточных вод определяют по показателям биологического потребления кислорода (БПК) и химического потребления кислорода (ХПК) [2]. Но в связи с долговременностью определения БПК чаще используют показатель ХПК, в особенности, если вода содержит органические вещества, стойкие к биологическому окислению. Целью нашей работы было исследование влияния процессов, которые происходят в ней в аэробных и анаэробных условиях, на изменение величины ХПК. Нами установлено, что в аэробных условиях в поверхностном слое величина ХПК дисперсий медленно увеличивается, достигая максимума на протяжении 6-10 суток и дальше остается постоянным на протяжении 2-х месяцев. Величина ХПК в начальный период времени 1-2 сутки определяется количеством живых микроорганизмов, а после 3-4 сутки основной вклад в величину ХПК вносит концентрация водорастворимых продуктов распада бактерий. Исследования оптической плотности дисперсий, что хранились в аэробных условиях, показали уменьшение количества клеток дрожжей, что связано с автолизом дрожжевых клеток. Данные экспериментов показывают, что в аэробных условиях происходит автолиз дрожжей и окислительное декарбоксилирование выделенных ими аминокислот преимущественно к аминам, поскольку рН дисперсии увеличивается к величине 6,6-6,8, а дальше остается практически постоянным, что подтверждает выделение водорастворимых кислот в процессе разрушения дрожжевых клеток. Исследование рН и оптической плотности в анаэробных условиях показали, что рН дисперсий снижается, что свидетельствует об ином механизме образования и составе водорастворимых органических веществ. Рядом с процессом разрушения дрожжей в дисперсии размножаются гнилостные бактерии, но влияние водорастворимых органических продуктов на показатель ХПК в равновесных условиях значительно больше, чем живых бактерий. Таким образом, процессы, которые происходят в воде в аэробных и анаэробных условиях, имеют разное влияние на показатель химического потребления кислорода. Величина ХПК воды в аэробных условиях связана с присутствием живых клеток дрожжей, а также с концентрацией водорастворимых органических продуктов распада бактерий: на первом этапе процесса определяется количеством живых дрожжевых клеток, а в дальнейшем – концентрацией водорастворимых продуктов их распада. В анаэробных условиях механизм образования и состав водорастворимых органических продуктов не имеет существенного влияния на показатель ХПК.

Литература

1. S. Lohner und E. Gilbert. Oxidation organischer Verbindungen durch Ultraschall - Einfluss von Chlorid auf die Bildung chlororganischer Verbindungen. 1. Jahrgang, Heft 3, 84-94 (2002)
2. Nasser S. et al. Determination of the ultrasonic effectiveness in advanced wastewater treatment. // Environ. Health Sci. Eng. -2006. - Vol. 3, №2, pp. 109-11

Термохимические свойства никелатов лития $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{O}_2$

Матвеева Мария Александровна

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова

Факультет наук о материалах

Москва, Россия

matveeva@td.chem.msu.ru

Материалы на базе сложных оксидов широко применяются в различных областях науки и техники. В частности, никелат лития LiNiO_2 часто используется в качестве катодного материала в химических источниках тока. Его полезные свойства существенно зависят от таких характеристик материала, как степень кристалличности, микроструктура поверхности, катионная стехиометрия и др. В этой связи поиск новых способов получения LiNiO_2 с улучшенными функциональными свойствами по-прежнему является актуальной задачей.

Оптимизацию условий синтеза целесообразно проводить на базе физико-химической модели процесса. Для построения такой модели необходимо иметь информацию о термодинамических свойствах реагентов, промежуточных и конечных продуктов. Целью данной работы является определение термохимических свойств никелата лития методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

В работе использованы образцы состава $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{O}_2$, полученные по твердофазной методике. Идентификация препаратов проведена методом РФА и химическим анализом на содержание металлов.

Методом ДСК измерена температурная зависимость теплоемкости образцов в интервале $-100 - 250^\circ\text{C}$. С использованием полученных экспериментальных данных рассчитан температурный вклад в энтальпию никелатов.

Значение стандартной энтропии образцов оценено по соотношению

$$S(T) = \sum_{i=1}^n a_i \left[\frac{(\theta_i/T)}{\exp(\theta_i/T) - 1} - \ln(1 - \exp(-\theta_i/T)) \right]^1, \text{ коэффициенты которого получены}$$

путем оптимизации при описании экспериментальной кривой температурной

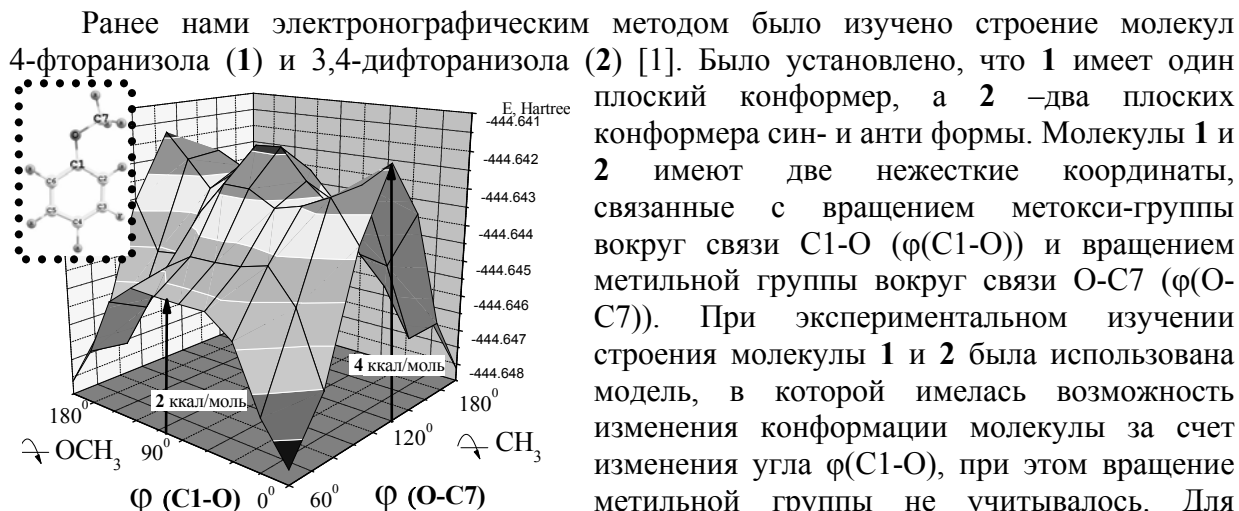
зависимости теплоемкости полиномом
$$C_p(T) = \sum_{i=1}^n a_i \frac{(\theta_i/T)^2 \exp(\theta_i/T)}{(\exp(\theta_i/T) - 1)^2}^1.$$

Рассчитанные значения S°_{298} сопоставлены с результатами численного интегрирования кривой $C_p(T)$, измеренной методом адиабатической калориметрии от низких температур. Сделан вывод о целесообразности использования предложенного в настоящей работе метода оценки энтропии применительно к сложным оксидам.

¹ Г.Ф. Воронин. Расчет термодинамических свойств вещества методом молекулярного подобия. Сборник «Современные проблемы физической химии», Москва, Изд-во МГУ, 1972, Т.6, С. 79-91

Конформационные свойства молекул 4-фторанизола и 3,4-дифторанизола¹Медведева Юлия Сергеевна¹, Гиричева Нина Ивановна¹, Гиричев Георгий Васильевич²¹ Ивановский государственный университет, Иваново, Россия² Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: juliya-l@list.ru



Ранее нами электронографическим методом было изучено строение молекул 4-фторанизола (**1**) и 3,4-дифторанизола (**2**) [1]. Было установлено, что **1** имеет один плоский конформер, а **2** – два плоских конформера син- и анти формы. Молекулы **1** и **2** имеют две нежесткие координаты, связанные с вращением метокси-группы вокруг связи C1-O ($\phi(\text{C1-O})$) и вращением метильной группы вокруг связи O-C7 ($\phi(\text{O-C7})$). При экспериментальном изучении строения молекулы **1** и **2** была использована модель, в которой имелась возможность изменения конформации молекулы за счет изменения угла $\phi(\text{C1-O})$, при этом вращение метильной группы не учитывалось. Для проверки справедливости этого предположения нами было проведено сканирование поверхности потенциальной энергии молекулы **1** в зависимости от значений как угла $\phi(\text{C1-O})$, так и угла $\phi(\text{O-C7})$. При расчетах использовался метод MP2/6-31G*. На рисунке видно, что для плоской конформации барьер внутреннего вращения группы –CH₃ в два раза превышает барьер внутреннего вращения группы –OCH₃ и составляет 4.0 ккал/моль (тепловая энергия RT=0.6 ккал/моль). Интересно отметить, что вращение метильной группы в ортогональной конформации происходит значительно легче. В этом случае барьер внутреннего вращения группы –CH₃ составляет 2.0 ккал/моль. Такое снижение барьера внутреннего вращения можно объяснить значительным уменьшением стерического взаимодействия между атомами водорода группы –CH₃ и фенильным фрагментом в ортогональной конформации ($\phi(\text{C1-O}) = 90^\circ$). Величины барьеров внутреннего вращения подтверждают правильность модели, использованной в электронографическом анализе: плоские конформеры молекул **1** и **2** являются довольно жесткими молекулярными структурами. Проанализированы причины устойчивости плоских конформаций изученных молекул. При рассмотрении вопроса о релаксации геометрических параметров молекулы с изменением торсионного угла $\phi(\text{C1-O})$, отмечено, что существенное изменение геометрических параметров молекулы начинается, когда торсионный угол $\phi(\text{C1-O})$ становится больше $25\text{--}30^\circ$.

Литература

1. N.I.Giricheva, G.V.Girichev, Ju.S.Levina, H.Oberhammer. Molecular structures and conformations of 4-fluoroanisole and 3,4-difluoroanisole: gas electron diffraction and quantum chemical calculations // J.Mol.Struct., 2004, V.703, P.55-62.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ и DFG (гранты № 07-03-91561_ННИО_а и 413 RUS 113/69/0-6).

Новая функция для аппроксимации потенциальных кривых двухатомных молекул

Мешков Владимир Владимирович

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: meshkov@laser.chem.msu.ru

Современные задачи молекулярной физики предъявляют повышенные требования к точности потенциалов межатомного взаимодействия. В настоящее время основным методом получения высокоточных потенциальных кривых является решение обратной спектроскопической задачи с использованием экспериментальных спектров высокого разрешения. Чтобы решить данную задачу необходимо использовать некоторую функцию, приближающую потенциал, параметры которой находятся минимизацией сумм квадратов отклонений экспериментальных уровней энергии от расчетных. Обычно используемые для этих целей модификации потенциалов Ленарда-Джонса и Морзе часто непригодны из-за нелинейности относительно варьируемых параметров, которая отрицательно влияет на сходимость. Кроме того, эти функции неправильно отражают асимптотику потенциала, что может быть существенно при моделировании процессов рассеяния. Альтернативное использование кусочно-аналитических моделей часто приводит к нефизическому поведению потенциала вблизи точек сшивки.

В данной работе предлагается аналитическая функция, аппроксимирующая потенциал в области $[r_0; \infty)$

$$U(r) = \frac{1}{\left(\frac{r}{r_a}\right)^6 + 1} \sum_{k=0}^m c_k T_k(z),$$

$$z = \frac{r^2 - r_a^2}{r^2 + r_a^2 - 2r_0^2},$$

где r_a – некоторая константа ($r_a > r_0$), $T_k(z)$ – полином Чебышева 1-го рода.

Данная функция линейна относительно варьируемых параметров, имеет правильное асимптотическое поведение и достаточно гибкая, чтобы описывать высокоточные спектральные данные. Использование полиномов Чебышева дает дополнительную численную стабильность.

С помощью новой функции, путем обработки имеющихся фурье-спектров высокого разрешения, были получены потенциальные кривые основных состояний молекул KCs и NaCs, описывающие экспериментальные данные с точностью около 0.002 см^{-1} .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-03-32330) и ИНТАС (INTAS YSF 06-1000014-5964).

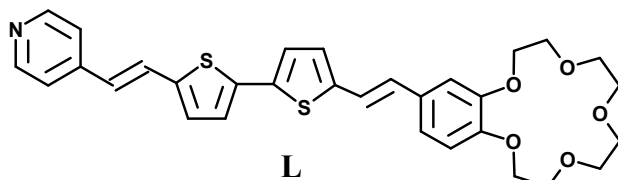
Влияние процесса комплексообразования на оптические и электрохимические свойства фотовольтаической системы на основе краун-содержащего олиготиофена

Мизерев Артемий Александрович

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

E-mail: mart-06@mail.ru

Лиганд L является примером фотовольтаического соединения, обладающего одновременно высокой оптической и электрохимической активностью.



Представленная молекула содержит два центра координации: бензокраун-эфир и пиридиниевый фрагмент. Известно, что бензо-15-краун-5-эфир в ацетонитриле образует достаточно прочные комплексы с катионами щелочноземельных металлов, причем, для Mg^{2+} характерно образование инклюзивных комплексов, в то время как Ca^{2+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} могут образовывать как комплексы состава 1:1, так и комплексы «сэндвичевого» типа. Катионы тяжелых металлов Cd^{2+} , Hg^{2+} и Fe^{2+} координируются по пиридиниевому фрагменту с образованием комплексов различной стехиометрии.

Координация катионов металлов по краун-эфирному фрагменту вызывает гипсохромный сдвиг спектра поглощения. При этом величина оптического отклика невелика. Координация по пиридиниевому фрагменту вызывает bathохромный сдвиг спектра поглощения. Оптический отклик в этом случае более значительный.

Электрохимическая активность комплексов аналогична оптической активности. Комплексы с краун-эфирным фрагментом не проявляют электрохимической активности, а с пиридиниевым фрагментом электрохимический отклик значителен.

При образовании комплекса катионов металлов с краун-эфирным фрагментом наблюдается разгорание флуоресценции, координация по пиридиниевому фрагменту ведет к тушению флуоресценции. В частности при образовании комплекса с катионом Fe^{2+} происходит полное тушение флуоресценции, предположительно из-за передачи поглощенной энергии на перенос электрона в комплексе.

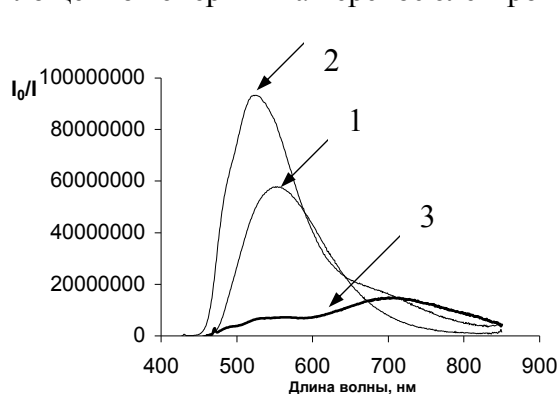


Рис.1а. Спектры флуоресценции L в виде свободного лиганда (1) в виде комплекса с $Mg(ClO_4)_2$ (2) и $Hg(ClO_4)_2$ (3). Спектры были сняты в ацетонитриле $[L] = 5 \times 10^{-5}$ М, $[Mg^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$ М, $[Hg^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$ М, длина волны возбуждения 418 нм.

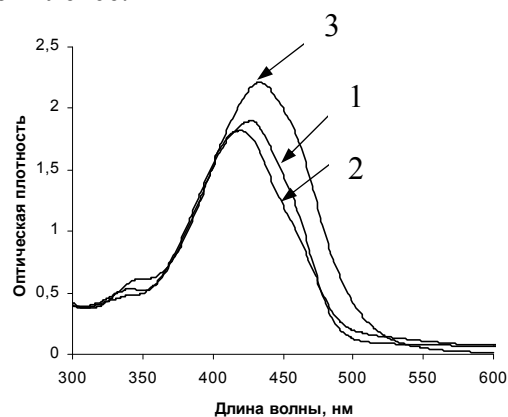


Рис.1б. Спектры поглощения L в виде свободного лиганда (1) в виде комплекса с $Ba(ClO_4)_2$ (2) и $Cd(ClO_4)_2$ (3). Спектры были сняты в ацетонитриле $[L] = 5 \times 10^{-5}$ М, $[Ba^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$ М, $[Cd^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$ М.

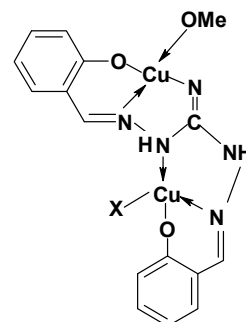
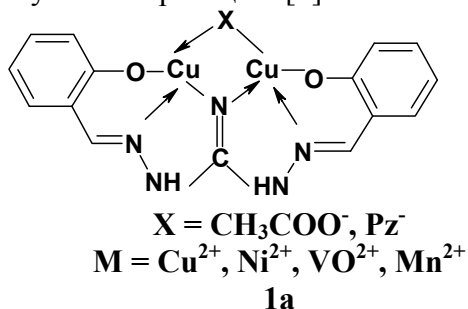
Магнетохимическое исследование комплексов переходных металлов на основе бис-гидразона 1,3-диаминогуанидина

Мищенко Анна Викторовна

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
anuta84@forexmail.net

С целью получения новых магнитоактивных материалов синтезированы бис-гидразон – продукт конденсации салицилового альдегида с 1,3-диаминогуанидином и комплексы переходных металлов на его основе состава LM_2X (L — триждыдепротонированная форма гидразона, X = CH_3COO^- , пиразол).

Состав и строение лигандов и комплексов установлены на основании элементного анализа, ИК, УФ, ЯМР- 1H спектроскопии и низкотемпературной магнетохимии. Магнетохимическое исследование комплексов Cu (II), Mn (II) и Ni (II), VO(II) показало, что все комплексы характеризуются обменным взаимодействием антиферромагнитного типа между парамагнитными ионами металлов в биядерной молекуле. Результаты магнитных измерений для металлохелатов Cu(II) и VO(II) позволили сделать вывод о реализации при комплексообразовании двух типов биядерных комплексов – **1a** и **1b**, существенно различающихся каналами трансляции обменного взаимодействия между парамагнитными центрами. Причиной такого предположения являются полученные нами ранее данные по физико-химическим свойствам аналогичных биядерных металлохелатов меди с бис-карбогидразоном салицилового альдегида, которые со временем претерпевают твердофазную изомеризацию [1].



В рамках теории изотропного обмена ГДВФ рассчитаны величины обменных параметров изомерных структур, составляющие $-360 \div -440 \text{ см}^{-1}$ для комплексов **1a** и $-20 \div -56 \text{ см}^{-1}$ для комплексов **1b**, что хорошо согласуется с различной природой обменных каналов изомерных структур **1a** и **1b**. При взаимодействии бис-гидразона с солями Mn(II) и Ni(II) образуются комплексные соединения типа **1a**. Параметр обменного взаимодействия для биядерного комплекса Mn (II) (X = Pz) $J = -13 \text{ см}^{-1}$. Значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ комплекса Ni(II) (X = Pz) составляет 2.1 М.Б. в расчете на один ион металла в биядерной молекуле и практически не зависит от температуры. Очевидно, что данное обстоятельство может быть интерпретировано реализацией двух типов координационного окружения ионов никеля в биядерной молекуле: плоскоквадратного диамагнитного и октаэдрического высокоспинового за счет дополнительной межмолекулярной аксиальной координации. При этом значение эффективного магнитного момента, рассчитанное на биядерную молекулу, соответствует 3.14 М.Б., что является обычным для иона никеля (II) ($S = 1$) с октаэдрической симметрией координационного узла.

Литература

1. Коган В.А., Луков В.В., Новоторцев В.М., Еременко И.Л., Александров Г.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 3, С. 659.

Определение начальных скоростей химических реакций методом Грегори – Ньютона. Алгоритмизация метода

Моисеев Д.Н.

Московская академия комплексной безопасности, Тульский филиал

В работе рассмотрен аналитический метод Грегори-Ньютона определения начальной скорости химической реакции. Для упрощения расчетов создан программный комплекс **NEWTON**. Скорость большинства химических реакций нелинейна во времени. При кинетическом анализе механизма процесса всегда существует задача возможно более точного определения начальной скорости реакции. По значениям начальных скоростей реакций выявляют порядок реакции в соответствии с основным уравнением химической кинетики $W_0 = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$. Если концентрации реагентов поддерживаются постоянными, то по начальным скоростям при разных температурах определяют механизм, энергию активации изучаемой реакции и т.д. Существует ряд графических и аналитических методов определения начальных скоростей реакций [1]. Точность графических определений начальной скорости химической реакции недостаточно высока. Аналитический метод Грегори-Ньютона [2] достаточно точен, но из-за относительной громоздкости расчетов используется незаслуженно мало. Математическая сторона метода, в простейшем случае, сводится к двум этапам. Во-первых, экспериментальные данные аппроксимируют с помощью интерполяционного полинома Ньютона (1), в результате чего получается необходимая для расчетов математическая функция. С помощью этой функции находят 4-5 значений концентраций реагента на начальной стадии процесса. Во-вторых, полученные через одинаковые временные интервалы Δt значения функции подставляются в полученную формулу для определения начальной скорости (W_0)(2):

$$y(t) = y_0 + \frac{\Delta y_0}{\Delta t} t + \frac{\Delta^2 y_0}{2!(\Delta t)^2} t(t-t_1) + \dots + \frac{\Delta^k y_0}{k!(\Delta t)^k} t(t-t_1)(t-t_2)\dots(t-t_{k-1}). \quad (1)$$

$$w_0 = \frac{\Delta y_0}{\Delta t} - \frac{\Delta^2 y_0}{2!(\Delta t)^2} t_1 + \frac{\Delta^3 y_0}{3!(\Delta t)^3} t_1 t_2 - \frac{\Delta^4 y_0}{4!(\Delta t)^4} t_1 t_2 t_3 \quad (2)$$

NEWTON – включает в себя все основные возможные алгоритмы.

Литература

- [1] Hoare J. // Chem. Educ. 1961. v38. p.570.
 [2] Israel D.A. // Biochim. Biophys. Acta. 1963. v73. p.152 – 155.

Электрохимическое поведение некоторых простых эфиров на Pt/Pt электроде

Мокшина Марина Сергеевна

Южно-Российский государственный технический университет (НПИ),

Новочеркасск, Россия

E-mail: Kubanova_MC@mail.ru

Топливные элементы (ТЭ) с органическим топливом с каждым годом привлекают все большее внимание. Самым распространенным и изученным топливом для низкотемпературных ТЭ является метанол /1/, однако постоянно ведется поиск других, менее токсичных топлив. В данной работе изучены адсорбция и окисление на платинированном платиновом электроде диметилового (ДМЭ) и диэтилового (ДЭЭ) эфиров, как возможных альтернативных топлив в низкотемпературных ТЭ.

Измерения транзиевтов потенциала Pt/Pt при введении его в контакт с раствором эфира показали, что ДМЭ и ДЭЭ хемосорбируются на поверхности электрода и процесс этот сопровождается дегидрированием и деструкцией адсорбирующейся молекулы. Дегидрирование ДМЭ протекает легче и при этом на электроде накапливается больше адсорбированного водорода $H_{адс}$. Для установления состава адсорбированных частиц использовался метод окисления в адсорбированном слое. В случае ДМЭ адсорбат состоит в основном из C1-частиц ($HCO_{адс}$ и $CO_{адс}$), окисляющихся при тех же потенциалах, что и продукты хемосорбции метанола и CO /2/ (рис.1). При адсорбции ДЭЭ накапливающиеся на электроде частицы окисляются при потенциалах $E_p > 1$ В (о.в.э.) и имеют в своем составе два или более атомов углерода, аналогично тому как это наблюдалось при адсорбции этанола /2/ и этиленгликоля /3/.

Поляризационные измерения, проведенные в растворах 0,5 М H_2SO_4 + 0,5 М соответствующего эфира, показали, что ДМЭ окисляется при потенциалах $E \approx 0,5-0,8$ В и практически не окисляется в кислородной области потенциалов, тогда как окисление ДЭЭ при $E \geq 1$ В только начинается (рис.2). Таким образом, ДМЭ может рассматриваться как возможный кандидат на замещение метанола в низкотемпературных ТЭ, тогда как особенности электрохимического поведения ДЭЭ свидетельствуют о бесперспективности его использования в данном направлении.

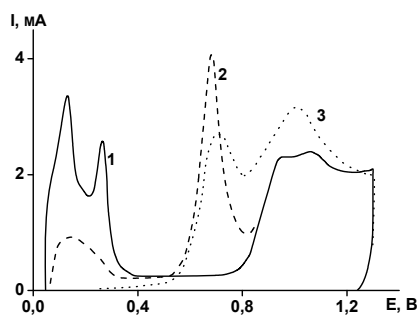


Рис.1. Потенциодинамические кривые окисления адсорбата, накопленного на Pt/Pt электроде при $E = 0,4$ В из раствора 0,5 М H_2SO_4 (1) + 0,5 М: 2 – ДМЭ; 3 – ДЭЭ. $V = 20$ мВ/с.

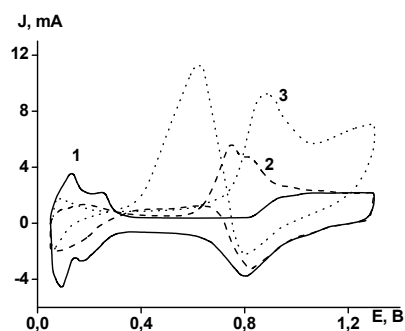


Рис.2 ЦВА Pt/Pt электрода, измеренные в растворе 0,5 М H_2SO_4 (1) и в присутствии 0,5 М: 2 – ДМЭ; 3 – ДЭЭ. $V = 20$ мВ/с.

Литература

1. Electrocatalysis. Ed. by J.Lipkowsky and P.N.Ross// New York. Willey-VCH. 2002. 376p.
2. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, В.В. Батраков Адсорбция органических соединений на электродах// М.: Наука. 1968. 334с.
3. Петрий О.А., Смирнова Н.В. // Электрохимия 1988.Т.24.С.522

Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Смирновой Н.В. за помощь в подготовке тезисов

Исследование и моделирование физико-химических характеристик разряда пористого кадмиевого электрода щелочных источников тока

Москвичев Александр Александрович, Гунько Юрий Леонидович

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Инженерный Физико-Химический факультет, Н.Новгород, Россия
e-mail: triboman@mail.ru

При разработке новых конструкций пористых кадмиевых электродов для Ni – Cd аккумуляторов с повышенными удельными характеристиками необходимо знание механизмов протекающих в них химических, электрохимических реакций и их математическое моделирование. При разряде пористого электрода затрудняются диффузионные процессы, приводящие к значительным изменениям концентрации у поверхности частиц активного вещества, образуется слой плохопроводящих продуктов на их поверхности, меняются структурные характеристики электрода. Результаты хронопотенциометрических и хроновольтамперометрических исследований говорят о наличии диффузионной, химической и электрохимической стадии в процессе анодного окисления кадмия. [1] Для более четкого определения параметров данного процесса был использован метод измерения электрохимического импеданса кадмиевого электрода в условиях ограниченного объема электролита.

Наиболее вероятная эквивалентная электрическая схема кадмиевого электрода в области анодных поляризации от 0 до 200 мВ, полученная в результате обработки данных импедансных измерений, состоит из: сопротивления электролита между рабочим и вспомогательным электродами; емкости двойного электрического слоя; сопротивления слоя продуктов окисления кадмиевого рабочего электрода; параллельных сопротивления диффузионного процесса и сопротивления гомогенной химической реакции.[2]

На базе проведенных исследований была создана математическая модель разряда пористого кадмиевого электрода. Данная модель позволяет учесть вклад жидкофазного и твердофазного механизма в процесс окисления кадмия, влияние концентрации и температуры электролита, толщины и пористости электрода, разрядной плотности тока на работу кадмиевого электрода и дает близкие к эксперименту данные (рисунок 1).

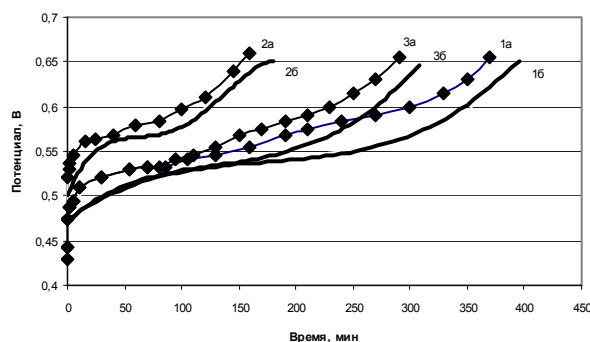


Рисунок 1 - Экспериментальные (а) и расчетные (б) разрядные кривые вальцованного кадмиевого электрода при различных плотностях разрядного тока и толщинах: 1а, 1б, 3а, 3б – $j = 8,4$ мА/см²; 2а, 2б – $j = 16,8$ мА/см²; 1,2 – толщина электрода 2 мм; 3 – толщина электрода 1,5 мм.

Литература

1. Москвичев А.А., Гунько Ю.Л., Михаленко М.Г. (2007) Механизм анодного окисления кадмия в щелочных растворах // Известия высших учебных заведений Химия и Химическая технология. Научно - технический журнал. Т. 50. вып. 11. – 2007. – с. 110-112.
2. Москвичев А.А., Гунько Ю.Л., Михаленко М.Г. (2008) Исследование окисления кадмия в щелочных растворах с применением тонкослойной ячейки // Известия высших учебных заведений Химия и Химическая технология Научно - Технический журнал. Т. 51. вып. 1. – 2008. – с. 90-93.

Низкотемпературное окисление наночастиц кобальта в пористых средах
Мугтасимов Александр Владимирович, Панкина Галина Викторовна, Чернавский
Петр Александрович.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
 химический факультет, Москва, Россия
 chern@kge.msu.ru*

Исследование кинетики окисления наночастиц кобальта проводилось *in situ* с использованием магнитного метода при помощи вибрационного магнитометра. Наночастицы кобальта получали восстановлением в токе водорода образцов, полученных путем пропитки различных носителей водным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ с последующей сушкой и прокаливанием в ячейке магнитометра, которая одновременно служила проточным микрореактором. Окисление наночастиц кобальта проводили, пропуская через реактор поток воздуха или 1% $\text{O}_2 + \text{N}_2$ с объемной скоростью 60 мл/мин с непрерывной регистрацией намагниченности. Окисление проводили при температуре 280 К.

В качестве пористых носителей были выбраны силикагели с разными диаметрами пор (6 нм, 10 нм, 15 нм, 30 нм) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с поверхностями 90, 203, 390 $\text{m}^2/\text{г}$. На основе каждого из этих носителей были приготовлены по два образца с расчетными концентрациями кобальта 5% и 20%. Для каждого из образцов на основе магнитных данных были измерены средний размер частиц и дисперсия распределения.

Кинетика окисления качественно описывается моделью Кабрера-Мотта. При обработке результатов измерений выяснилось, что практически для всех образцов начальная скорость окисления воздухом и степень окисления больше для более крупных кристаллитов кобальта (см. рис.1), в это же время при окислении тех же кристаллитов 1% $\text{O}_2 + \text{N}_2$ наблюдается обратная закономерность.

Сделана попытка объяснить это явление неравномерностью распределения металла в в пористой среде и особенностями двухкомпонентной диффузии газов.

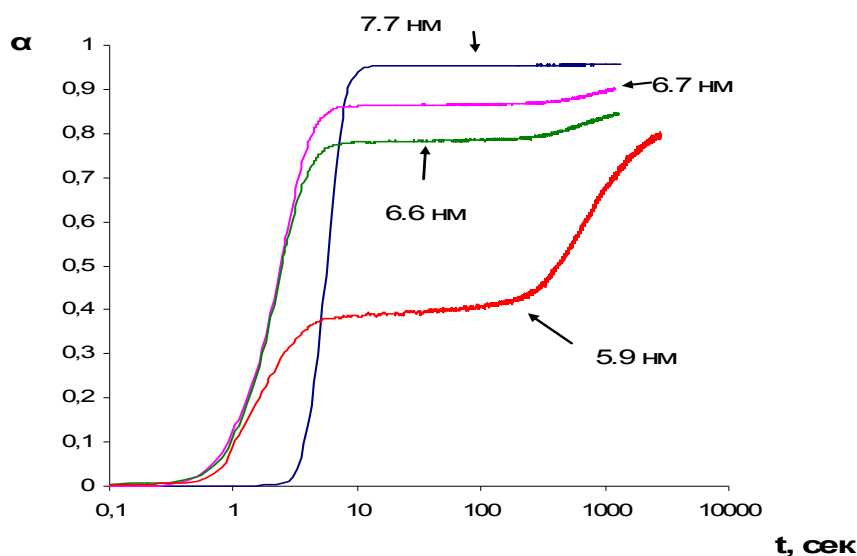
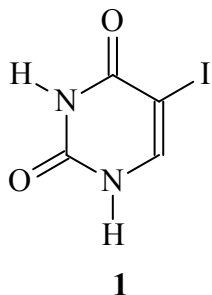


Рис.1 Зависимость степени окисления наночастиц кобальта (носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $S_{\text{уд.}} 203 \text{ m}^2/\text{г}$) от времени.

Изучение таутомерного равновесия 5-йодоурацила в водных растворах

Муксимова Г.С.¹, Иванов С.П.², Файзрахманов И.С.¹, Муринов Ю.И.²¹ Башкирский государственный университет² Институт органической химии Уфимского НЦ РАН

Известно, что 5-галогенозамещенные урацилы теоретически могут существовать в 6 таутомерных формах [1], из которых наиболее устойчивым и единственно выделенным является дикето-таутомер.



Ранее нами было предположено, что в водных растворах урацилов наблюдается таутомерное равновесие между дикето- и енольной формой, которое смещается в ту или иную сторону в зависимости от рН [2].

В данной работе изучалось таутомерное равновесие 5-йодоурацила (**1**) в водных растворах. Показано, что в водных растворах наблюдается таутомерное равновесие между дикето- и енольной формами **1**. На основании данных УФ спектроскопии определены константы и термодинамические характеристики равновесия **1** в водных растворах.

T, °C	K·10 ⁹	ΔG, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/моль·К
15	5,4±0,1	48±3	7,8±0,3	-131,2±0,2
25	5,9±0,5			
35	6,6±0,3			
45	7,3±0,5			

Обсуждается возможный механизм таутомерной перегруппировки.

1. Yekeler H., Ozbakir D. // J Mol Model., 2001. V. 7. P.103-111.
2. Иванов С.П., Муринов Ю.И. // Башк. хим. ж., 2006. Т. 13. № 1. С. 22-25.

Криосинтез и газочувствительные свойства наноструктурных пленок свинца¹**Мухин Максим Сергеевич***Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: nanochmist@mail.ru***Введение**

Нanomатериалы проявляют по сравнению с компактными материалами необычные свойства, которые определяются формой и размером наноструктурных объектов. Установление взаимосвязи между структурой и свойствами нанообъектов является актуальной задачей [1]. На основе подобных зависимостей, изменяя условия синтеза можно управлять структурой материала, его химическими, каталитическими и сенсорными свойствами [2].

Ранее вакуумным осаждением на керамические подложки при 80 К были получены наноструктурные пленки свинца, покрытые оксидной оболочкой, чувствительные к парам воды [3]. Замена оксидной оболочки на сульфидную может привести к увеличению проводимости и чувствительности.

Экспериментальная часть

В работе тонкопленочные образцы получали вакуумной конденсацией двумя способами (вакууме не ниже 10^{-4} тор). В первом – на охлаждаемую жидким азотом керамическую подложку (80 К) сначала конденсировали Pb, затем – PbS или H₂S и производили нагрев до 300 К. Второй способ отличался от первого тем, что после осаждения Pb подложку нагревали до 300К, а затем вновь охлаждали до 80 К и осаждали PbS или H₂S. Вычисленная толщина Pb ~ 250 нм; сульфидной оболочки, полученной осаждением PbS ~250 нм, а сероводородом ~2 нм.

Морфологию образцов изучали методом атомно-силовой микроскопии при комнатной температуре на воздухе.

Влияние адсорбции паров воды на сопротивление образцов изучали при 300 К и различных значениях относительной влажности (5–80%).

Результаты

Образцы, полученные модификацией H₂S и PbS с промежуточным отжигом имели шероховатую поверхность со средним размером неоднородностей 400 нм в диаметре.

Было показано, что обработанные сероводородом образцы на 2 порядка чувствительнее к парам воды, чем образцы, полученные осаждением PbS, и на 4 порядка по сравнению с оксидированными.

Литература

1. Ozin G., Arsenault A. Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005. 594 p.
2. Боченков В.Е., Сергеев Г.Б. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 11. С. 1084–1093.
3. Bochenkov V., Karageorgiev P., Brehmer L., Sergeev G.// Thin Solid Films. 2004. Vol. 458. p.

¹ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ № 05-03-32293.

Одностадийный синтез стеарата алюминия – загустителя смазочных масел*Найдёнова Светлана Сергеевна**Башкирский Государственный Университет, Уфа, Башкортостан, Россия.**E-mail: SvetaLanaN@mail.ru*

В последние годы интенсивно проводятся исследования, направленные на повышение экологической безопасности смазочных материалов как на стадии их эксплуатации, так и производства. Наблюдается повышенный интерес к использованию алюминиевых смазок, получаемых на основе моно-, ди- и тризамещенного мыла стеариновой кислоты, поскольку они обладают рядом преимуществ: экологичность, большая загущающая способность, высокая адгезия к металлическим поверхностям.[1,2]

В промышленности алюминиевое мыло получают по реакции двойного обмена[2], обрабатывая водный раствор натриевого мыла (St)Na 30-35% водным раствором алюминиево-калиевых квасцов, взятых в избытке от теоретически необходимого.

Основными недостатками указанных способов являются: многоступенчатость синтеза, использование дорогостоящих реагентов и кроме того при этом необходима тщательная отмывка готового продукта от ионов SO_4^{2-} при температуре 50-60°C, что предопределяет образование большого количества промывных вод (на 1 тонну продукта расходуется до 40 м³ воды).

Целью данной работы является разработка нового более дешевого экологически чистого способа получения алюминиевой пластичной смазки, а также изучения влияния концентрации и температуры приготовления алюминиевых мыльно-масляных растворов на вязкость индустриального масла и отработанного моторного масла.

Нами впервые разработан одностадийный синтез стеарата алюминия, который мы осуществили в аппарате гидроакустического воздействия (АГВ) в водной суспензии при комнатной температуре, используя твердую StH и Al₂O₃. Выявлены оптимальные условия синтеза: предварительное диспергирование StH при пониженных температурах (5-7°C), введение неионогенного ПАВ 0,1% от массы стеариновой кислоты, время синтеза – 30 мин. при 20-40°C. Выход алюминиевого мыла составил – 75%. Получили высокодисперсный порошок (d_{cp} =11-13 мкм) с узким мономодальным распределением частиц по размерам. Показали, что повышение температуры синтеза стеарата алюминия до 40 или 60°C не приводит к увеличению выхода продукта, но сопровождается снижением степени дисперсности (с 11 мкм до 18 мкм) и уширением распределения частиц по размерам.

Мы изучили влияние концентрации (5-20% масс.) и температуры приготовления пластичной смазки (индустриальное масло И-20А, отработанное масло, 100-200°C) на вязкость. Наличие двух участков повышенной вязкости на концентрационной зависимости (7% масс. и 12-18% масс.) мыльно-масляных растворов, приготовленных при 100°C, связаны с изменением надмолекулярных структур ПАВ. Приращение вязкости составило 43-45%. Самопроизвольное образование устойчивого олеогеля наблюдали при нагревании 18% мыльно-масляного раствора в температурном интервале 140-160°C, а 10% - при 180°C. Приращение вязкости составило 46-48%. Изучено влияние разрушения пластичной смазки на динамическую вязкость, а так же условий приготовления смазки на температуру каплепадения.

Литература

- 1.Ищук Ю.Л. (1978) Исследование влияния дисперсной фазы на структуру, свойства и технологию пластичных смазок.//Автореферат. дис. д-ра. техн. наук. М.
- 2.Маньковская Н.К. (1976) Химия и технология жирового сырья для пластичных смазок. М.:Химия.

**Влияние строения модификатора на адсорбционные свойства
полифторорганических монослоёв на кремнеземе****Никольская Анна Борисовна**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: anickolskaya@mail.ru

Одним из важнейших направлений химии является химия поверхности, так как она играет существенную роль в гетерогенном катализе, в газовой и жидкостной хроматографии, в медицине, фармакологии, экологии, электрохимии и во многих других областях. При этом в большинстве случаев необходимо создание устойчивых по отношению к воздействию среды (например, устойчивых к влаге), способных к регенерации и специфичных по отношению к тем или иным веществам поверхностей. Это можно сделать путем химического модифицирования различными органическими соединениями.

Особый интерес представляют собой полифторорганические модификаторы, так как с помощью них можно получать лиофобные поверхности, необходимые для решения многих важных задач современной науки, техники и технологии.

Целью данной работы являлось выявление зависимости свойств химически модифицированных кремнеземов (ХМК) от функциональности модификатора, т.е. от числа активных групп, способных к взаимодействию с поверхностью кремнезема, в молекуле модификатора, и от числа полностью фторированных атомов углерода в привитой группе. В связи с этим газохроматографическим (ГХ) и статическим методами были исследованы адсорбционные свойства монослоев, полученных взаимодействием моно-, би- и трифункциональных перфторгексилсиланов ($\text{RSi}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Cl}_n$, n (функциональность) = 1, 2, 3; R=полифторалкил), а также монохлорсиланов, содержащих перфторпропил- и трифторметильные группы, с поверхностью кремнезема (образцы C_3F_7 и CF_3 соответственно).

Анализ ГХ данных для всех ХМК показал, что после модифицирования наблюдается снижение констант Генри (K_H) всех изученных соединений (насыщенные и ароматические углеводороды, кислород- и азотосодержащие соединения) для всех образцов по сравнению с исходным носителем, причем в наибольшей степени для образца C_3F_7 . В группе кремнеземов, химически модифицированных монофункциональными полифторалкилсиланами, самые высокие K_H и теплоты адсорбции q наблюдаются на CF_3 . Для перфторгексильных монослоев q возрастают при увеличении функциональности модификатора, что связано с повышением вероятности образования новых активных центров в этом направлении.

Закрепление на поверхности кремнезема перфторпропильных и перфторгексильных групп сопровождается резким уменьшением величин адсорбции воды, в особенности для кремнезема, модифицированного монофункциональным перфторгексилсиланом. Максимальное количество адсорбированной воды даже после длительной выдержки (в течение 15 суток) всех образцов в парах воды при $p/p_s=1$ составляет не более 12 мкмоль/м^2 . Это показывает, что исследуемые поверхности обладают ярко выраженными "водонепроницаемыми" свойствами, высокой однородностью и стабильностью.

Обобщение данных, полученных статическим и ГХ методами, позволяет сделать вывод о том, что наиболее гидрофобные и олеофобные покрытия можно приготовить, применяя монофункциональные модификаторы с перфторпропильной или перфторгексильной группой.

Автор выражает благодарность научным руководителям проф. Т.М.Рощиной и с.н.с. Н.К.Шония за помощь в подготовке тезисов.

Использование низкочастотного ультразвукового поля для интенсификации экстракции полиуроновых кислот *Linum untatissimum***Ожимкова Елена Владимировна***Тверской государственной технической университет, г. Тверь, Россия**E-mail: sulman@online.tver.ru*

В последнее время одним из наиболее перспективных направлений научных исследований является "конструирование" новых продуктов питания, при этом основное внимание уделяется "функциональности" продукта, под которой понимают совокупность интенсивных свойств, обуславливающих область его применения в питании человека. Как правило, функциональные свойства продуктам придают пробиотики или пребиотики, а также их сочетание.

Одним из наиболее доступных источников пребиотиков являются семена льна и льняной жмых. Полисахариды льна устойчивы к воздействию энзимов желудочно-кишечного тракта и, поступая в нижние отделы кишечника, частично ферментируются и реализуются микрофлорой, которая получает таким образом энергетический и пластический материал. Кроме того, данные гликаны представляют практический интерес, так как могут выступать в качестве водоудерживающих и связующих агентов, текстурантов при производстве хлебобулочных изделий, оказывая при этом протекторное действие на пищеварительную систему, а также общеукрепляющее действие на весь организм.

Использование ультразвукового воздействия является перспективным способом интенсификации процесса экстракции растительных полисахаридов из природного сырья. При этом необходим индивидуальный подход к выбору оптимальных режимов ультразвуковой обработки для каждого вида сырья. Можно выделить несколько основных параметров, которые собственно и делают процесс ультразвукового экстрагирования более эффективным по сравнению с традиционными методами экстракции: увеличение скорости обтекания; ускорение пропитки твердого тела жидкостью; увеличение коэффициента внутренней диффузии, а также кавитационный эффект, влияющий на структуру пористых тел и приводящий к появлению микротрещин. Под действием ультразвуковых колебаний происходит более быстрое и активное разрушение внутриклеточных тканей растительного сырья, что приводит к интенсификации процесса экстракции и дает возможность увеличить содержание биологически активных соединений в растворе.

В настоящей работе проведена низкочастотная (30 кГц) ультразвуковая экстракция полисахаридов из семян льна и льняного жмыха. Определены оптимальные условия ультразвукового воздействия, при которых выход гликанов максимален. Для подтверждения сохранения структуры полученных при ультразвуковой экстракции полисахаридов использованы методы вискозиметрии, ИК- Фурье спектроскопии, а также дифференциальной сканирующей колориметрии. Установлено, что ультразвуковая экстракция значительно сокращает время выделения полисахаридов (с 24 часов до нескольких минут). Выделенные из семян льна и льняного жмыха полисахариды не имеют неприятного запаха, улучшают структуру продукта; являются перспективными пребиотиками, нетоксичны, то есть могут являться компонентами функциональных продуктов питания.

Литература

1. Oligosaccharides engineering from plants and algae applications in biotechnology and therapeutics / C. Delattre etc. // *Minerva Biotech*- 2005.- №17 – P.107 –117
2. Structural investigations of the neutral polysaccharide of *Linum usitatissimum* L. seeds mucilage / J. Warrand etc. // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2005. - №35. – P.121 –125

Теоретическое исследование конкурентных направлений фотохимических реакций стирилхинолинов на примере 4-стирилхинолина**Ошкин Илья Владимирович^а, Будыка Михаил Федорович^б**^а Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия^б Отдел фотохимии ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Россияe-mail: ilyaoshkin@mail.ru

Стирилхинолины являются аза-замещенными диарилэтиленами и представляют собой удобные объекты для исследования принципов создания и действия молекулярных устройств - управляемых переключателей, логических вентилей и т.п. Переключение между разными состояниями аза-ДАЭ (Е- и Z-изомерами) может осуществляться с помощью обратимой реакции фотоизомеризации, а управление этой реакцией – путем протонирования аза-функции (хинолинового атома азота). Реакция циклизации функционализированных цис-изомеров ДАЭ в производные дигидрофенантрена также обратима и используется в молекулярных фотопереключателях [1].

Экспериментальные исследования показали, что производные 2-стирилхинолина не вступают в реакцию фотоциклизации, в то время как при облучении производных 4-стирилхинолина постепенно нарушается фотостационарное равновесие между (Е)- и (Z)-изомерами вследствие фотоциклизации последнего в дигидроциклопродукт, который далее необратимо окисляется в циклопродукт [2]. Соответственно, для исследования конкурентных направлений фотохимических реакций стирилхинолинов в качестве модельного соединения рассматривался 4-стирилхинолин.

Квантово-химические расчеты возбужденного (S_1) и основного (S_0) состояний проводились методом функционала плотности B3LYP с базисом 6-31G*, пакет программ GAUSSIAN-03 и полуэмпирическими методами PM3, RM1 и PM6 (пакет программ MOPAC-2007).

Наиболее стабильной формой 4-стирилхинолина является Е-изомер. Фотохимическое возбуждение в S_1 -состояние Z-молекулы приводит к конкуренции процессов изомеризации в Е-форму и реакции образования цикла. Дигидробензофенантридин, циклопроизводное 4-стирилхинолина, является наименее энергетически выгодным из всех, которым соответствует минимум на ППЭ. Анализ ППЭ 4-стирилхинолина в основном состоянии показал, что пути реакции образования и раскрытия цикла имеют энергетический барьер, смещенный в долину продуктов. Переход от Z-формы к циклической происходит, практически, без изменения характеристических двугранных углов вплоть до достижения длины циклообразующей связи в 1,5А-1,6А; после чего происходит резкое изменение геометрии молекулы от «сендвичивой» к «плоской». Раскрытие же цикла происходит при постепенном совместном изменении характеристических двугранных углов и длины циклообразующей связи. Барьеры реакций образования-раскрытия цикла совпадают по значению, что обусловлено определяющим вкладом «перпендикулярного» состояния 4-стирилхинолина.

Найденные особенности ППЭ и реакций образования-раскрытия цикла 4-стирилхинолина являются полезными для дальнейшего применения в разработке светуправляемых молекулярных устройств и при анализе кинетики «переключений».

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований Президиума РАН "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов", подпрограмма "Полифункциональные материалы для молекулярной электроники" и при финансовой поддержке РФФИ (проект 07-03-00891)

1. Irie M. // Chem.Rev. 2000. V. 100. N. 5. p. 1685-1716.

2. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2008. (в печати)

Расчеты методами Хюккеля и Хартри-Фока граничных молекулярных орбиталей нанотрубок типа зигзаг в кластерном приближении**Павлов Михаил Валерьевич***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: fgvbrt@mail.ru*

Численными расчетами проверена пригодность асимптотических оценок энергий и распределения электронной плотности граничных МО в приближении Хюккеля углеводородов $[C_n]_q$ ($n=12,15$; $q=1-9$). Система $[C_n]_q$ представляет собой фрагмент нанотрубки типа зигзаг ($n;0$), содержащая q звеньев; для заполнения свободных валентностей концевых атомов углерода добавлены атомы водорода. Выбор объектов с $n=12, 15$ обусловлен наличием проводимости металлического типа для нанотрубок типа зигзаг с n кратным 3.

В кластерных моделях нанотрубок МО, ответственные за проводимость, делокализованы по всему углеводородному фрагменту; для описания энергий и состава этих МО существуют аналитические формулы. Однако, в системе $[C_n]_q$ граничными МО являются состояния другого типа, распределения электронной плотности которых локализовано вблизи концов углеводородного фрагмента. Энергии локализованных МО расположены непосредственно вблизи уровня Ферми; аналитические оценки для их энергий сделаны в предыдущей работе [1]: $\epsilon = \alpha \pm \beta \gamma^{q+1}$ ($\gamma < 1$). Здесь α, β – традиционные параметры метода Хюккеля, $\gamma = |2\cos(\pi k/n)|$. Для малых γ ($\gamma=0.21$) асимптотические формулы очень хорошо воспроизводят рассчитанные энергии (отклонение 4.5%). Абсолютная погрешность падает с ростом q . Для $\gamma=0.618$ (МО $[C_{15}]_q$ симметрии E_6) погрешность доходит до 60 %. Распределение электронной плотности вдоль звеньев ведет себя очень близко к асимптотическим оценкам даже при довольно больших $\gamma=0.68$.

Высокая плотность локализованных МО вблизи уровня Ферми указывает на тенденцию к их однократному заселению. Для проверки этого предположения системы $[C_{12}]_q$ и $[C_{15}]_q$ ($q=9,13$) рассчитаны методом Хартри-Фока в разных электронных конфигурациях. Состояния с наименьшей энергией имеют мультиплетность 7 для $[C_{12}]_q$ и 9 для $[C_{15}]_q$, отвечающие однократному заселению локализованных МО. Распределения электронной плотности МО в приближении Хартри-Фока сохраняют качественные прогнозы метода Хюккеля.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-03-01021-а.

1. Ermilov A.Yu., Balashov A.M., Pavlov M.V. Book of abstracts of the 11-th V.A.Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry. Анапа. Краснодар:Биотех-Юг, Кубанский гос. ун-т. 2007. p.14.

^{19}F ЯМР и структура перфторциклоаддуктов C_{60} и C_{70} Пименова А.С., Хаврель П.А.

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

Фторциклоаддукты – новое направление в химии фторпроизводных фуллеренов. В то время как фториды, трифторметильные и пентафторэтильные производные фуллеренов представлены впечатляющим списком известных соединений, химия фторциклоаддуктов начала развиваться не далее, чем год назад [1]. Несмотря на то, что данная тематика оставалась до сих пор незатронутой, уже первые попытки синтеза этих соединений увенчались открытием ряда структур. Вне всяких сомнений в ближайшие годы химия перфторциклоалкилированных фуллеренов будет развиваться нарастающими темпами благодаря опыту, накопленному в области синтеза родственных им трифторметильных производных. Кроме того, такие надежды связаны с более богатыми возможностями функционализации фуллеренов в условиях получения фторциклоаддуктов по сравнению с теми же трифторметилфуллеренами: варьируя условия синтеза можно добиваться, например, преимущественного присоединения к фуллерену либо C_2F_4 , либо C_4F_8 групп.

В данной работе впервые методом ^{19}F ЯМР охарактеризован ряд новых перфторциклоалкильных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} , для одного из которых методом РСА установлена структура [1]. Проведен расчет равновесных геометрий (программа PRIRODA [2], использующая метод функционала плотности, обменно-корреляционный функционал PBE, трехэкспонентный базис (11s6p2d)/[6s3p2d]) всех изомеров, в которых C_2F_4 (C_4F_8) фрагмент присоединен к каркасу C_{60} или C_{70} по [2+2], [2+3] и [2+4] типу, причем в случае присоединения C_4F_8 -радикала были рассмотрены конфигурации с конформациями «ванны» и «кресла». Сопоставление расчетных данных с ЯМР спектрами позволили предложить структуры для двух изомеров: по одному для $\text{C}_{60}\text{C}_4\text{F}_8$ и $\text{C}_{70}\text{C}_4\text{F}_8$.

[1] A.S. Pimenova, L.N. Sidorov et al., *Eur. J. Org. Chem.*, 4971 – 4976, (2007)

[2] D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, 281, 151, (1997)

Квантово-химическое исследование взаимодействия наноразмерных кластеров переходных металлов с углеродными нанотрубками

Попов Максим Николаевич¹, Артюшенко Полина Владимировна², Кожевникова Татьяна Александровна²

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

²Институт естественных и гуманитарных наук Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: max.n.popov@gmail.com

В настоящее время многие перспективные направления в материаловедении, нанотехнологии, наноэлектронике, прикладной химии связаны с углеродными нанотрубками. Нанотрубки способны образовывать комплексы с переходными металлами, которые равномерно распределяются по углеродной поверхности. Наноматериалы на основе нанотрубок и переходных металлов привлекают особое внимание в связи с активизацией разработок экономически-выгодных путей хранения водорода, в наноэлектронике – для создания полупроводниковых гетероструктур.

В данной работе было проведено теоретическое исследование взаимодействия углеродных нанотрубок с переходными металлами (Pd, V, Ti, Sc). Цель работы – выяснить, каким образом будет распределяться металл по поверхности нанотрубок типа (6,6), (8,0), (9,0), (10,0).

Все расчёты проводились в рамках формализма функционала плотности (DFT) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [1-3]. Данная программа для ab-initio расчетов использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов для всех атомов использовались псевдопотенциалы Вандербиля (Vanderbilt)[4].

В итоге были получены следующие результаты:

1. Наиболее энергетически выгодное положение атома металла (V, Ti, Sc) на поверхности УНТ – над центром углеродного шестиугольника нанотрубки, в то время как для Pd наиболее выгодным является положение – над связью C-C.

2. При помещении на поверхность УНТ двух атомов металлов, они занимают положение над центрами углеродных шестиугольников УНТ, расположенных под углом к оси трубы, а не вдоль нее (для труб типа (n,n)) и перпендикулярно к оси трубы (для труб типа (n,0)).

3. При помещении на поверхность УНТ атомы Ti и V кластеризуются, образуя структуры неравномерно распределяющиеся относительно поверхности нанотруб.

4. При нанесении на поверхность УНТ атомы Sc будут располагаться, образуя равномерный слой, занимая положение над центрами углеродных шестиугольников.

Литература

1. Kresse, G. (1993) Ab-initio molecular dynamics for open-shell transition metals // Phys. Rev., B.48, P.13115.
2. Kresse, G. (1996) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev., B.54, P.11169.
3. Kresse, G. (1996) Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computer Material Science, №6, P.15.
4. Moroni, E.G. (1997) Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic Fe, Co, and Ni: From atoms to solids // Phys. Rev., B.56, P.15629.

Гидратация ионообменного волокна ВИОН КН-1 в натриевой и медной формах
Попова Катерина Анатольевна, Астапов Алексей Владимирович, Перегудов Юрий Семенович

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, Россия
E-mail: inorganic_033@mail.ru

Ионообменные разделения основаны на селективном распределении компонентов между жидкой и твердой фазами. Межфазный перенос растворителя является одним из факторов, определяющих положение ионообменного равновесия на набухающих полимерных материалах. Поэтому, весьма актуальной является информация о физико-химическом состоянии воды в ионообменных волокнах, о взаимодействии растворителя с функциональными группами сорбента и противоионами.

Целью данной работы явилось изучение гидратации карбоксилсодержащего волокна ВИОН КН-1 в натриевой и медной формах. Для исследования были использованы дериватографический и изопиестический методы.

В результате изопиестических исследований установлено, что количество воды, поглощаемое натриевой формой волокна, превышает таковое для медной формы во всем диапазоне активностей водяных паров. Это различие наиболее выражено в области высоких значений активности, что может быть обусловлено максимально возможным содержанием осмотически активных частиц в фазе натриевой формы волокна. Более низкая величина гидратации медной формы ВИОН КН-1 связана, вероятно, с тем, что ионы Cu^{2+} играют роль дополнительного сшивающего агента. Это вызывает помимо дегидратации функциональных групп волокна, сжатие полимерной матрицы и вытеснение значительного количества слабосвязанной воды.

На основании полученных изопиест, были вычислены значения свободной энергии гидратации волокна $\Delta G_{\text{гидр}}$. Наибольшие изменения $\Delta G_{\text{гидр}}$ наблюдаются во всех случаях при сорбции первых двух – трех молей воды, когда взаимодействие вода - активные центры наиболее интенсивно. При дальнейшем поглощении воды волокном величина $\Delta G_{\text{гидр}}$ изменяется незначительно.

Из дериватографических исследований установлено, что для натриевой формы непосредственно с функциональными группами волокна взаимодействуют 25 % всех сорбированных молекул растворителя. Основная масса сорбируемой воды (61 %) приходится на молекулы, поглощаемые за счет образования ассоциатов. Для медной формы большая часть молекул растворителя (41 %) непосредственно взаимодействует с активными центрами волокна; доля воды, удерживаемая за счет образования ассоциатов, составляет 39 %. Следует отметить то, что для ионообменного волокна, доля молекул воды, находящихся в области дальней гидратации (14 % для натриевой формы и 20 % для медной формы), значительно меньше, чем доля прочно- и среднесвязанных молекул, в то время как для зернистых ионитов наибольшее количество сорбируемых молекул воды находятся в области дальней гидратации [1, 2]. Такая особенность ВИОН КН-1, вероятно, связана с наличием у зернистых ионитов большого количества пор, за счет которых и поглощается основная масса слабосвязанной воды.

Таким образом, показано, что количество молекул воды, взаимодействующих с активными группами волокна ВИОН КН-1, существенно зависит от его ионной формы.

Литература

1. Углянская В.А., Чикин Т.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Г.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
2. Некряч Е.Ф., Гороховатская Н.В., Аврамчук Л.П., Куриленко О.Д. Гидратация слабокислотного катионита КБ-4 // Укр. хим. журнал. 1968. Т.34, №12. С. 1245-1250

Пространственное строение димера HNOO¹

Птицына Анна Александровна², Талипов Марат Рифкатович³, Хурсан Сергей Леонидович³, Сафиуллин Рустем Лутфуллович³

² Башкирский Государственный Университет

³ Институт органической химии УНЦ РАН

E-mail: Ptitcina2@yandex.ru

Введение

Нитрозооксиды – интермедиаты окисления ароматических азидов – образуются при взаимодействии триплетных нитренов с кислородом. RNOO могут существовать как в синглетном, так и в триплетном состоянии, основным является синглетное. На синглетной ППЭ нитрозооксиды существуют в виде конформеров: цис- и транс-, электронное строение которых схоже со строением озона и карбонилксидов. На триплетной ППЭ RNOO существуют в виде цис-, транс- и гош-конформеров, с электронным строением в виде только бирадикальной структуры.

Показано, что RNOO мономолекулярно превращаются в нитросоединения через соответствующие диоксазиридины [1]. Исследования кинетики гибели RNOO в ацетонитриле показали, что нитрозооксиды расходятся по кинетическому закону первого порядка, константы скорости находятся в диапазоне 0,092-0,24 с⁻¹[2]. RNOO – лабильные соединения. Существуют свидетельства о том, что RNOO вступают в реакцию димеризации с образованием циклического димера [3].

Результаты

В приближении B3LYP/6-31G(d) показано, что реакция димеризации HNOO является термодинамически выгодной: ΔH = -336.9 кДж/моль для реакции двух ³HNOO, ΔH = -210.3 кДж/моль – для реакции двух ¹HNOO и ΔH = -273.6 кДж/моль для взаимодействия ¹HNOO и ³HNOO.

Проведён анализ возможных состояний циклического димера HNOO методами B3LYP/6-31G(d) и CCSD(T)/L1, найдено 4 пространственных изомера (I-IV (таблица 1), (рис. 1)). В приближении CASSCF(12;12)/6-31G(d), кроме структур I-IV, найдены твист-формы V и VI (рис.1, таблица 1).

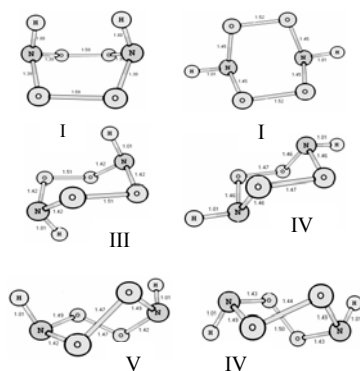


Рис.1 Возможные формы димера HNOO.

Таблица 1. Относительные энергии пространственных изомеров циклического димера HNOO, рассчитанные различными методами, кДж/моль

	I	II	III	IV	V	VI
B3LYP/6-31G(d)	51.46	145.45	0	83.49	-	-
CCSDT/L1	70.10	136.79	0	82.44	-	-
CASSCF(12;12)/6-31G(d)	73.96	117.30	0	51.46	65.68	67.70

Результаты всех трёх методов показывают, что наиболее устойчивым является пространственный изомер кресло с аксиальным расположением атомов водорода.

Литература

1. Ishikawa S., Nojima T., Sawaki S.// J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1996. P. 127
2. Сафиуллин, Р.Л., Хурсан, С.Л., Чайникова, Е.М., Данилов, В.Т.// Кинетика и катализ. 2004. Т.45. №4. С. 680-688
3. Srinivasan A., Kebede N., J.E. Saavedra, A.V. Nikolaitchik, D.A. Brady, Yourd E., K. M. Davies, L. K. Keefer, J.P. Toscano// J. Am. Chem. Soc. 2001. V.123. P.5465-5472.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке: АВЦП Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», код проекта РНП.2.2.1.1.6332; ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакции и процессов»

Влияние универсальных и специфических взаимодействий на таутомерное равновесие СФАНС

Пятаева Светлана Анатольевна¹, Свирский Артём Германович², Сафарова Марина Игоревна²

¹*Саратовский государственный университет им. Н.Г Чернышевского, химический факультет, Саратов, Россия*

²*Саратовский военный институт биологической и химической безопасности, Саратов, Россия*

E-mail: mari79@yandex.ru

Известно, что природа растворителя существенно влияет на смещение таутомерного равновесия органических реагентов. При этом основными факторами, определяющими положение равновесия в растворе, являются природа *универсальной* и *специфической* сольватации. Направленно регулировать оба фактора, ограничиваясь индивидуальными растворителями, сложно, а часто просто невозможно. Поэтому для этой цели широко применяют смешанные *условно-универсальные* и *изодиэлектрические* среды, позволяющие изучать влияние каждого из факторов отдельно.

Целью настоящего исследования явилось спектрофотометрическое изучение влияния универсальных и специфических взаимодействий на азо-хинонгидазонное равновесие 4-(4-сульфофенилазо)-1-нафтол-2-сульфо кислоты (СФАНС) в растворах протондонорных и протонакцепторных растворителей. Выбор СФАНС обусловлен тем, что его азо-хинонгидазонное равновесие очень подвижно, а спектры поглощения отдельных таутомерных форм хорошо разрешены, что способствует высокой чувствительности равновесия к изменению природы среды, а также надежности и точности определения констант таутомерии (K_T). Изучение проведено, как в условиях изменения диэлектрической проницаемости (ϵ) среды, так и в изодиэлектрических средах. В первом случае строили зависимость $pK_T = f(100/\epsilon)$, во втором – $pK_T = f(E_T)$.

Показано, что зависимости $pK_T = f(100/\epsilon)$ в протондонорных и протонакцепторных растворителях линейны в ограниченном интервале концентраций органического растворителя (\sim до и после 60 масс.%), что свидетельствует об определённом вкладе в изменение величины K_T как ϵ , так и полярности среды, характеризуемой параметром Димрота-Райхардта $E_T(30)$. В результате на всех зависимостях имеется изгиб, обусловленный, вероятно, изменением природы сольватной оболочки молекулы реагента. Таким образом, и универсальные и специфические взаимодействия вносят вклад в изменение величины константы таутомерного равновесия СФАНС, однако величина вклада зависит от состава водно-органической смеси.

Установлено, что в изодиэлектрических средах величины K_T для протондонорных растворителей практически не меняются, что свидетельствует об однотипном характере специфических взаимодействий между молекулой реагента и протондонорного растворителя. В растворах апротонных растворителей, наоборот, специфические взаимодействия оказывают существенное влияние на смещение таутомерного равновесия СФАНС ($\Delta pK_T = 1,35$; $\Delta E_T = 12,4$). Характерно, что зависимость $pK_T = f(E_T)$ в изодиэлектрической среде с $\epsilon = 50$ не является линейной из-за происходящей, по видимому, при этой концентрации растворителя пересольватации, в результате которой на константу таутомерного равновесия оказывают влияние сравнимые по силе универсальные и специфические взаимодействия.

¹ Авторы выражают признательность профессору, д.х.н. *Штыкову Сергею Николаевичу*, за всесторонние консультации и помощь.

Определение энтальпии образования карбоксилированных углеродных нанотрубок по данным дифференциальной сканирующей и бомбовой калориметрии

Разина Валерия Сергеевна, Кирикова Марина Николаевна, Черкасов Николай Борисович, Савилов Сергей Вячеславович

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: Valeria.Razina@gmail.com*

На сегодняшний день нанохимия - одна из наиболее динамично развивающихся областей науки. Гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок (УНТ) отличаются особыми механическими и физическими характеристиками, которые обеспечиваются регулярной атомной и целостной электронной структурами УНТ.

Модификация поверхности углеродных нанотрубок карбоксильными группами проводится с целью придания им гидрофильных свойств, в результате чего они приобретают способность образовывать устойчивые дисперсии в растворителях, вступать в химические взаимодействия с органическими соединениями, осуществлять прочный контакт с различными матрицами (например, полимерными). На начальных этапах разработки новых материалов особенно важно изучить их физико-химические и характеристики, на основе которых можно будет проводить дальнейшие расчеты и моделирование, и желательно это сделать распространенным и дешевым методом, который можно применять систематически для характеристики образцов. Примером такого метода для УНТ может служить синхронный термический анализ, аппаратная реализация которого позволяет реализовывать дифференциальную сканирующую калориметрию, термогравиметрию для определения содержания металла в материале, оценки чистоты продукта от аморфных углеродных примесей, определения количества карбоксильных групп.

Для определения теплот образования использовали СТА анализатор NETZSCH STA 449 LUXX, совмещенный с масс-спектрометрическим квадрупольным анализатором AOELOS 409. Определение проводили путем сжигания образца (5 мг) в атмосфере кислорода (100 мл/мин) при скорости нагревания 5°C/мин, одновременно фиксируя изменение массы при повышении температуры и регистрируя масс-спектр газов, выделяющихся в результате химических превращений, происходящих в образце. Обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения NETZSCH. Определение энтальпий образования УНТ методом бомбовой калориметрии (для проверки результатов, полученных с применением метода ДСК), осуществляли на бомбовом калориметре CAL2 с восьмью сенсорными датчиками-анализаторами. Навеску образца (200 мг) помещали в калориметрическую бомбу, заполняли кислородом (4 атм), после чего проводили определение. В качестве стандарта использовали бензойную кислоту. В работе использовали многостенные УНТ, очищенные от примесей аморфного углерода отжигом на воздухе при температуре 350°C, выбранной на основании данных термического анализа. Очистка УНТ от примесей металлов, совмещенная с их карбоксилированием, проводилась по методике, включающей кипячение в концентрированной азотной кислоте в течение 6 часов и многократное промывание водой до нейтрального значения pH супернатанта с центрифугированием. Количество карбоксильных групп определяли титрованием по методу Боэма и термогравиметрически.

Установлено, что с увеличением степени карбоксилирования энтальпия сгорания МУНТ уменьшается по сравнению с некарбоксилированными УНТ (энтальпия образования МУНТ увеличивается), что обусловлено уменьшением числа углерод-углеродных связей и увеличением содержания окисленных атомов углерода и COOH-групп в материале.

Изучение термодинамических свойств фуллеридов C₆₀ с хромсодержащими заместителями**Рученин Виталий Александрович***НИИ химии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского, лаборатория химической термодинамики, Нижний Новгород,
Россия**E-mail: grafenn@mail.ru*

Изучение донорно-акцепторных комплексов фуллерена, в которых молекулы C₆₀ выполняют роль сильного акцептора, продиктовано поиском новых материалов, обладающих оптическими, электропроводящими и магнитными свойствами. Наиболее часто синтезировались и изучались фуллереновые комплексы, имеющие в качестве донорных заместителей ароматические углеводороды.

Так, при взаимодействии C₆₀ с хромсодержащими органическими комплексами в толуоле были впервые получены фуллериды $[(\eta^6\text{-}(t\text{-BuPh)})_2\text{Cr}]^+[\text{C}_{60}]^{\bullet-}$ (I), $[(\eta^6\text{-Ph}_2)_2\text{Cr}]^+[\text{C}_{60}]^{\bullet-}$ (II) и $[(\eta^6\text{-}(o\text{-Ph(Me)}_2)\text{Cr})]^+[\text{C}_{60}]^{\bullet-}$ (III), термодинамические свойства которых к настоящему времени не изучены.

Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии изучены температурные зависимости теплоемкости $C_p^0 = f(T)$ кристаллических фуллеридов (I), (II) и (III) в температурном диапазоне от 6 до 360 К. Для (I) и (II) в указанной области температур были выявлены обратимые эндотермические превращения, обусловленные процессом дедимеризации фуллереновых фрагментов при нагревании веществ. В случае фуллерида (II) в области 15-35 К обнаружено релаксационное стеклообразное превращение (переход G-типа). Для указанных превращений определены стандартные термодинамические характеристики и проведена их физико-химическая интерпретация с учетом имеющихся данных для фуллерита C₆₀ и нейтрального димера (C₆₀)₂. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные ($p^0 = 0.1$ МПа) термодинамические функции $C_p^0(T)$, $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$ и $G^0(T) - H^0(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 360 К.

Проведен анализ низкотемпературной теплоемкости изученных веществ на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального варианта.

¹ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 05-03-32363) и национального проекта "Образование" инновационной образовательной программы ННГУ.

² Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Маркину А.В. и профессору, д.х.н. Смирновой Н.Н. за помощь в подготовке тезисов.

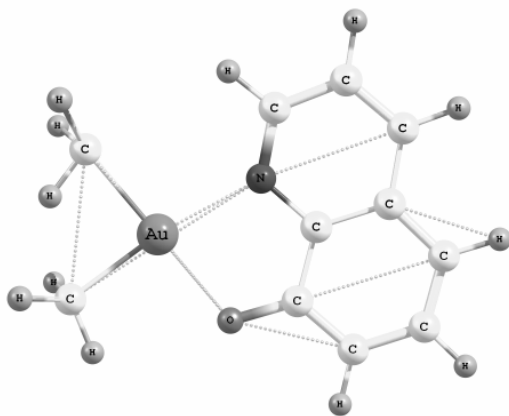
Исследование электронного строения 8-оксихинолината диметилзолота(III)

Рыбкин Владимир Владимирович

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: rybkin_jr@mail.ru

8-оксихинолинат диметилзолота(III) является перспективным молекулярным предшественником тонких пленок металлического золота, получаемых с помощью технологии MO CVD. Исследование его электронного строения представляет интерес для интерпретации химических свойств этого соединения. Кроме того, электронная структура этого соединения интересна с точки зрения химии элементов III переходного ряда. Основные проблемы при квантовохимических расчетах соединений таких элементов связаны с необходимостью учета релятивистских эффектов, а также с возможной неприменимостью приближения Борна-Оппенгеймера и необходимостью применения подходов с многими исходными детерминантами в рамках последнего.



В пакете PC GAMESS был рассчитан электронный спектр молекулы оксината диметил золота методами TD DFT (B3LYP) и MR MP2 для геометрической структуры симметрии C_s (см. рис.), оптимизированной методом B3LYP. Во всех расчетах внутренние оболочки атома золота (включающие 60 электронов) описывались квазирелятивистским псевдопотенциалом [1], а 19 валентных электронов - валентно-трехэкспонентным базисом [2]. Для легких атомов был использован

валентно-трехэкспонентный базис TZV с поляризационными функциями соответствующего типа. В качестве исходной волновой функции для MR MP2 расчета использовалась функция, полученная методом самосогласованного поля в приближении полного пространства активных орбиталей (CAS SCF), включавшего 2 дважды занятых и 6 виртуальных орбиталей.

Согласно расчетам, основное электронное состояние исследуемой молекулы имеет симметрию $^1A'$, а первое синглетное возбужденное состояние $^1A'$ лежит на 2.7 эВ выше (по данным обоих методов). Соответствующая полоса наблюдается в экспериментальном электронном спектре поглощения раствора оксината диметил золота в гексане (452 нм согласно расчетам, 436 нм согласно эксперименту). Низшее триплетное состояние $^3A'$ лежит выше основного на 2.0 эВ (TD DFT) или на 2.4 эВ (MR MP2). Согласно расчетам MR MP2, основное и первые два возбужденных состояния описываются преимущественно одним детерминантом (с весом более 0.95). Таким образом, в хорошем приближении можно пренебречь взаимодействием состояний и интерпретировать химические свойства соединения в рамках стандартного однодетерминантного подхода.

По данным анализа естественных связевых орбиталей основного состояния (расчет методом B3LYP), золото имеет степень окисления +1, причем основным акцептором электрона является атом кислорода. Связь золото-азот носит донорно-акцепторный характер, а связь золото-углерод метильных групп является ковалентной и образована практически чистыми sd -гибридными орбиталями золота и sp^3 -гибридными орбиталями атомов углерода.

Литература

1. D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Theor. Chim. Acta 77, 123 (1990).
2. J.M.L. Martin, A. Sundermann, J. Chem. Phys. 114, 3408 (2001).

Исследование фазовой диаграммы квазитройной системы SnS-SnSe-SnTe

Рыженков Антон Владимирович, Волыхов Андрей Александрович, Иваньшина Ольга Юрьевна

*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: anton_r@land.ru*

Халькогениды двухвалентного олова являются полупроводниками типа $A^{IV}B^{VI}$ и находят свое применение в качестве термомоэлектрических материалов, материалов ИК-детекторов и газовых сенсоров, рассматриваются в качестве перспективных материалов для солнечных батарей. Ввиду малой токсичности олова такие материалы будут более безопасными по сравнению с широко распространенными в настоящее время материалами на основе халькогенидов свинца.

Для выяснения условий выращивания монокристаллов, получения монокристаллических тонких пленок, применяющихся в полупроводниковой технике, необходимо исследовать фазовую диаграмму квазитройной системы SnS-SnSe-SnTe.

Фазовая диаграмма квазитройной системы SnS-SnSe-SnTe в литературе изучена недостаточно.

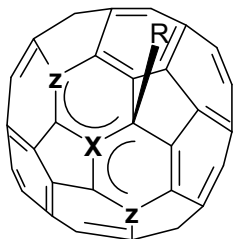
Исследование состояло из 6-и этапов: 1) анализ литературных данных по бинарным системам халькогенидов олова, построение на их основе гипотетической области распада в квазитройной системе, выбор составов для изучения; 2) синтез исследуемых образцов, отжиг образцов при заданной температуре, исследование с помощью методов локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) и рентгенофазового анализа (РФА); 3) корректировка расчета на основе полученных данных анализа и введение параметров тройного взаимодействия; 4) построение расчетной модели фазовой диаграммы (поверхности ликвидуса, солидуса, область распада твердых растворов); 5) экспериментальная проверка рассчитанной модели фазовой диаграммы при других температурах: синтез халькогенидов олова из особо чистых простых веществ, синтез образцов твердых растворов халькогенидов олова, определение поверхностей ликвидуса и солидуса методом дифференциального термического анализа, определение фазового состава образцов, нахождение области распада с использованием методов РФА и ЛРСА; 6) проверка сходимости экспериментальной и теоретической моделей, статистическая обработка результатов анализа.

В результате исследования построили экспериментальную модель фазовой диаграммы, определили, что расхождение между данными теоретической и экспериментальной моделями составляет в среднем 3 мол. %. Определили область существования твердых растворов халькогенидов олова и установили условия выращивания монокристаллов.

Квантово-химическое моделирование фуллеренильных радикалов $C_{60}R$ ($R = H, Et$)Сабилов Денис Шамилевич^{1,2}, Булгаков Р.Г.², Пономарёва Ю. Г.²¹Башкирский государственный университет, Уфа, Россия²Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

E-mail: diozno@mail.ru

Ингибирующие свойства фуллеренов в реакциях радикальной полимеризации [1] и окислительной деструкции фуллереносодержащих полимеров, а также люминесцентные свойства систем, содержащих фуллеренильные радикалы [2, 3], привлекают всё большее внимание исследователей.

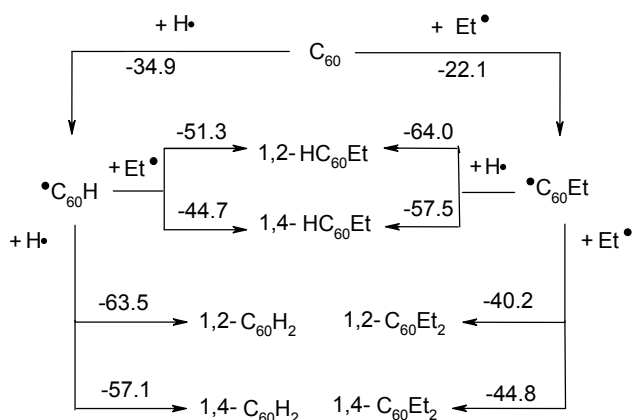


В настоящей работе методом РВЕ/3z, корректно воспроизводящим строение и энергетические свойства фуллерена C_{60} и его производных [4], были рассчитаны тепловые эффекты возможных реакций, протекающих в гипотетической системе $H\cdot + Et\cdot + C_{60}$, люминесцентные свойства фрагмента которой ($Et\cdot + C_{60}$) были исследованы ранее [3].

Анализ заселенностей радикалов $\cdot C_{60}R$ ($R = H, Et$) по Малликену показывает, что неспаренный электрон делокализован на фуллереновом каркасе. При этом максимальная спиновая плотность сосредоточена на атомах углерода в положениях X и Z (в случае $R = Et$ $\chi(X) = 0.22$; $\chi(Z) = 0.12$). Таким образом, дальнейшее присоединение радикалов к фуллереновому каркасу $\cdot C_{60}R$ с

наибольшей вероятностью происходит в указанные выше положения, что приводит к образованию 1,2- и 1,4-аддуктов.

С учетом электронной структуры радикалов $\cdot C_{60}R$ были рассчитаны тепловые эффекты возможных взаимодействий в системе $H\cdot + Et\cdot + C_{60}$ (см. схему; ккал/моль). В случае присоединения $H\cdot$ к $\cdot C_{60}H$ термодинамически более выгодно образование 1,2-аддукта; в случае же объемистых $Et\cdot$ более выгодно



образование 1,4- $C_{60}Et_2$.

Димеры $RC_{60}-C_{60}R$, зарегистрированные в [3], могут существовать в виде трех изомеров: 1,2,1',2'- $RC_{60}-C_{60}R$, 1,2,1',4'- $RC_{60}-C_{60}R$ и 1,4,1',4'- $RC_{60}-C_{60}R$. В приближении РМЗ/РНФ было показано, что образование изомера 1,2,1',4'- $EtC_{60}-C_{60}Et$ термодинамически более выгодно.

Работа выполнена при финансовой поддержке АБЦП Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы, 2006-2008 гг.», код проекта РНП 2.2.1.1.6332.

Литература

1. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. // Докл. АН, 2006, **408**, 625
2. Булгаков Р.Г., Пономарева Ю.Г., Муслимов З.С. и др. // Изв. АН, Сер. хим. **2005**, 1807.
3. Булгаков Р.Г., Пономарева Ю.Г., Муслимов З.С. и др. // Изв. АН, Сер. хим. **2007**, 205.
4. Сабилов Д.Ш., Хурсан С.Л., Булгаков Р.Г. // Вестник Башкирск. ун-та, **2007**, №2, 18.

Квантово-химическое изучение взаимодействия фенилизоцианата с ассоциатами метанола. Сравнение чистого и гибридного DFT методов**Самуилов А.Я., Зенитова Л.А., Самуилов Я.Д.***Казанский государственный технологический университет, Институт Полимеров,
Казань, Россия.**E-mail:samuil@mi.ru*

Полиуретаны являются одними из важнейших полимерных материалов, объем производства и области применения которых возрастает из года в год. В области химии полиуретанов накоплен очень большой эмпирический материал. Несмотря на то, что реакция уретанообразования известна давно, в области механизма взаимодействия изоцианатов со спиртами существуют различные версии. Однако до сих пор не сделано всеобъемлющих попыток к разработке единой точки зрения на протекание этого процесса. Знание механизма взаимодействия любого химического процесса является основой для целенаправленного управления взаимодействием. Химические реакции могут протекать каталитически и не каталитически. В свою очередь механизм некаталитической реакции является базой для понимания каталитического воздействия различных реагентов на скорости превращений. До настоящего времени ни одна реакция взаимодействия изоцианатов со спиртами не получила полного термодинамического описания. Между тем термодинамические параметры этих взаимодействий напрямую связаны с условиями эксплуатации полиуретановых изделий.

Корректное экспериментальное исследование реакций взаимодействия изоцианатов и спиртов осложнено тем, что в превращениях помимо мономерных молекул спирта могут принимать участие и их ассоциаты. Квантово-химическое исследование обсуждаемых процессов позволяет преодолеть возникающие трудности.

Нами с методом PBE [1] из программы ПРИРОДА [2] с использованием базиса L11 (аналог cc-pCVDZ [3]) и методом B3LYP/6-311++G(df,p) с использованием программного комплекта Gaussian 03 был произведен расчет термодинамических параметров реакций и активации модельных превращений – взаимодействий фенилизоцианата с метанолом. При этом учитывалась возможность участия в реакции не только индивидуальных молекул спирта, но и их ассоциатов. Рассматривалось присоединение молекул спирта как по азометиновой, так и по карбонильной группам изоцианата.

Взаимодействия фенилизоцианата с ассоциатами метанола приводят на первой стадии к образованию предреакционных комплексов, образование которых сопровождается положительными изменениями свободной энергии Гиббса. Спуск с вершины свободноэнергетического барьера в случае реакций фенилизоцианата с димером и тримером метанола приводит к формированию послереакционных комплексов. Они самопроизвольно распадаются на уретан и мономер или димер метанола.

Активационные барьеры на пути присоединения ассоциатов метанола по азометиновой связи фенилизоцианата характеризуются относительно меньшими величинами по сравнению с реакциями присоединения по карбонильной группе. Величины свободноэнергетических барьеров активации зависят от степени ассоциации метанола.

Литература

- [1] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [2] Laikov D.N. Chem. Phys. Lett. 1997, 281, 151.
- [3] Laikov D.N. Chem. Phys. Lett. 2005, 416, 116.

Правило непересечения PV зависимости для широкого круга жидкостей.

Сатонин Алексей Павлович

Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, Казань, Россия

E-mail: izenflamm@gmail.com

В данной работе предложен новый подход к расчету термодинамических (PVT) свойств жидкостей. Мы проанализировали зависимость между значением модуля объемного сжатия при избыточном давлении, близком к нулю [$K_0 = 1/\beta_0 = -V_0/(\partial P/\partial V)_T$], и модулем сжатия при 1000 бар ($1000V_0/\Delta V$) для 250 жидкостей. В корреляционные соотношения вошли жидкости разных классов и при разных температурах (циклические, линейные и разветвленные алканы, алкены, спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, нитрилы, галоген- и нитропроизводные, амины, амиды, гетероциклы, бифункциональные соединения и даже ртуть). Полученные данные приведены на графике (рис.1). Прямая а – все жидкости, включая ртуть, b - органические жидкости. Обнаружена высоконадежная корреляция между этими параметрами, позволяющая проверять имеющиеся данные и предсказывать PVT параметры в широком интервале давлений и температур.

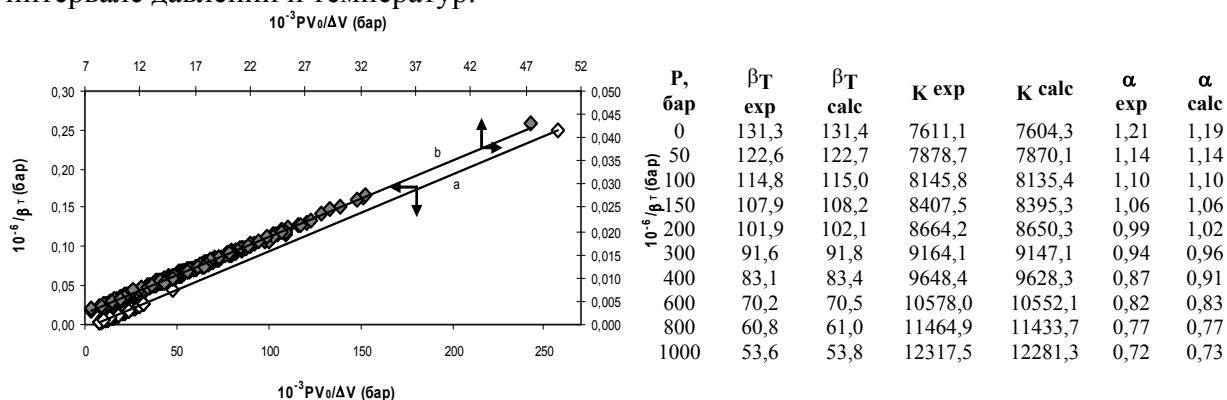


Рис.1

Табл.1. Экспериментальные и предсказанные значения термических коэффициентов DMIPES при 90⁰C ($\beta_T \times 10^6 \text{ bar}^{-1}$, K, bar, $\alpha \times 10^3 \text{ C}^{-1}$).

С помощью предложенного нами метода впервые появляется возможность предсказать с высокой точностью значения PVT параметров и термические коэффициенты жидкостей, которые, в силу экспериментальных трудностей, почти полностью отсутствуют в мировой литературе. В качестве примера здесь приведены и сопоставлены с литературными данными прецизионных измерений [1] коэффициент изотермической сжимаемости, модуль объемного сжатия и термический коэффициент расширения диметил-(изопропенилэтинил)карбинола (DMIPES) в интервале давлений до 1000 бар при температуре 90⁰C (табл.1). Собранные данные о сжимаемости при атмосферном давлении мы рассчитали и сопоставили с литературными данными [2] термические коэффициенты некоторых ионных жидкостей, а также предсказали коэффициенты Тэйти (C,V) для 34 неисследованных жидкостей.

Литература

1. Belonenko V.N., Belyaev Y.E. (2001) PVT Properties of DMIPES at temperatures from 293 to 363K and pressures from 0.1 to 350 MPa // J. Chem. Eng. Data, V.46, P.626 – 630.
2. Esperanca J.M.S.S. (2006) Densities and derived thermodynamic properties of ionic liquids // J. Chem. Eng. Data, V.51, P.237 – 242.

Получение химически модифицированных трифторидов лантаноидов и их свойства**Сафронихин Анатолий Викторович, Щерба Татьяна Николаевна***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: safronikhin@yandex.ru*

Химическое модифицирование поверхности является эффективным приемом, позволяющим синтезировать материалы, химические свойства которых определяются природой привитого слоя, а физические – природой матрицы. К настоящему времени детально исследованы процессы химического модифицирования поверхности неорганических оксидов, в первую очередь кремнезема. Вместе с тем, химическое модифицирование поверхности ионных соединений практически не изучено, хотя это направление может быть перспективно для получения новых функциональных материалов с необычными свойствами.

В представленной работе возможность химического модифицирования поверхности ионного соединения была изучена на примере трифторидов лантана и европия. Выбор EuF_3 был обусловлен тем, что это ионное вещество, нерастворимое в воде, и его комплексы с органическими лигандами обладают эффективной люминесценцией. Синтез проводили в водной среде при 70°C , прикапывая раствор соли лантаноида(III) к раствору NaF в присутствии лимонной кислоты. Из полученного гомогенного раствора выделяли частицы фторида металла, понижая рН среды до значения 3. Полученные частицы оказались способны к обратному диспергированию при повышении рН до значения 6. Процессы пептизации и диспергирования могут многократно повторяться, что может быть объяснено закреплением на поверхности частиц фторида молекул лимонной кислоты, которая обеспечивает функционализацию (карбоксильные группы) поверхности. Это предположение о комплексообразовании на поверхности подтверждается данными люминесценции раствора синтезированного EuF_3 и данными ИК спектров полученных фторидов. Морфология и структура частиц EuF_3 , модифицированного лимонной кислотой, охарактеризована методом ПЭМ.

Исследована экстракция модифицированных частиц EuF_3 из водной фазы в фазу хлористого метилена в присутствии бромида цетилпиридиния в качестве межфазного переносчика. Установлено, что после перемешивания значительно ослабляется красная люминесценция водной фазы и появляется голубая люминесценция органической фазы при УФ облучении. Это свидетельствует о переносе фторида европия в органическую фазу. Также исследована сорбция ионов Cu(II) на поверхности модифицированных частиц LaF_3 из водного раствора соли меди. Обнаружено, что Cu^{2+} сорбируются, о чем свидетельствует голубая окраска частиц фторида, в случае немодифицированного LaF_3 окрашивание осадка не наблюдается. При промывке водой голубая окраска сорбировавшего ионы меди препарата не пропадает, что говорит об устойчивости образовавшихся комплексов меди(II) с карбоксильными группами лимонной кислоты.

Литература

1. Химия привитых поверхностных соединений, под ред. Г.В. Лисичкина. ФИЗМАТЛИТ: Москва. 2003. 592 с.

Терминальное окисление этоксилатов алкилфенолов системой Раффа**Свистунов Алексей Юрьевич***Белгородский государственный университет, Белгород, Россия**E-mail: antrazein@yandex.ru*

Проблема очистки сточных вод от некоторых типов неионогенных поверхностно-активных веществ остается в настоящее время весьма актуальной. Особое внимание уделяется биологически трудно разлагаемым НПАВ типа этоксилатов алкилфенолов.

Эффективной окислительной системой является сочетание пероксида водорода с ионами трехвалентного железа, в литературе известная как система Раффа. Высокая окислительно-восстановительная активность обусловлена генерированием радикалов из пероксида водорода, окисляющие многие стойкие органические соединения.

Химическая очистка сточных вод целесообразна только в том случае, если продукты окисления не представляют никакой угрозы для окружающей среды.

Целью данной работы было изучение состава продуктов окислительной деструкции оксиэтилированных алкилфенолов системой Раффа. В качестве модельного НПАВ был выбран оксиэтилированный нонилфенол со средней степенью оксиэтилирования 12. Исследования проводились с использованием ПМР-спектроскопии, спектры регистрировались на приборах TESLA BS 567A (100 МГц) и Varian Mercury VX-200 (200 МГц). Все эксперименты выполнялись в растворах, приготовленных на тяжелой воде.

В процессе окисления в первую очередь разрушается бензольное кольцо, о чем свидетельствует изменение сигнала протонов в ПМР-спектре с дублета на синглет и резкое падение интегральной интенсивности. Это также подтверждается УФ-спектром - полностью отсутствуют полосы поглощения ароматической системы. Постепенной деградации подвергается оксиэтильная цепь, площадь ее сигналов в ПМР-спектрах изменяется гораздо медленнее. Стоит отметить, что в ходе окисления на спектрах регистрируются новые сигналы, отвечающие протонам промежуточных продуктов окисления.

Состав конечных продуктов окислительной деструкции зависит от температуры. В температурном интервале 10-15°C основным продуктом является уксусная кислота. Ее наличие подтверждается ПМР-спектром и органолептически. При температурах 20-25°C достигается глубокое окисление ПАВ до углекислого газа и воды.

С целью определения остаточных количеств органических веществ были проведены дополнительные исследования. Упаривание рабочего раствора и повторное растворение в тяжелой воде полученных осадков с дальнейшей регистрацией ПМР-спектров показало, что заметного осаждения органических соединений не зафиксировано. Состав осадков также был изучен с помощью энергодисперсионной рентгеновской приставки к электронному микроскопу Quanta 200 3D. Результаты анализа свидетельствуют о полном отсутствии углерода в образцах.

Проведенные исследования позволяют сделать заключение о достижении полной минерализации оксиэтилированного нонилфенола в результате его окисления системой Раффа. Следовательно, химическую деструкцию оксиэтилированных алкилфенолов можно рассматривать как альтернативу малоэффективной биodeградации для очистки сточных вод от этих поверхностно-активных веществ.

Численное решение задачи о движении двух электронов в гармоническом потенциале**Седов Сергей Алексеевич, Безруков Дмитрий Сергеевич***Московский Государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия**E-mail: sergey.sedov@gmail.com*

Проблема корректного учета эффектов электронной корреляции является на сегодняшний день одной из центральных задач фундаментальной квантовой химии.

Одной из простейших систем, где существует эта проблема, является система из двух электронов, движущихся в центральном поле. Первое решение подобной задачи было получено Хиллерасом [1] путем введения специальной конструкции для описания волновой функции. Однако такой подход в силу его громоздкости не мог быть перенесен на многоэлектронные системы.

Сейчас общепринятые подходы к решению этой задачи сводятся либо к использованию многоконфигурационных волновых функций, либо к учету поправок на электронную корреляцию при помощи теории возмущений. Только в последнее время начали возникать подходы, когда решение ищется не в формализме одночастичных функций, но включает в себя явную зависимость от межэлектронных координат, однако на данный момент не существует адекватного способа построения таких многочастичных функций.

В настоящей работе численно решалась задача о движении двух заряженных частиц в центральном гармоническом потенциале для одномерного случая путем численной диагонализации матрицы гамильтониана, построенной в дискретном представлении. Вид решений и их устойчивость от условий задачи исследовались на интервалах различной длины, варьировалась также и длина шага в сеточном представлении. На модельных частных системах с известным аналитическим решением рассматриваемой задачи на интервале $[0; \pi]$ и для задачи о невозмущенном гармоническом осцилляторе было получено хорошее согласие численных результатов с аналитическими, что свидетельствовало о применимости методики расчета для решения подобных задач.

Показано, что при расчете на симметричном относительно нуля интервале сходимости четных решений не достигается при использовании данной методики расчета и имеющегося программного и аппаратного обеспечения. Проведенный анализ выявил причину такого поведения, которая заключалась в вырождении четных и нечетных решений. Сходимость нечетных решений достигается с использованием относительно редких сеток. Получена линейная зависимость энергий состояний от частоты гармонического осциллятора в исследованном нами достаточно широком интервале частот; собственные функции возмущенного гармонического осциллятора могут быть хорошо описаны произведением экспоненты на полином, коэффициенты которого быстро убывают с увеличением степени.

1. E.A. Hylleraas, J. Midtdal. "Ground State Energy of Two-Electron Atoms" // Phys. Rev., 1956, vol. 103, p. 829-830

Аппроксимация полюсов и вычетов электронного пропагатора в формализме теории возмущений для многомерных модельных пространств**Селезнёв Алексей Олегович**

Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Российская Федерация.
seleznev-o@yandex.ru

Прямые пропагаторные методы расчёта характеристик переходов в электронных оболочках атомов и молекул, получаемых при оценках полюсов и вычетов функций Грина, имеют очевидные достоинства, связанные с тем, что искомые характеристики представляют собой решения основного уравнения этих методов, и поэтому схемы расчёта могут быть настроены на оптимизацию именно этих характеристик. Вместе с тем, задача согласования уровней точности аппроксимации двух базисных компонентов выражения функции Грина (пропагатора): волновой функции исходного состояния и подсистемы операторов возбуждения – не получила общего и эффективного решения для процессов в тех состояниях электронных оболочек, где эффекты корреляции и квазивырождения играют значимую роль, что ограничивает ареал применимости существующих пропагаторных методов.

Для поляризационного пропагатора, полюса и вычеты которого соответствуют характеристикам переходов без изменения числа частиц в системе, *концептуальное решение проблемы согласования точностей описания* (явного и неявного) всех рассматриваемых электронных состояний в широких интервалах изменения параметров ядерной геометрии молекул предложено в статье [1]. Данная работа представляет собой развитие подхода, предложенного в [1], применительно к электронному пропагатору (ЭП), чьи полюса и вычеты соответствуют характеристикам переходов с изменением на 1 числа частиц в системе. Критерием согласования точности аппроксимации указанных компонентов выражения ЭП нами выбран порядок теории возмущений для многомерных модельных пространств.

Для решения поставленной задачи в указанном формализме необходимо редуцировать выражение ЭП к такому виду, где все его составляющие имеют порядок теории возмущений, не превышающий заданного. Для этого, в свою очередь, необходимо, чтобы матрица супероператора гамильтониана системы в выражении ЭП в нулевом порядке имела блочно-диагональный вид. Реализацию последнего требования обеспечивает специальный выбор базисов и модельных подпространств в гильбертовых пространствах векторов состояний исходной системы, её катиона и аниона.

Такой выбор реализован нами, и на его основе выполнена аппроксимация выражения ЭП в нулевом порядке теории возмущений и в рамках первого порядка этой теории. В рамках этой аппроксимации описываются процессы, связанные с изменением числа электронов на 1 в валентной или одной из внутренних оболочек системы. Проведена систематизация решений основного уравнения метода в двух указанных приближениях. Структуры этих систем решений сопоставлены с решениями известных систем уравнений, соответствующих аппроксимации выражения ЭП в формализме теории возмущений для невырожденного уровня энергии исходного состояния, а также – с решением исходной задачи на основе линейного вариационного метода.

1. V.F. Khrustov, D.E. Kostychev *Multiconfigurational Green's Function Approach with Quasidegenerate Perturbation Theory* International Journal of Quantum Chemistry, Vol 88, 507-518 (2002)

Характер фазовых равновесий в системе Al-Cu-Fe в области существования квазикристаллической icos -фазы при 853К**Семернин Глеб Владиславович***Пензенский Государственный Педагогический Университет им.В.Г.Белинского, Пенза, Россия.**gsemernin@yandex.ru*

В настоящее время работы по практическому внедрению квазикристаллических материалов носят в основном эмпирический характер, что обусловлено недостатком информации о фазовых равновесиях, температурных пределах стабильности областей существования квазикристаллических фаз. Эти фундаментальные данные являются основой для рекомендаций по выработке условий получения подобных материалов в опытных и промышленном производствах. Совершенно очевиден практический интерес к данным системам, также велик фундаментальный интерес, поскольку их структура крайне необычна. В связи с этим целью данной работы стало изучение фазовых равновесий в системе Al-Cu-Fe в области существования квазикристаллической фазы при температуре 853К. Выбор именно этой системы обусловлен тем, что сплавы алюминия, меди и железа достаточно широко используются в промышленности, и квазикристаллы на их основе могут образовываться из расплава при обычных условиях кристаллизации без специальной закалки.

Для определения характера фазовых равновесий в области существования квазикристаллической icos -фазы при 853К, а также для уточнения равновесий в других областях диаграммы было выплавлено 38 сплавов.

Сплавы выплавлялись методом дуговой плавки в вакуумной дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом, после чего подвергались гомогенизирующему отжигу (900 часов при температуре 853К). Отжиг производили, поместив сплавы в ниобиевую фольгу в вакуумированных ампулах в печи электросопротивления.

Образцы исследовали методами электронной микроскопии на электронном микроскопе LEO EVO 50 XVP, электронно-зондового микроанализа на энерго-дисперсионном анализаторе INCA Energy 450, а также рентгенофазового анализа на дифрактометрах STOE и ДРОН-4.

В области существования icos -фазы при 853К установлено 4 трехфазных равновесия: $i + \omega + \text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, $i + \text{Fe}_4\text{Al}_{13} + \beta$, $i + \varphi + \omega$, $i + \beta + \varphi$. В области существования тетрагональной ω -фазы установлены следующие равновесия: $i + \omega + \text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, $i + \varphi + \omega$, $\omega + \beta$, $\omega + \text{CuAl}_2$, $\omega + \varphi$. Кроме того, в области существования орторомбической φ -фазы установлено двухфазное равновесие $\varphi + \text{CuAl}$. Также установлено двойное равновесие $\beta + \text{FeAl}_{2,8}$ и уточнена область гомогенности β -фазы (FeAl) при данной температуре.

В результате проведенной работы построено изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий при 853К.

Работа выполнена в лаборатории химии неорганических композиционных материалов на кафедре общей химии Московского Государственного Университета им.М.В.Ломоносова в рамках договора о научно-техническом сотрудничестве.

Новый метод определения работы выхода электрона для ионных кристаллов по результатам исследований термоионной эмиссии¹

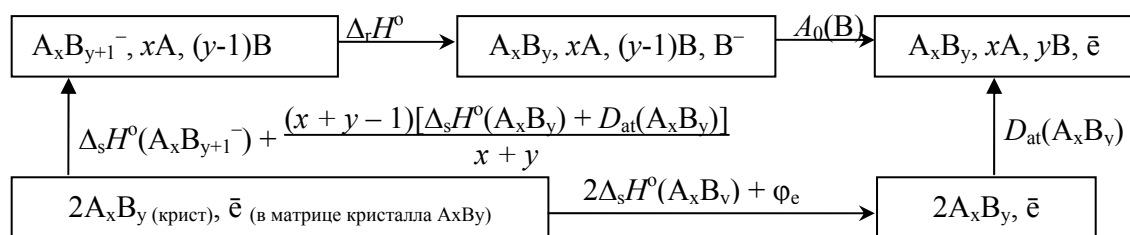
Сергеев Дмитрий Николаевич²

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: Sergeev-isuct@yandex.ru

Работа выхода электрона ϕ_e представляет собой важную фундаментальную характеристику твердого тела, отражая положение уровня Ферми. До настоящего времени подавляющее число экспериментальных и теоретических исследований было сфокусировано на определении ϕ_e для металлов и сплавов. В существенно меньшей степени, за исключением оксидов и халькогенидов ряда элементов, были изучены кристаллы с ионным типом связи и большой шириной запрещенной зоны. Это объясняется тем обстоятельством, что использование традиционных пороговых методов для определения ϕ_e в случае ионных кристаллов не позволяет получать достоверные результаты. В настоящей работе предлагается новый подход в определении работы выхода электрона для конгруэнтно сублимирующих ионных кристаллов из термохимических циклов. Основная идея заключается в использовании эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией продуктов испарения для определения энтальпий сублимации молекул и многоатомных/кластерных ионов, эмитируемых ионными кристаллами в условиях термодинамического равновесия. В отличие от эмиссии атомарных ионов при эмиссии кластерных ионов ток «фоновых» ионов, образующихся вне полости эффузионной камеры, пренебрежимо мал. Однако, в этом случае возникает другая проблема – необходимость определения термодинамической стабильности рассматриваемого ионного кластера. Для решения последней предлагается использовать как теоретические методы квантовой химии, так и экспериментальные приемы в рамках метода высокотемпературной масс-спектрометрии.

Ниже приведен пример энергетической диаграммы для расчета работы выхода электрона при исследовании эмиссии отрицательных ионов для произвольного ионного соединения с химической формулой A_xB_y , где А - катион, В - анион, где $\Delta_s H^\circ$ – энтальпия сублимации, A_0 – сродство к электрону, D_{at} – энергия атомизации, $\Delta_r H^\circ$ – энтальпия реакции: $A_xB_{y+1}^- \Rightarrow A_xB_y + B^-$.



Из цикла получаем уравнение для расчета работы выхода электрона:

$$\phi_e(A_xB_y) = \Delta_s H^\circ(A_xB_{y+1}^-) - [D_{at}(A_xB_y) + (1+x+y)\Delta_s H^\circ(A_xB_y)]/(x+y) + A_0(B) + \Delta_r H^\circ$$

В работе представлены результаты исследований молекулярной и ионной сублимации некоторых трибромидов лантаноидов, на основе которых получены величины $\phi_e(\text{LnBr}_3)$ отнесенные к средней температуре эксперимента T .

Таблица результатов измерений.

	LaBr ₃	CeBr ₃	ErBr ₃	HoBr ₃	NdBr ₃	LuBr ₃
T, K	1034	979	995	959	875	1058
$\phi_e(\text{LnBr}_3), \text{эВ}$	2,45±0,2	2,98±0,2	2,96±0,2	2,76±0,2	2,81±0,2	3,49±0,2

¹ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект 06-03-32496)

² Автор выражает признательность своему научному руководителю проф. Бутману М.Ф.

Теоретическое исследование перспективности использования нанокластеров магния, модифицированных титаном для хранения водорода**Сержантова Мария Викторовна, Раимова Мария Алиджановна***Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия**E-mail: sunrise.86@mail.ru*

Одной из главных проблем быстро развивающейся водородной энергетики является проблема хранения водорода. Перспективным материалом для сорбции водорода является магний в виду его малого молярного веса, низкой стоимости, доступности и нетоксичности, и, самое главное, высокого весового содержания водорода в гидриде магния (MgH_2 массовое содержание водорода 7.6%, требование департамента энергии США (DOE) составляет 6.5%).

С помощью расчетов с использованием методов функционала плотности исследована стабильность наночастиц гидридов магния MgH_x ($x=0.5..2$). Показано, что при диаметре наночастицы $D>5$ нм внутренне давление становится меньше 5 кБар и поэтому структура наночастиц гидрида будет совпадать со структурой данного гидрида в кристаллической форме. При этом обнаружено, что фазы частично насыщенных гидридов MgH_x ($x<2$) должны распадаться на фазы чистого ГПУ магния и на α -фазу MgH_2 . Также рассчитаны частоты перескоков атомов водорода внутри фазы ГПУ магния и внутри данной фазы MgH_2 . Показано, что причиной медленной диффузии водорода внутри магния является большая величина потенциальных барьеров для движения водорода внутри MgH_2 . Для получения высоких скоростей диффузии рассчитаны структуры кристаллов $Mg_{53}ScH_{107}$ и $Mg_{53}TiH_{107}$. Обнаружено, что частота перескоков атомов H внутри $Mg_{53}ScH_{107}$ остается схожей с данной величиной в α -фазе MgH_2 . В тоже время частота перескоков H внутри $Mg_{53}TiH_{107}$ в $\sim 2.5 \cdot 10^6$ раз больше. Это означает, что диффузия в гидриде сплава $Mg_{53}TiH_{107}$ будет существенно облегчена.

Также были исследованы процессы химической диссоциации молекул водорода как на поверхности (0001) ГПУ магния, так и на данной поверхности с присоединенными одиночными атомами Ti, а также на поверхности однослойного кластера титана на данной поверхности магния. Для этого предварительно была рассчитана энергетическая стабильность образования кластеров Ti на поверхности Mg, рассчитана энергия нуклеации и рассмотрена возможность их эпитаксиального и ступенчатого роста.

Было установлено, что диссоциация водорода, как на одиночных атомах титана, так и на поверхности кластера Ti значительно облегчается по сравнению со случаем чистого магния ввиду того, что на поверхности титанового кластера молекула водорода образует преддиссоциированное состояние. Это способствует увеличению скорости адсорбции водорода в магниевых наночастицах.

Был исследован процесс миграции атомарного водорода с поверхности титановой пластины в объем наночастицы магния, результаты показали, что энергетический барьер подобного процесса составляет $\sim 0,7$ эВ. Относительно малая величина энергетического барьера свидетельствует о возможности протекания диффузии атомарного водорода в объем наночастиц.

Рассчитана термодинамическая устойчивость заполнения водородом пустот внутри структуры наночастицы магния с титановым кластером на поверхности. Результаты показали, энергетическую стабильность подобной системы, при этом выигрыш по энергии составляет 1,8 эВ.

Таким образом, можно сделать вывод о перспективности использования наночастиц магния с поверхностью модифицированной кластерами титана и малой концентрацией титана в объеме наночастицы в качестве эффективного материала для сорбции водорода.

Глубокая очистка закиси азота дистилляционным методом

Смирнов Константин Юрьевич

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Н.

Новгород, Россия

E-Mail: kostik_smir@mail.ru

Из физико-химических методов очистки веществ широкое применение находят дистилляционные методы, одним из которых является простая перегонка. Преимуществами данного метода очистки является легкость его осуществления и простота аппаратного оформления [1]. Но наряду с этим, в литературе практически отсутствует информация относительно глубокой очистки криогенных жидкостей дистилляционными методами при повышенных давлениях. Также мало внимания было уделено изучению влияния параметров процесса перегонки на эффективность очистки. Таким образом, изучение данного аспекта является актуальной задачей. Данная работа посвящена изучению процесса очистки методом простой перегонки закиси азота. Закись азота относится к криогенным жидкостям с температурой кипения 184,6 К [2], которая применяется в микроэлектронной промышленности как реагент для получения слоев легированного и нелегированного диоксида кремния.

Лимитирующими примесями в закиси азота являются постоянные газы – азот и кислород. Ввиду того, что данные газы являются нижекипящими по отношению к закиси азота, то они могут быть эффективно удалены при низкотемпературной перегонке.

Для оценки эффективности используемого метода очистки, необходимо знание величины коэффициента разделения, на основании которого делается выбор схем и режимов процессов глубокой очистки. Для исследования глубокой очистки закиси азота дистилляционным методом была спроектирована и изготовлена экспериментальная установка по определению эффективного коэффициента разделения закись азота – примесь при повышенном давлении до 50 атм. Эффективный коэффициент распределения (разделения) жидкость-пар в исследуемой системе определялся экспериментально при различных параметрах процесса: скоростях испарения (перегонки), давлениях (температурах), а также в зависимости от доли отогнанного вещества.

Для определения содержания постоянных газов проводился отбор газовой фазы закиси азота в процессе перегонки. При малых концентрациях примесей анализ проводился с использованием гелий разрядного детектора, а и при больших концентрациях – использовался детектор по теплопроводности [3].

В результате были экспериментально определены эффективные коэффициенты разделения при различных условиях проведения перегонки. На основании полученных данных были определены оптимальные параметры проведения процесса перегонки закиси азота. Также была исследована возможность очистки закиси азота от примеси воды дистилляционным методом. Содержание примесей азота и кислорода в паровой фазе после процесса удовлетворяло требованиям, предъявляемым к закиси азота особой чистоты (99,996 %), что свидетельствует об эффективности данного процесса очистки.

Литература

1. Зельвенский, Я.Д. Ректификация разбавленных растворов/ Я. Д. Зельвенский, А.А.Титов, В.А. Шалыгин.- Л.: Химия, 1974. - 216с.
2. Рид Р., Шервуд Т., Праусниц Г. Свойства газов и жидкостей Перевод с англ. под ред. проф. В.Б. Когана. Л.: Химия. 1982. 614 с.
3. Другов Ю.С., Конопелько Л.А. Газохроматографический анализ газов. М. МОИМПЕКС. 1995. С.69-77.

Складки на поверхности равновесных температур конденсации двухфазных многокомпонентных смесей**Серафимов Леонид Антонович, Бушина Дарья Ильинична, Степанов Виктор Николаевич**

*Московская государственная академия
тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: ste-vn@yandex.ru*

Одними из важнейших методов разделения азеотропных многокомпонентных двухфазных смесей в химической технологии являются методы ректификации. Синтез схемы разделения таких смесей – достаточно сложная технологическая задача, определяющую роль при решении которой играет термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных разделяемых смесей. Изучение хода складок на поверхности равновесных температур многокомпонентных смесей особенно важны в процессе экстрактивной ректификации, поэтому необходимо определить закономерности взаимного расположения единичных α -линий и складок на поверхности равновесных температур. При этом складка на поверхности температур образуется в случае, когда одна или несколько частных производных градиента температуры равны нулю.

В данной работе проведен анализ уравнения взаимосвязи скалярного поля равновесных температур конденсации и векторного поля ренод пар–жидкость для многокомпонентных смесей [1]. С учетом допущений о неидеальности жидкой фазы и идеальности паровой фазы, получено уравнение взаимосвязи скалярного стационарного поля температур конденсации и векторного поля независимых относительных летучестей, которое объясняет закономерности взаимного расположения единичных α -линий и складок на поверхности температур конденсации. Определено, что для случая идеальной паровой фазы векторы независимых относительных летучестей и векторы-градиенты температур конденсации коллинеарны и разнонаправлены. Для подтверждения полученных выводов исследовано парожидкостное равновесие в трехкомпонентной двухфазной системе на примере смеси метилацетат–хлороформ–бензол. В качестве метода исследования выбран вычислительный эксперимент с использованием проблемно-ориентированного комплекса "CHEMCAD 5.2.0". Моделирование проводилось относительно паровой фазы при атмосферном давлении с использованием уравнения Вильсона. В концентрационном треугольнике Гиббса построены поля изотермоизобар, линии складок температурной поверхности и единичные α -линии.

Литература

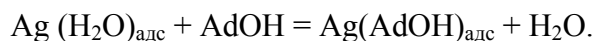
1. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. №1, сс. 74-85.

Особенности адсорбционного поведения адамантанола-1 на обновляемом серебряном электроде**Степанова Мария Александровна***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
Stepanova-Maria@yandex.ru*

Одной из ключевых задач электрохимии является исследование процессов, происходящих на границе металл/электролит. В отличие от жидких электродов, поверхность которых однородна, для твердых электродов решение этой задачи усложняется, поскольку различная топография поверхности образцов и, соответственно, их энергетическая неоднородность существенно затрудняют получение надежных и хорошо воспроизводимых результатов. Используемый в данной работе метод исследования электрохимических свойств электродов, поверхность которых периодически обновляется механическим срезом непосредственно в растворе электролита, позволяет получать достаточно энергетически однородную и хорошо воспроизводимую поверхность, обеспечивая тем самым стартовое состояние для изучения протекающих во времени процессов релаксации поверхности электродов и исследования кинетики формирования адсорбционного слоя.

В ходе предыдущих исследований с использованием вышеуказанного метода были изучены процессы начального окисления серебра в растворах поверхностно неактивных электролитов. Было показано, что в области потенциалов, отвечающих зарядам более 7-8 мкКл/см² на поверхности реализуется процесс медленной хемосорбции кислорода, протекающий с переносом отрицательного заряда на электрод. Установлено, что процесс хемосорбции смещает свободный заряд поверхности в отрицательную сторону. Представляло интерес выявить влияние этого процесса на адсорбционное поведение органических веществ в растворе фонового электролита (NaF) на данном электроде. Выбор адамантанола (AdOH) в качестве исследуемого поверхностно активного органического вещества обусловлен тем, что его адсорбционное поведение и, в частности, способность формировать двумерные конденсированные слои достаточно подробно изучено на ртутном электроде. В работе были определены зависимости составляющих электродного импеданса от потенциала E , времени контакта t обновленной поверхности электрода с раствором в потенциостатических условиях, измерены циклические вольтамперограммы.

Было установлено, что молекулы адамантанола адсорбируются на серебряном электроде в широкой области потенциалов, охватывающей как область потенциалов идеальной поляризуемости, так и область, отвечающую значительным положительным зарядам поверхности, в которой реализуется процесс хемосорбции кислорода. В области потенциалов от -1.4 до -0.7 В на свободной от кислорода поверхности протекает процесс адсорбции AdOH и его кинетика лимитируется скоростью квази-химической реакции замещения молекул воды на поверхности электрода молекулами AdOH:



В области потенциалов от -0,7 до -0,2 В наблюдается взаимное влияние эффектов, связанных с адсорбцией AdOH и хемосорбцией кислорода: снижение величины заряда, вызванное появлением хемосорбированного кислорода на поверхности, способствует вторичной адсорбции молекул AdOH.

Сольватационные эффекты в бинарных органических растворителях.¹**Столлов Михаил Андреевич, Варфоломеев Михаил Алексеевич***Химический Институт им. А.М.Бутлерова, Казанский государственный университет
E-mail: mstolov@yandex.ru*

Свойства многих молекул при переносе их из газовой фазы в раствор существенно меняются. Основной причиной этого является проявление различных типов межмолекулярных взаимодействий (ММВ) растворяемых веществ со средой. Сейчас существует целый ряд методов по оценке спектральных и термодинамических параметров ММВ в чистых растворителях. Однако в реальной жизни мы чаще всего встречаемся со смесями растворителей, поскольку это позволяет достичь наиболее оптимальных параметров осуществления процесса в жидкой фазе. В связи с этим возникает несколько принципиальных вопросов, насколько предложенные модели по анализу и оценке влияния среды применимы к смесям, возможно ли описать сольватную оболочку молекул в бинарной смеси при помощи параметров чистых растворителей.

В настоящей работе нами проведен анализ сольватационных эффектов в бинарных органических растворителях при помощи методов ИК-спектроскопии и калориметрии растворения, а также предложенных ранее модели анализа влияния среды [1] и уравнения по определению энтальпий ММВ в растворе [2].

Определены частоты поглощения валентных колебаний О-Н, С=О и S=O групп некоторых соединений в ряду бинарных смесей. Показано, что величина сольватационного эффекта уменьшается в ряду О-Н > S=O > С=О. Для оценки влияния среды использован параметр растворителя S_{vw} , который успешно применялся для чистых растворителей. Во всех случаях отсутствовали линейные корреляции между величинами частот и значениями S_{vw} , что подтверждает наличие в бинарных растворителях явления преимущественной сольватации. Аналогичные выводы получены и при применении других параметров. В работе проведен анализ влияния среды на частоты поглощения в бинарных смесях и выявлен ряд закономерностей между величинами сольватационных эффектов и свойствами молекул. Показано, что в некоторых случаях способность молекул к образованию водородных связей приводит к меньшей преимущественной сольватации, нежели их полярность. Предпринята попытка описать влияние бинарных растворителей на характеристики спектров поглощения.

В работе определены энтальпии сольватации различных молекул в бинарных смесях, одним из компонентов которых является либо алкан, либо тетрахлорметан. По уравнению [2] проведен расчет энтальпий неспецифической сольватации. В случае если растворяемыми соединениями являются алканы, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными величинами. Для систем, в которых один из компонентов способен к образованию водородных связей (протоноакцептор) с растворяемым веществом (спирт), рассчитаны энтальпии специфического взаимодействия. Показано, что энтальпии специфического взаимодействия остаются постоянными в широком диапазоне концентраций бинарной смеси и совпадают с энтальпией, полученной в чистом протоноакцепторе. Этот результат находится в хорошем соответствии с ИК-спектральными данными.

Литература

1. Solomonov B.N. et al (2006) New thermochemical parameter for describing solvent effect on IR stretching vibration frequencies Communication 1 // Spectrochimica Acta Part A, №64, p. 397-404.
2. Solomonov B.N. et al (2005) A new method for extraction of specific interaction enthalpy from the enthalpy of solvation // Journal of Physical Organic Chemistry, №18, p. 49-61.

¹ Тезисы доклада основаны на исследованиях, проводимых при поддержке грантов РФФИ № 06-03-32734 и BRHE № Y5-C-07-12

Исследование процесса образования мицелл SkQ1 и его аналогов

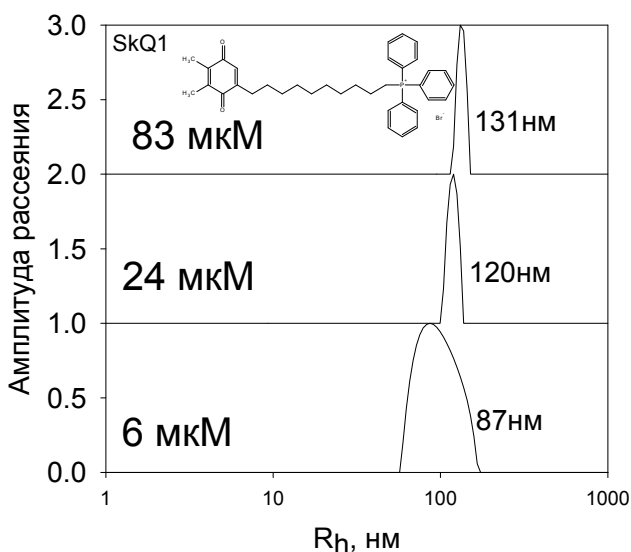
Сысоев Василий Олегович

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: sisoev11@yandex.ru

SkQ1 и его различные модификации — перспективные средства для борьбы со старением. В силу своего строения — наличия гидрофобной углеводородной цепи и заряженной гидрофильной группы — они склонны к образованию мицелл в водных растворах. Основной задачей работы было определить критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) в растворах с разной ионной силой, поскольку эта информация важна для определения действующей концентрации препарата. Кроме того, были получены данные о размере и строении мицелл.

Измерения проводились методом динамического светорассеяния. В качестве растворителя использовался 10 мМ раствор Na-фосфатного буфера (pH = 6,5) с разным содержанием NaCl (0% и 0,9%). Зависимость светорассеяния от концентрации вещества определяли путем последовательного разбавления. После каждого измерения точная концентрация вещества в растворе определялась методом ВЭЖХ. Данные коррелятора обрабатывались в программах FlexCor и ALV.

Были исследованы следующие вещества: SkQ1, SkQ3, MitoQ и, для контроля, C₁₂TPP. Хотя точно измерить ККМ не удалось, был определен порядок этой величины для MitoQ, SkQ1, SkQ3 и C₁₂TPP (5,7; 6,1; 4,4 и 3,0 мкМ, соответственно). Для SkQ1 было показано, что в растворе с большей ионной силой (0,9% NaCl) ККМ оказалась меньше, чем в растворе с меньшей ионной силой.



Все вещества образовывали стабильные мицеллы с очень узким распределением по размеру. Гидродинамический радиус для мицелл SkQ1 при максимальной концентрации был равен 131 нм (как показано на рис.), для SkQ3 — 240 нм, для MitoQ и C₁₂TPP — 115 нм. С уменьшением концентрации уменьшался и гидродинамический радиус частиц.

Размеры мицелл и малая ширина их распределения по размеру для SkQ1, SkQ3, MitoQ и C₁₂TPP позволяет высказать гипотезу, что мицеллы имеют сферическую форму и их строение аналогично строению липосом.

Литература

- В. П. Скулачев. Попытка биохимиков атаковать проблему старения: «Мегапроект» по проникающим ионам. Первые итоги и перспективы. Биохимия, 2007, том 72, вып. 12, с. 1700 — 1714
- Renliang Xu. Particle Characterization: Light Scattering Methods. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- Raoul Zana. Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases. Taylor and Francis Group, 2005.

Влияние состава электролита на зарядно-разрядные характеристики катодного материала $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ для Li-ионного аккумулятора

Сычева В.О., Чуриков А.В., Качибая Э.И.*

ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, Россия

* Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе,
0186, г. Тбилиси, ул. Миндели, 11, Грузия
e-mail: churikovav@info.sgu.ru

Литий-ионные аккумуляторы с катодом из литий-марганцевых шпинелей являются одними из наиболее перспективных источников тока благодаря низкой стоимости и экологической безвредности соединений марганца по сравнению с LiCoO_2 . Однако система Li-Mn-O характеризуется падением емкости в ходе циклирования. Одной из причин такого поведения является медленное растворение литий-марганцевого электрода по реакции диспропорционирования ($\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) вследствие наличия кислых примесей или продуктов окисления в электролите, образующихся при высоких потенциалах электрода. Одним из возможных путей решения этой проблемы является оптимизация состава электролитных систем. Работа посвящена изучению влияния состава электролита на электрохимические характеристики шпинели $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$, полученной методом расплава-насыщения. С этой целью использовались следующие электролиты: 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната, этилкарбоната и метилкарбоната в объемном соотношении 1:1:1 (электролит А); 1 М раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана в объемном соотношении 7:3 (электролит Б).

Оценка интеркаляционной емкости и обратимости процессов внедрения-экстракции лития для шпинели $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ проводилась методом циклической вольтамперометрии. Данные были получены при скорости развертки 0.1 мВ/с в интервале потенциалов 3.5 – 4.5 В (рис. 1). Начальная разрядная емкость электродов уменьшается в ряду электролитных систем $\text{LiPF}_6 - \text{LiClO}_4$ и составляет 111 мА·ч/г в первом случае и 99 мА·ч/г – во втором. Однако скорость деградации в электролите А выше (0.41 мА·ч/г за цикл), чем в электролите Б (0.36 мА·ч/г за цикл). Снижение разрядных характеристик электрода в электролитной системе А может быть связана с растворением шпинели из-за наличия в электролите следов HF, образующегося в результате разложения LiPF_6 . Таким образом, электролит А предпочтителен.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №06-03-32803).

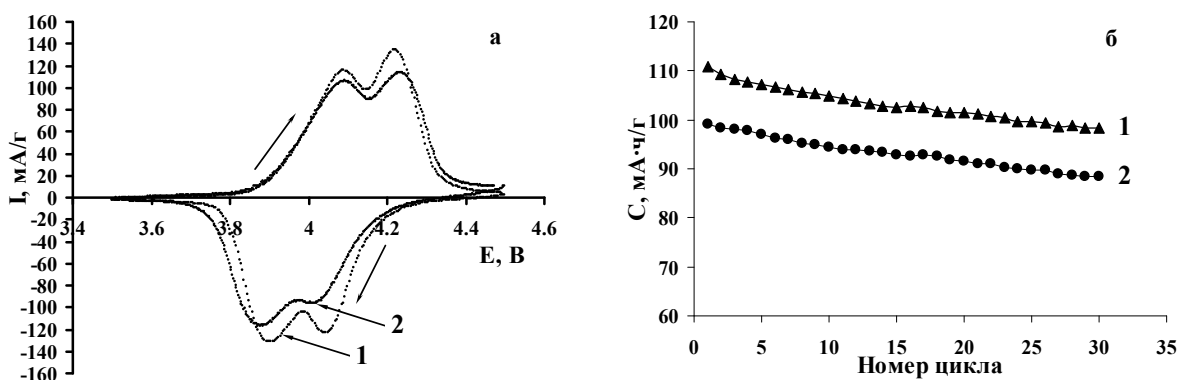


Рис.1. Циклические вольтамперограммы (а) и изменение удельной емкости при циклировании (б) электродов $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ в электролите А (1), в электролите Б (2).

Термодинамика взаимодействия переходных металлов с фторполимерами

Тарасов А.В.¹, Алиханян А.С.¹, Архангельский И.В.²¹ Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН² МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет
rony10@front.ru

В настоящее время известно, что фторполимеры находят широкое применение в качестве покрытий металлов. Так общеизвестны антипригарные покрытия, используемые в производстве посуды, антикоррозионные покрытия различной аппаратуры, работающей в агрессивных средах, электроизоляционные покрытия в электротехнике. Стоит также отметить, что получение фторидов металлов представляет собой определённую проблему. Фторполимеры можно использовать в роли мягких фторирующих агентов. Поэтому изучение термодинамики процессов взаимодействия фторполимеров с металлами и другими электропроводящими наполнителями является востребованным и актуальным.

Исследуется взаимодействие сополимера тетрафторэтилен-винилидендифторид с переходными металлами: Ta, Nb, Ti. Методом высокотемпературной масс-спектрометрии установлено, что основными продуктами реакции взаимодействия фторполимера с металлами являются высшие фториды соответствующих металлов. (TaF₅, NbF₅, TiF₄). Показано, что реакция фторирования протекает неравновесно и характеризуется большим периодом индукции. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии были определены тепловые эффекты этих процессов. Полученные значения тепловых эффектов реакций фторирования находятся в полном соответствии с известными стандартными энтальпиями соответствующих фторидов (Таблица 1).

Таблица 1. Значения энтальпий реакций взаимодействия фторполимера с металлами.

Фторид металла	$\Delta_f H^*$, кДж/моль	$\Delta_f H_{298}$, кДж/моль
TaF ₅ г.	-149.5±1.2	-1835.4±0.8
NbF ₅ г.	-50.4±1.5	-1747.2±0.6
TiF ₄ г.	-12.2±1.3	-1558.2±2.0

* значения приведены на моль фторида соответствующего металла

Анализ экспериментальных данных позволил показать, что взаимодействие фторполимера с металлами сопровождается образованием нелетучего частично дефторированного продукта одного и того же состава. Результаты термогравиметрических и ЯМР ¹⁹F исследований позволили установить, что во фторировании металлов фторполимером участвуют только группы CF₂ соседствующие с CH₂ группами. Количество фтора, содержащееся в этих группах, составляет 68 мол.% всего фтора в полимере. Полученные результаты согласуются с данными работы [1]. Эти результаты, а также данные о количественном составе сополимера, сделанные методом ЯМР ¹⁹F, дали возможность отнести тепловые эффекты фторирования металлов к следующей реакции: $M_{(мс)} + 0.5C_{12}H_{11}F_{15(мс)} \rightarrow MF_{5(z)} \uparrow + 0.5C_{12}H_{11}F_{5(мс)}$

где M = Ta, Nb.

Теоретический расчёт количества образовавшегося фторида металла по уравнению реакции подтверждается данными термогравиметрического анализа.

[1] Kavan L.; Chem. Rev. 1997, 97, 3061-3082

Изучение парожидкостного равновесия бинарных составляющих смеси растворителей в производстве эмалей**Тарасова Марина Николаевна¹***Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
химико-технологический факультет, Барнаул, Россия**E-mail: marnica@list.ru*

Работа предприятий химической отрасли отличается большой ресурсоемкостью и значительной токсичностью компонентов, используемых в основном производственном цикле и получающихся в качестве побочных продуктов реакции. Именно с ними и возникают основные проблемы, связанные с необходимостью их использования или утилизации, которую в настоящее время осуществляют путем термической деструкции образующихся отходов. Это в свою очередь приводит к вторичному загрязнению атмосферного воздуха и потере ценных сырьевых компонентов, которые более целесообразно выделять из реакционных смесей и повторно использовать в производственном цикле.

При получении эмалей на одном из химических предприятий Алтайского края образуется бутанолно-толуольная смесь (БСТ) в количестве 1,5 тысяч т в год, состоящая из пяти компонентов (масс.%): этанол – 72,4; бутанол – 9,7; толуол – 6,8; хлорбензол – 4,5; вода – 6,6.

Основным способом разделения таких смесей является процесс ректификации. В данном случае выделение индивидуальных компонентов из БСТ затруднено из-за наличия в ее составе значительного количества бинарных и тройных азеотропов.

На основе справочных данных [1] было подтверждено наличие целого ряда двойных (этанол-толуол, этанол-вода, бутанол-толуол, бутанол-хлорбензол, бутанол-вода, толуол-вода, хлорбензол-вода) и тройных азеотропных систем (бутанол-толуол-вода, вода-этанол-хлорбензол, этанол-вода-толуол, толуол-бутанол-хлорбензол, вода-бутанол-хлорбензол).

Однако литературный анализ не дал полноты данных об азеотропии во всех бинарных составляющих. В связи с этим необходимо проведение экспериментальных исследований по парожидкостному равновесию (ПЖР) в отсутствующих двойных системах: этанол-хлорбензол и толуол – хлорбензол.

Экспериментально фазовые равновесия исследовались в изобарических условиях при атмосферном давлении в циркуляционном приборе Джилеспи. Температура кипения измерялась ртутным термометром с ценой деления 0,5°С с учетом поправки на давление и выступающий ртутный столбик по правилу Крафта.

Экспериментальные, спрогнозированные и литературные данные по ПЖР подвергались математическому описанию с помощью уравнения Вильсона в программной реализации НИИНЕФТЕХИМа, г. Уфа. Параметры бинарного взаимодействия определяли в предположении идеальности паровой фазы. Данные параметры необходимы для математического моделирования процесса ректификации БСТ.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показал, что в рассматриваемых бинарных системах азеотропы отсутствуют, но в целом исходная смесь является полиазеотропной. Дальнейшие исследования необходимо посвятить изучению парожидкостного равновесия в тройных системах и равновесию жидкость-жидкость для составляющих данной смеси с целью дальнейшего синтеза принципиальных технологических схем разделения БСТ.

Литература

1. Огородников С.К. Азеотропные смеси. Справочник/С.К. Огородников, Т.М. Лестева, В.Б. Коган. – Л.: Химия, 1971. – 848 с.

¹ Автор выражает признательность доценту, к.т.н. Лазуткиной Ю.С. за помощь в подготовке тезисов

Получение функционализированных олигомеров пектина¹

Тимербаева Г.Р., Зимин Ю.С., Мударисова Р.Х., Борисов И.М.

Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия
Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия
Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа,
Россия

E-mail: guzel.timerbaeva@mail.ru

В настоящей работе продолжены исследования по разработке научных основ синтеза экологически чистых модифицированных полимерных и олигомерных матриц на основе полисахарида пектина для лекарственных препаратов нового поколения. В связи с этим для проведения эксперимента используется пероксид водорода (H_2O_2) и озон-кислородная смесь ($O_3 + O_2$), поскольку данные окислители не приводят к дополнительному загрязнению всей реакционной системы, а самое главное целевых продуктов реакции.

Известно [1], что пектин окисляется по радикальному механизму. Окислительные превращения макромолекул пектина подтверждаются кинетикой накопления карбоксильных групп ($-COOH$), которое происходит с убывающей во времени скоростью. Поэтому в качестве количественной характеристики процесса была выбрана начальная скорость накопления карбоксильных групп (V_{COOH}).

Для обеих систем были изучены температурные зависимости V_{COOH} в диапазоне $50-80^\circ C$. Скорость накопления карбоксильных групп увеличивается с повышением температуры. Обработав полученные данные в координатах уравнения Аррениуса, были определены активационные параметры процесса накопления карбоксильных групп:

$$\text{реакционная система «П} + H_2O_2 + O_2 + H_2O\text{»} \quad \lg V_{COOH} = (6 \pm 2) - (63 \pm 11)/\Theta;$$

$$\text{реакционная система «П} + O_3 + O_2 + H_2O\text{»} \quad \lg V_{COOH} = (2.8 \pm 0.4) - (40 \pm 3)/\Theta;$$

где $\Theta = 2.303 RT$ кДж/моль.

При увеличении концентрации пектина в исследуемых системах начальная скорость накопления $-COOH$ групп проходит через максимум ввиду диффузионных ограничений, возникающих вследствие увеличения вязкости растворов пектина. С увеличением начальной концентрации пероксида водорода в реакционной системе «П + $H_2O_2 + O_2 + H_2O$ » и скорости барботажа озон-кислородной смеси в реакционной системе «П + $O_3 + O_2 + H_2O$ » приводит к увеличению скорости накопления карбоксильных групп.

На основании полученных результатов можно сделать следующий вывод: скорость накопления карбоксильных групп зависит от условий проведения процесса; варьируя начальные условия окисления, можно регулировать степень окислительной функционализации природного полисахарида пектина.

Литература

1. Тимербаева Г. Р., Зимин Ю. С., Борисов И. М., Монаков Ю. Б., Бондарева И. А. Радикальная природа окисления пектина в водной среде. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. вып. 11. – С. 1890 – 1893.

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке государственной научно-технической программы Республики Башкортостан «Химические технологии и новые материалы для инновационного развития экономики Республики Башкортостан» и АВЦП Министерства образования и науки Российской Федерации «Развитие научного потенциала высшей школы», код проекта РНП.2.2.1.1.6332.

Изучение кинетики процесса карбонизации полимерных нетканых материалов***Тихонов Н.А., Беляев С.С., Архангельский И.В., Матвеев А.Т.****Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: natikh@tech.chem.msu.ru*

Высокопористые углеродные материалы (ВУМ) в настоящее время находят широкое применение в различных областях промышленности и науки. В первую очередь это системы адсорбционной очистки жидких и газовых сред, разделения и рекуперации их компонентов. Эта область особенно важна потому, что существует необходимость минимизировать объем возможных отходов любого производства. Также ВУМ применяются в качестве носителей высокоэффективных катализаторов как в тонком органическом синтезе, так и в крупнотоннажных производствах самых различных полимеров; в качестве адсорбентов для хроматографии; материалов электродов самых разных электрохимических устройств, например, батареек и суперконденсаторов, а также при производстве современных композиционных материалов.

Существует несколько типов ВУМ, каждый из которых имеет свои особенности и свою область применения. Оптимальной совокупностью свойств и, соответственно, наиболее широкой областью применения обладают углеродные нетканые материалы. Основной метод получения углеродных нетканых материалов заключается в получении нетканого материала из полимерного прекурсора тем или иным методом и карбонизации полученного материала. Свойства конечного материала зависят не только от исходного полимера, но и от предварительной его обработки и от условий, в которых проводится карбонизация. Подбор данных условий составляет значительную часть работы по созданию ВУМ.

Существенно облегчить данную работу может знание кинетических параметров процесса карбонизации, что позволит оптимизировать режим карбонизации так, чтобы конечный продукт удовлетворял заданным требованиям. Оценить кинетические параметры процесса можно, проведя термогравиметрические измерения процесса карбонизации при нескольких разных скоростях нагрева, задать начальные параметры и методом МНК оптимизировать их так, что теоретические кривые потери массы максимально совпадут с экспериментальными [1].

Для изучения кинетических параметров нами была выбран нетканый материал из сополимера резольной фенолформальдегидной смолы и поливинилбутираля, полученный методом электроформования [2]. В качестве сшивающего агента использовалась п-толуолсульфокислота.

Полимерный нетканый материал был отвержден на воздухе при температуре 150^oC, затем подвергнут окислительной обработке на воздухе при температуре 250^oC, после чего были получены термогравиметрические кривые карбонизации материала в атмосфере аргона при скоростях нагрева 3, 5, 7.5, 10 и 20 К/мин. Измерения проводились на приборе Netzsch STA 449C Jupiter. Кинетические параметры процесса были рассчитаны при помощи программного пакета Netzsch Thermokinetics. На основании полученных результатов была рассчитана температурная программа, позволяющая проводить карбонизацию с постоянной скоростью потери массы.

Литература

- 1) J. Opfermann, Rechentchnik/Datenverarbeitung, 22.3 (1985), 26
- 2). Филатов Ю.Н., Электроформование волокнистых материалов, М, 1997.

Теоретическое исследование диоксо-, пероксо-, супероксокомплексов галлия

Туева Екатерина Игоревна

Оренбургский государственный университет, химико-биологический факультет,

Оренбург, Россия

E-mail: tuevaei@mail.ru

Малоустойчивые ассоциаты молекулярного кислорода с атомами металла характеризуют предреакционную зону процессов окисления с участием металлов и определяют дальнейшие механизмы таких реакций.

На примере модельной реакции $^{2,4}\text{Ga} + ^{1,3}\text{O}_2 \leftrightarrow ^{6,4,2}({}^{2,4}\text{Ga}\dots{}^{1,3}\text{O}_2)$ теоретически изучены закономерности образования диоксо-, пероксо-, супероксокомплексов галлия, как участников наноконструкций (кластеров и агрегатов) в газовой фазе.

Квантовохимически (методами DFT/UB3LYP/6311++G** и MCSCF/6311++G**) изучены геометрические характеристики и электронная структура этих систем в основных и возбужденных состояниях и изменение геометрической структуры сближающихся Ga и O₂ при электронном возбуждении.

Установлена взаимосвязь между локальными изменениями геометрической структуры и распределением спиновой плотности на атомах.

Показано, что распределение электронной спиновой плотности и характер связи в диоксо-, пероксо- и супероксокомплексах галлия существенно отличаются.

Методом MCSCF с усреднением первых 15 состояний рассчитаны энергии и структура возбужденных состояний. С последующим учетом динамической корреляции в рамках многоссылочной теории MRCI в активном пространстве 10 орбиталей, рассчитаны энергии 0-0 переходов между состояниями с различным спином. В одночастичном приближении рассчитаны матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия между состояниями с разными S, m_s. Найдены энергии активации образования пероксокомплексов и энергии активации реакции при переходе от пероксида к диоксиду.

Общим свойством всех исследованных диоксо-, пероксо-, супероксокомплексов (S = 1/2, 3/2, 5/2) симметрии C_s и C_{2v} является предпочтительное связывание триплетного и синглетного кислорода с галлием в состояниях с переносом заряда (СПЗ) $^{6,4,2}(\text{Ga}^+\dots\text{O}_2^-)$, что обеспечивает небольшую стабилизацию этих систем. Показано, что комплексы с возбужденным кислородом проявляют необычную реакционную способность, поскольку обладают запасом электронной энергии.

О комплексообразующей способности некоторых карбоксилат-анионов относительно ионов $Co(II)$

Уали Айтолкын Сайлаубеккызы¹

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, Караганда, Казахстан

E-mail: ualieva.84@mail.ru

Введение

Известно, что комплексные соединения, в частности карбоксилатные соединения $Co(II)$ и $Co(III)$, обладают физиологически активными свойствами, успешно применяются в медицине и фармакологии, так как Co является одним из жизненно важных микроэлементов [1].

Методы

С использованием рН-метрического титрования по методу Бьеррума были определены константы устойчивости карбоксилатных комплексов $Co(II)$ при влиянии температуры 298-318 К и ионной силы ($NaNO_3$) 0,01-0,1 моль/л.

Результаты

Результаты свидетельствуют об удовлетворительной стабильности комплексных соединений (для тарtratных, малеинатных, сукцинатных комплексов ионов Co^{2+} $\lg \beta = 6,42; 0,56; 0,86$ соответственно), которые находят согласие с приведенным в литературе [2] параметром ($f_L(H_2Tar) = 0,95$, $f_L(H_2Suc) = 0,80$, $f_L(H_2Mal) = 0,83$), характеризующим данные карбоксилат-ионы как комплексоны.

Далее было получено линейное соотношение между энтальпиями образования и константами устойчивости комплексов с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,99$ (рис. 1).

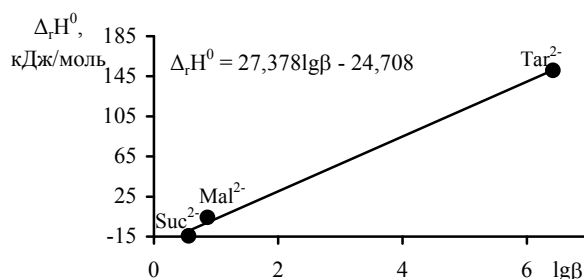


Рис. 1 Взаимосвязь между энтальпией образования и константами устойчивости карбоксилатных комплексов ионов $Co(II)$ при 298 К и ионной силе $I = 0,1$

Установленный симбатный характер между изменениями $\lg \beta$ и $\Delta_r G_r^0$ позволяет проводить прогноз термодинамической стабильности сходных по составу комплексов. На основании схемы Гэрни [3] рассчитаны температурно-зависимые и температурно-независимые составляющие стандартных термодинамических функций. Показано, что ковалентная составляющая термодинамических функций больше, чем электростатическая, что свидетельствует о преобладании неэлектростатического характера связи в образующихся комплексах.

Литература

1. Березов Т. Т., Коровкин Б. Ф. Биологическая химия (1983)/Под ред. С. С. Дебова.- М.: Медицина, 1983, 752 с., ил.
2. Кумок В.Н. (1977) Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворах. Томск: Изд-во ТГУ, 1977.-230 с.
3. Васильев В.П. (1984)//Журн. неорг. химии. 1984. Т. 29. №11. С. 2785-2792.

¹ Научный руководитель – д.х.н., профессор Амерханова Ш.К. (e-mail: amerhanova@ok.kz)

Эффективная очистка веществ при совмещении дистилляции с кристаллизацией или плавлением¹**Утешинский Александр Дмитриевич²***Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия**E-mail: uteshinsky@mail.ru*

Существующие процессы разделения и очистки веществ не являются универсальными и обладают определенными недостатками. Поэтому решить многие проблемы при современных требованиях к качеству продуктов с помощью какого-либо одного метода (процесса) часто не удастся. Однако именно существенное различие как преимуществ, так и недостатков у разных методов показывает путь решения проблемы. Необходимо оптимальным образом объединить несколько процессов в одной комбинированной схеме. Главный принцип такой интеграции – объединить достоинства разных процессов при взаимной компенсации их недостатков. Это возможно за счет применения гибридных или совмещенных процессов. Совмещенные процессы предпочтительней, так как они позволяют объединить разные процессы во времени и в одном аппарате, что снижает как энергетические, так и капитальные затраты.

Дистилляционная кристаллизация и дистилляционное плавление (потение) основаны на одних и тех же термодинамических принципах и применяются для очистки веществ, находящихся соответственно в жидком и твердом состоянии. Оба процесса проводятся в области трехфазового равновесия твердое тело–жидкость–пар, что позволяет совмещать в одном аппарате кристаллизацию или плавление с дистилляцией. Цель совмещения – объединить высокую селективность процессов с фазовыми переходами жидкость–твердое тело с легким разделением фаз, характерным для систем жидкость–пар.

Проведены эксперименты по разделению в совмещенных процессах бинарных и трехкомпонентных органических смесей. Для ряда смесей достигнуты значения эффективного коэффициента разделения $\alpha_{эф} = 10-20$. Во всех случаях основной компонент был очищен до чистоты 99,5-99,97 мас. % при выходе продукта от 65 до 80%.

Для сравнения одновременно проведены опыты по дистилляционному плавлению, дистилляции и сублимации. Показаны преимущества совмещенного процесса, позволяющего за счет высокой селективности достичь большей эффективности разделения при меньших энергозатратах. Например, для смеси дифенил-нафталин средние значения $\alpha_{эф}$ в совмещенном процессе в 2-3 раза выше, чем при простой дистилляции, сублимации или фракционном плавлении. Рассчитанные энергозатраты в 4 раза ниже, чем при дистилляции. Особо следует отметить, что, в отличие от дистилляции и сублимации, при дистилляционной кристаллизации (плавлении) могут удаляться как более, так и менее летучие по отношению к основному компоненту примеси. Совмещенные процессы можно использовать для эффективного разделения смесей эвтектического состава (обычная кристаллизация в этом случае неприменима). Так, в смеси дифенил-нафталин ($C_{эвт} = 40$ мас. % нафталина) содержание нафталина было снижено в 140 раз и получен дифенил чистотой 99,7 мас. % при выходе 65%.

Для осуществления периодического совмещенного процесса могут быть использованы промышленные вакуумные аппараты, применяемые для сублимации или сушки. Разработан способ, позволяющий проводить непрерывный (полунепрерывный) совмещенный процесс, основанный на применении дистилляционной кристаллизации непосредственно при грануляции исходного расплава на охлаждаемой подвижной ленте.

Рассмотренные совмещенные процессы могут быть использованы в малотоннажных производствах для очистки веществ с давлением в тройной точке более 1-2 мм рт. ст. Многие органические вещества имеют такую упругость паров.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32963-а).

² Автор выражает благодарность научным руководителям: профессору, д.т.н. Кулову Н.Н. и ведущему научному сотруднику, к.т.н. Мясникову С.К.

Воздействие электромагнитного поля и ПАВ на нефть для предотвращения асфальтосмолопарафиновых отложений на нефтепроводах**Ширяева Розалия Науфановна, Файзуллина Светлана Радиковна***Башкирский государственный университет, Уфа, Россия**E-mail: RNShiryayeva@mail.ru*

При добыче нефти одной из проблем, вызывающих осложнения в работе скважин, нефтепромыслового оборудования и трубопроводов, является асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО). Для борьбы с АСПО используют различные методы воздействия: депрессорные присадки, ПАВ и поле [1-4].

В качестве объектов исследования использованы нефти Южносухокумского (I) и Мешалкинского (II) месторождений. Нефть I является высокопарафинистой (содержание парафинов более 25 %) и характеризуется значительным содержанием асфальтено-смолистых веществ, чем нефть II. Изучение реологических свойств высоковязких нефтей проводилось на ротационном вискозиметре "Реотест-2" при скоростях сдвига ($3-1312 \text{ c}^{-1}$) в интервале температур 20-60°C.

Для модифицирования нефтей использовали неонол АФ 9-12, реопон ИФ, СНПХ 4880 Д2, ЭТН-7р-14, ИПГ-12 и высокочастотное электромагнитное поле с частотой 13,56 МГц.

Установлено, что течение нефти I и ее композиций является псевдопластическим. Нефть II является дилатантной жидкостью. Наилушими модифицирующими добавками для нефти I являются реопон ИФ, СНПХ 4880 Д2, неонол. Оптимальная концентрация добавок составляет -0,1% масс. Видимо, адсорбция ПАВ на поверхности дисперсных частиц НДС разупрочняет связи в ассоциированных агломератах из кристаллов парафина, асфальтенов и смол, и затрудняет их восстановление. На нефть II наилучшее модифицирующее действие оказывает неонол, остальные добавки повышают вязкость нефти.

На основании изучения ИК-спектров модификаторов установлено, что на эффективность ингибирования АСПО влияют алкильные фрагменты. Чем больше метильных и метиленовых групп в модификаторе, тем сильнее проявляется его ингибирующее действие.

Литература

1. Ширяева Р.Н., Кудашева Ф.Х., Ковалева Л.А., Гимаев Р.Н. (2004) Улучшение реологических свойств высоковязких нефтей // ХТТМ. №3.
2. Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Унгер Ф.Г. (2006). Депрессорные присадки и механизм их действия // Известия Вузов. Серия Нефть и газ. №1.
3. Ширяева Р.Н., Кудашева Ф.Х., Гимаев Р.Н. (2006) О реологических свойствах нефтей с высоким содержанием смол и асфальтенов // ХТТМ. №3.
4. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. (2004) Влияние постоянного магнитного поля на структурно-механические свойства парафинистых нефтей // Нефтехимия. Т.4, №1

^{19}F ЯМР исследования новых трифторметильных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} **Хаврель П.А., Омелянюк Н.А., Горюнков А.А., Троянов С.И.***МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

Трифторметильные производные представляют собой на данный момент наиболее активно развивающуюся область химии неорганических производных фуллеренов. В первую очередь это обусловлено принципиальной возможностью существования весьма большого числа изомеров у производного с определенным количеством присоединенных групп. Несмотря на то, что реально при проведении синтезов трифторметильных производных образуется лишь ничтожно малая часть из них, уже определены структуры довольно большого числа трифторметилфуллеренов [1,2,3] и возможности открытия новых соединений, кажется, далеко не исчерпаны. Кроме того, ввиду прочности связи трифторметильных групп с фуллереновым каркасом, этот класс производных достаточно устойчив по отношению к различным неблагоприятным факторам, включая повышенные температуры и присутствие нуклеофильных агентов, что, безусловно, упрощает работу с трифторметилфуллеренами. Метод ЯМР часто предоставляет ценную информацию о симметрии молекулы, взаимном расположении трифторметильных групп на фуллереновом каркасе, служа, таким образом, не только дополнением к РСА, но и порой богатым источником данных о молекуле, используя которые в сочетании с квантово-химическими расчетами можно установить мотив присоединения аддендов к фуллереновому каркасу.

В данной работе впервые методом ^{19}F ЯМР (1D и 2D COSY) охарактеризовано два изомера $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ и по одному изомеру $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{12}$ и $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{14}$. Стоит отметить, что для одного из изомеров $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ ^{19}F ЯМР спектры при привлечении расчетов относительных стабильностей изомеров (расчет равновесных геометрий изомеров, в которых присутствуют только 1,4- или 1,3-контакты между CF_3 -группами, проведен без учета нетривиальной симметрии с помощью программы PRIRODA [4], использующей метод функционала плотности, обменно-корреляционный функционал PBE, трехэкспонентный базис (11s6p2d)/(6s3p2d)) позволили не просто установить мотив присоединения CF_3 -групп, но и расшифровать данные РСА, которые сами по себе, т. е. без предположения о возможном мотиве присоединения, не могли быть интерпретированы по-видимому из-за существенной разупорядоченности в кристалле.

- [1] D.V. Ignat'eva, A.A. Goruykov et al., *Chem. Commun.*, 1778 – 1780, (2006)
- [2] E.I. Dorozhkin, A.A. Goruykov et al., *Eur. J. Org. Chem.*, 5082 - 5094, (2007)
- [3] N.A. Omelyanyuk, A.A. Goruykov et al., *Chem. Commun.*, 4794 – 4796, (2007)
- [4] D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, 281, 151, (1997)

Антиокислительные свойства бинарных композиций на основе фенолкарбоновых кислот и флавоноида кверцетина

Хайруллина Вероника Радиевна¹, Бакиева Лилия Марсировна¹, Шайхитдинова Динара Ирековна¹, Гарифуллина Гарифа Губайдулловна¹, Герчиков Анатолий Яковлевич¹, Остроухова Людмила Андреевна¹, Бабкин Василий Анатольевич²

¹ *Баширский государственный университет, Уфа, Россия*

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

E-mail: Veronika1979@yandex.ru

E-mail: babkin@irioch.irk.ru

Введение

Фенолкарбоновые кислоты и флавоноид кверцетин (Кв) входят в состав различных биологически активных добавок к пище и косметических средств («Пикнолар», «Артемида» и т.д.). Однако характер взаимодействия этих антиоксидантов (АО) в составе бинарных композиций до настоящего времени не изучен и остается актуальной практической задачей. В связи с этим целью настоящей работы было исследование антиокислительных свойств бикомпонентных смесей на основе кофейной (КК), феруловой (ФК), ванилиновой (ВК), 4-гидроксibenзойной (ГК) кислот и кверцетина, и установление характера взаимодействия этих веществ.

Методы

Исследование антиокислительной активности (АОА) бинарных композиций на основе полифенолов проводили манометрическим методом по поглощению кислорода воздуха. В качестве модельной реакции выбран процесс инициированного окисления пропан-2-ола (инициатор – азодиизобутиронитрил, скорость инициирования $V_i = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, $T = 348$ К). Суммарная концентрация фенолкарбоновых кислот во всех опытах составляла $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, содержание каждого из компонентов варьировалось в интервале 0-100 %.

Результаты

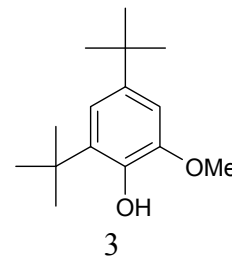
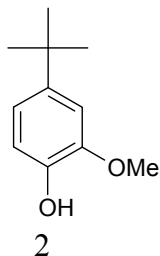
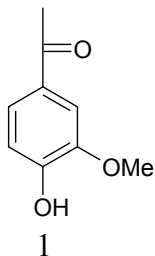
Результаты настоящих исследований позволяют заключить, что поведение изученных нами индивидуальных веществ в составе бикомпонентных смесей неоднозначно. В ряде случаев, при совместном присутствии слабого и сильного ингибитора в модельной системе возможно их синергическое взаимодействие. В частности, синергический эффект наблюдается для бинарных композиций содержащих КК и ВК, КК и ГК, Кв и ГК, Кв и ВК. В бинарной композиции, содержащей сильные АО КК и Кв при любом соотношении компонентов наблюдается аддитивный эффект. Смесь КК и ФК с долей ФК 30 % обнаруживает антагонистический эффект антиокислительного действия. Результаты настоящих исследований позволяют предсказать оптимальный состав фенолкарбоновых кислот при разработке новых БАД к пище, направленных на коррекцию антиоксидантного статуса организма, а также открывают перспективу изучения антиокислительных свойств известных и разрабатываемых лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2006 - 2008 годы)», проект РНП 2.2.1.1.6332.

Кислотно-основные свойства лигнина в системе вода - N,N-диметилформамид**Хвиюзов С.С., Боголицын К.Г., Косяков Д.С.***Архангельский государственный технический университет, Архангельск, Россия**E-mail: fishim@agtu.ru*

Апротонные растворители являются хорошими растворителями лигнина и используются для изучения его физико-химических свойств. Реакционная способность природного лигнина определяется возможностью кислотной диссоциации фенольных гидроксильных групп. Основным средством регулирования кислотно-основных свойств лигнина является изменение состава растворителя. Наиболее часто используют систему вода – апротонный растворитель, и, в частности, вода – N,N-диметилформамид. В связи с этим целью работы является изучение кислотно-основных свойств лигнина в системе вода – N,N-диметилформамид.

В данной работе проводилось изучение кислотно-основных свойств препаратов лигнина в системе вода – N,N-диметилформамид. Концентрация неводного компонента менялась в диапазоне от 0 до 100 %. Сочетанием УФ-спектроскопии и потенциометрического метода были получены кривые титрования препаратов лигнина. Методом регрессионного анализа кривых титрования определены константы кислотной ионизации фенольных гидроксильных групп лигнина. Выделение в лигнине нескольких типов структур с различными pK_a позволяет с высокой точностью описать экспериментальные данные. Структуры первого типа имеют pK_a от 8 до 14 в зависимости от состава растворителя. Эти структуры имеют карбонильную группу в α -положении. Структуры второго типа имеют pK_a 10–17, к ним относятся структуры с несопряжённой карбонильной группой в α -положении. К структурам третьего типа, имеющим наибольшие значения pK_a 11–20, относятся структуры с несопряжённой α -карбонильной группой и с углерод – углеродной связью в пятом положении.



Результаты показывают, что при переходе от водного раствора к N,N-диметилформамиду значения pK_a структурных фрагментов увеличиваются на 6-9 единиц, что свидетельствует о значительном ослаблении кислотных свойств. Полученные зависимости pK_a от концентрации N,N-диметилформамида, выраженной в мольных процентах, оказались линейны, что свойственно и родственным лигнину фенолам. Данные зависимости показывают дифференцирующее действие растворителя и вызваны ослаблением сольватации фенолят-анионов.

Литература

1. Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Горбова Н.С., Хвиюзов С.С. (2007) Дифференцированное определение констант кислотности структурных фрагментов лигнина // Химия растительного сырья, №4, с. 45-52.

Моделирование структуры и спектров батородопсина – первичного интермедиата в цикле зрительной рецепции**Хренова Мария Григорьевна**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: wasabiko@rambler.ru

Родопсин – зрительный пигмент, находящийся в палочках сетчатки глаза человека и животных, представляющий собой хромогликопротеид, содержащий хромофорную группу (ретиаль), две олигосахаридные цепочки и водонерастворимый мембранный белок опсин, состоящий из 7 α -спиралей. Ретиаль образует основание Шиффа с лизином (Lys296), находящимся в 7-й α -спирали. Единственной фотохимической реакцией зрения является *цис-транс* изомеризация 11-*цис* ретиналя. Эта реакция происходит уникально быстро – менее, чем за 0,2 пикосекунды с квантовым выходом 0,67 [1]. За это время, возможно, образуется первый фотопродукт – фотородопсин. Фотородопсин за несколько пикосекунд переходит в следующий продукт – батородопсин, и затем, в течение нескольких десятков наносекунд, переходит в следующий продукт – люмиродопсин. Исследование этих интермедиатов стало возможным только в последние годы с появлением спектроскопических методов, с высоким разрешением во времени [2]. Также в 2006 году удалось получить кристаллические структуры батородопсина и люмиродопсина. Следующие интермедиаты фотоцикла более долгоживущие, поэтому уже неплохо изучены.

В рамках данной работы были проведены теоретические исследования структуры батородопсина с использованием комбинированного метода квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ). Методы КМ/ММ являются одними из немногих теоретических подходов, позволяющих исследовать системы, достигающие нескольких тысяч атомов, с высокой степенью точности. Основная идея метода состоит в выделении из исследуемой системы активного центра, для описания которого используются квантово-механические модели, тогда как для описания белкового окружения достаточно подходов молекулярной механики. Для объединения квантовой и классической частей использовался метод механически внедренного кластера. Для расчета энергии вертикальных S_0 - S_1 переходов применялся расширенный метод многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений второго порядка (MCQDPT2).

Ранее с помощью этих методов была исследована структура родопсина, рассчитаны спектры оптического поглощения, опсиновый сдвиг полос поглощения в спектре при переходе от протонированного основания Шиффа в газовой фазе, к водному раствору и белку [3]. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, что позволяет использовать предложенные методы и для моделирования спектров поглощения батородопсина.

Рассчитанные спектральные и структурные характеристики батородопсина хорошо описывают экспериментальные данные рентгеноструктурного анализа, низкотемпературной ИК-спектроскопии и фемтосекундной КР и оптической абсорбционной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 07-03-00059, № 08-03-00914).

1. М. А. Островский. *Успехи биол. хим.*, **2005**, 45, 173-204.
2. P. Kukura, D. W. McCamant, S. Yoon, R. A. Mathies, *Science*, **2005**, 310, 1006-1009.
3. K. Bravaya, A. Vochenkova, A. Granovsky, A. Nemukhin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 13035-13042.

Термодинамика образования смешаннолигандных комплексов NiEdtaL ($L = \text{OH}^-$, NH_3 , en) в водно-спиртовых растворителях

Хренова Екатерина Владимировна, Козловский Евгений Викторович, Пырзу Дмитрий Федорович

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

E-mail: ekhrenova@ya.ru

Образование в водном растворе смешаннолигандных комплексов состава NiEdtaL ($L = \text{OH}^-$, NH_3 , en) по реакции присоединения монодентатных лигандов L к координационно насыщенному комплексоану никеля изучены ранее [1]. В работе было показано, что образование смешаннолигандных комплексов протекает с уменьшением дентатности Edta. При этом происходит вытеснение из внутренней координационной сферы хелатного лиганда карбоксильной группы, а не молекул воды. Очевидно, что добавление в раствор органического компонента должно повлиять на термодинамические параметры реакции. В настоящее время в литературе рассматривается влияние трех основных факторов на данные процессы. В первую очередь следует учитывать действие фактора разбавления.

Целью настоящей работы является исследование влияния смешанного водно-органического растворителя на термодинамику процесса смешаннолигандного комплексообразования этилендиаминтетраацетата никеля (II) с гидроксид-ионом, аммиаком и этилендиамином в области действия фактора разбавления. Согласно литературным данным реакции присоединения дополнительных лигандов к комплексоану никеля (II) протекает по схеме: $\text{NiEdta}^{2-} + L = \text{NiFdtaL}^{n-}$ ($L = \text{OH}^-$, NH_3 , en).

С целью получения полных термодинамических характеристик данной реакции была проведена серия прямых калориметрических опытов на ампульном калориметре с изотермической оболочкой и термистерным датчиком температуры. Все измерения проводили при 298,15 К, ионной силе = 0,5 (KNO_3). В качестве органического компонента брали этанол и изопропанол (мольная доля органического компонента составляла 0; 0,1; 0,2). Также была проведена серия спектрофотометрических измерений. Обработку экспериментальных данных проводили по программам HEAT и FTMT. На основании рассчитанных значений теплового эффекта и константы равновесия реакции смешаннолигандного комплексообразования этилендиаминтетраацетата никеля с гидроксид-ионами, аммиаком и этилендиамином в водном и водно-органических растворах были рассчитаны значения изменения энергии Гиббса и энтропии.

Установлено, что с ростом мольной доли органического компонента происходит уменьшение устойчивости смешанных комплексов. Наблюдается рост экзотермичности и существенное уменьшение энтропии данной реакции, что согласуется с действием фактора разбавления на параметры реакции комплексообразования, протекающей без вытеснения внутрисферных молекул воды.

Литература

1. Козловский Е.В. Термодинамика реакций смешаннолигандного комплексообразования с изменением дентатности хелатного лиганда в растворе. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. ИГХТА, Иваново, 1995 г.

Самодиффузия молекул и ионов в неводных растворах внутри углеродных нанотрубок¹

Чабан В.В.[‡], Лоскутов В.В.^{##}

[‡]Харьковский национальный университет, химический факультет, Харьков, Украина

^{##}Марийский государственный педагогический институт, Йошкар-Ола, Россия
 chaban@univer.kharkov.ua

Молекулярный и ионный транспорт внутри углеродных нанотрубок (CNT) заслуживает пристального внимания из-за уникальных свойств жидкостей и газов в средах с пространственными ограничениями, открывающих широкие возможности для реализации новых идей в области нанотехнологии. Определяющее влияние CNT на диффузию литиевых ионов, находящихся в их внутренней полости, предоставляет возможности для повышения энергоемкости батареек и аккумуляторов, от производительности которых остро зависит дальнейшее развитие портативных устройств. Оптимизация их конструкции в немалой степени определяется возможностями предсказания значений коэффициентов самодиффузии компонентов электролитного раствора внутри нанопоры с произвольными значениями диаметра и длины.

В настоящей работе коэффициенты трансляционной самодиффузии были получены методом молекулярно-динамического (МД) моделирования систем на основе жидкого ацетонитрила (AN) и бесконечно разбавленных ацетонитрильных растворов ионов Li^+ , Et_4N^+ , BF_4^- , находящихся во внутренней полости CNT с диаметрами от 0.7 нм до 3.5 нм с шагом 0.5 нм. CNT, лишённые фуллеренообразных шапок, были расположены в центре ячейки-параллелепипеда и окружены извне несколькими слоями молекул AN для достижения естественной плотности жидкости в ограниченном объеме. Силовое поле было представлено с помощью суммы потенциала Леннард-Джонса (12, 6) с коррекцией потенциала сдвинутой силы и кулоновского потенциала с модификацией реактивного поля. Силовое поле углеродных атомов, составляющих CNT, было принято исключительно леннард-джонсовским с параметрами $\sigma=0.33611$ нм и $\varepsilon=0.405868$ кДж/моль [1]. Моделирование всех систем проводили с шагом интегрирования уравнений движения 1 фс в NVT ансамбле при 298 К, используя термостат Берендсена с временем релаксации 100 фс. Для определения статистической надежности результатов было проведено по 5 последовательных моделирований каждой системы длительностью 500 пс каждое. При моделировании был использован авторский программный пакет MDCNT [2].

Установлено, что коэффициенты трансляционной самодиффузии AN и ионов Li^+ , Et_4N^+ , BF_4^- изменяются равномерно с изменением диаметра CNT. Для описания полученной методом МД зависимости коэффициентов самодиффузии от диаметра CNT была использована модель [3], на основании которой получено простое аналитическое выражение для наблюдаемой зависимости в системах AN-CNT-электролит. Предложенное уравнение хорошо описывает результаты, полученные в процессе моделирования, и может быть с успехом использовано для прогнозирования самодиффузии частиц внутри CNT.

Литература

1. Van Gunsteren W.F. et al. (1996) The GROMOS 96 Manual and User Guide. Biomos b. v.: Zurich, Groningen Zurich, Hochschulverlaf AG auder ETH Zurich.
2. Kalugin O.N., Chaban, V.V., Kolesnik Y.V. (2006) Молекулярно-динамическое моделирование жидкого ацетонитрила и раствора Li^+ в нем внутри углеродных нанотрубок с помощью пакета MDCNT // Kharkiv University Bulletin, Vol. 669, p. 41-58.
3. Sevriugin V.A., Loskutov V.V., Skirda V.D. (2003) Dependence of the self-diffusion coefficient of liquid molecules in a porous medium on its geometric parameters // Colloid J., Vol. 65, p. 602-605.

Самоорганизация краунсодержащего 4-стирилпиридина, дикарбоновых кислот и катионов калия в супрамолекулярные ансамбли¹

Черникова Екатерина Юрьевна²

Институт Элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

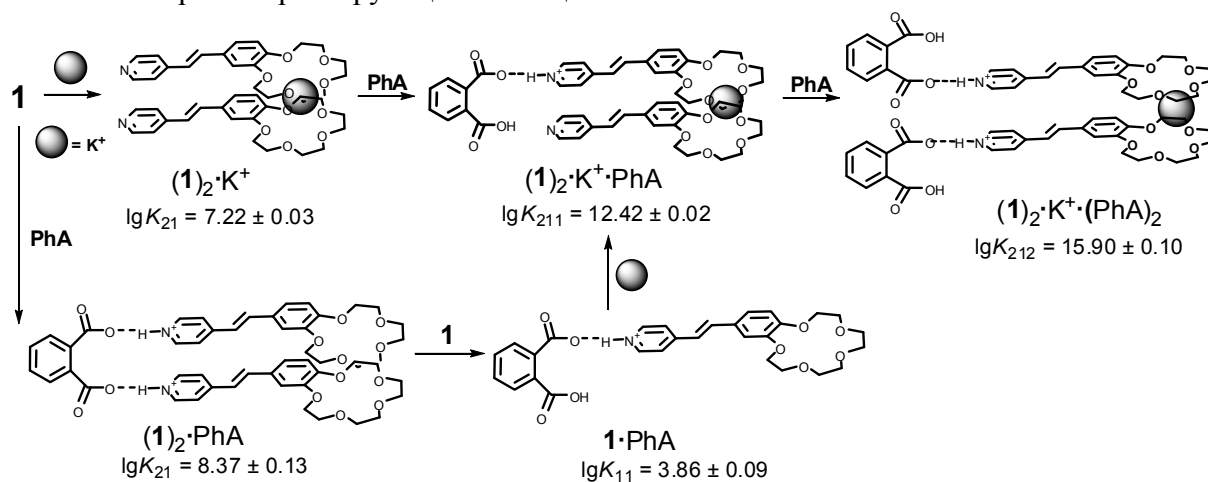
E-mail: catchern@mail.ru

В настоящее время имеется большое количество сенсоров на катионы и анионы, в то время как создание искусственных рецепторов на органические кислоты весьма ограничено, хотя такие рецепторы представляют значительный интерес для развития биохимического анализа.

Целью данной работы является исследование мультикомпонентных молекулярных ансамблей 15-краун-5-содержащего 4-стирилпиридина **1**, обладающего двумя центрами связывания различной природы, с карбоновыми кислотами ароматического ряда (фталевой и изофталевой) в присутствии перхлората калия.

Молекулярные супракомплексы различной архитектуры формировались за счет координации катионов металла по краун-эфирным фрагментам с образованием ансамблей «сэндвичевой» структуры, а также посредством взаимодействия карбоксильных фрагментов ароматических кислот с гетероциклическим атомом азота рецептора, причем природа этого взаимодействия зависела от ориентирования COOH-групп друг относительно друга. Так, добавление *орто*-замещенной фталевой кислоты (PhA) к ацетонитрильному раствору соединения вызывает протонирование атома азота, тогда как *мето*-замещенная изофталева кислота приводит лишь к образованию слабой водородной связи.

Значительную роль в создании молекулярных ансамблей играет стерическая комплементарность реагирующих частиц.

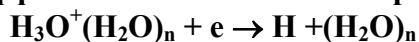


Структура полученных сложных ансамблей надежно установлена с использованием УФ-, ЯМР-, ЭИР-масс- спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Методом спектрофотометрического титрования определены составы супракомплексов, рассчитаны константы устойчивости. Рассчитаны квантовые выходы флуоресценции для соединения **1** и его комплексов различной природы.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (06-03-32178 и 06-03-32899).

² Автор выражает благодарность д.х.н., проф. Федоровой О.А., к.х.н., с.н.с. Федорову Ю.В., м.н.с. Шепель Н.Э., д.х.н. Перегудову А.С. за помощь в проведении работы.

Неэмпирическая оценка эффективной константы скорости газозафазного процесса



Чулков Сергей Константинович

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: csk@rambler.ru*

Согласно литературным данным эффективная константа скорости восстановления иона гидроксония и его аквакомплексов в газовой фазе с образованием атомарного водорода на 4 порядка больше аналогичной константы скорости в конденсированной фазе, причем в газовой фазе с ростом размера системы константа не снижается, а увеличивается. Для объяснения данных закономерностей нами предложена и детально проанализирована кинетическая схема газозафазного процесса.

В рамках квантовохимического подхода были изучены кластеры радикала и иона гидроксония с молекулами воды. Оптимальные структуры кластеров $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ и продуктов их распада в основном электронном состоянии были найдены во втором порядке теории возмущений Меллера-Плессе (МП2). Энергии 14 низших электронных состояний нейтральных кластеров $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n=1-6$ были рассчитаны методом конфигурационного взаимодействия на функциях, построенных многоконфигурационным методом самосогласованного поля, а сечения поверхностей низших 14 состояний кластеров $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n=0-3$ вдоль координаты отрыва атома водорода — многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве.

Динамика распада аквакомплексов радикала гидроксония в основном электронном состоянии была изучена с использованием неэмпирической молекулярной динамики, где энергия системы и силы, действующие на ядра рассчитывались методом МП2, а начальные условия отвечали либо вертикальному присоединению электрона к аквакомплексу катиона гидроксония при конфигурации, близкой к равновесной, либо возбуждению колебаний нейтрального кластера $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$, имеющих характеристические температуры выше заданного порога.

Вероятность захвата электрона катионами $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ с формированием различных связанных состояний была оценена в рамках формализма теории рассеяния в нулевом приближении с использованием одноэлектронного приближения для описания начального и конечного состояний системы. Рассчитаны относительные вероятности формирования связанных состояний электрона s, p и d-типа в зависимости от энергии свободного электрона, варьируемой в пределах от 0.1 до 1 эВ. Эффективная константа скорости процесса оценена с учетом частоты столкновений электронов с кластерами $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ в условиях, отвечающих реализованным в экспериментах.

В рамках классического описания химических реакций с использованием основного постулата химической кинетики была проанализирована кинетическая схема, предполагающая формирование аквакомплексов радикала гидроксония в различных электронных состояниях и их последующий распад на кластер молекул воды и атом водорода. В предположении постоянства концентрации катионов гидроксония было получено уравнение скорости реакции формирования водорода и выражение для эффективной константы скорости данного процесса. Результат был сопоставлен с тем, который получается при дополнительном предположении о квазистационарности концентраций аквакомплексов радикала гидроксония в тех электронных состояниях, в которых их распад на атом водорода и кластер воды является термодинамически выгодным.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 05-03-33153 и 08-03-01042.

Глубокая очистка аммиака от постоянных газов дистилляционным методом**Шаблыкин Дмитрий Николаевич**

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: dimanshab@mail.ru*

В настоящее время высокочистый аммиак находит применение в производстве фото- и светодиодов, лазеров, а также используется, как теплоноситель в космических аппаратах, поэтому его получение в высокочистом состоянии является актуальной задачей.

Для очистки аммиака используются различные способы: фильтрация, дистилляция, мембранные, сорбционные и кристаллизационные методы, а также их различные комбинации. При использовании только одного метода очистки затруднительно получить аммиак, очищенный от широкого круга лимитирующих примесей [1].

Дистилляция является одним из самых эффективных способов очистки от большинства примесей, но при этом является наиболее энергозатратной и можно сказать, что является источником повышенной опасности, так как большое количество вещества находится в жидком состоянии. В настоящее время процессы перегонки сжиженных газов при повышенном давлении мало изучены [1].

Создание технологического процесса на базе дистилляции аммиака может являться начальной стадией процесса очистки аммиака.

В работе был проведен теоретический расчет процесса дистилляции и его экспериментальная проверка. Был проведен расчет коэффициентов разделения для широкого круга примесей, а также процесса дистилляции в режиме релеевской перегонки [2]. Были получены большие значения идеального коэффициента разделения и фактора разделения.

Была спроектирована экспериментальная установка, состоящая из перегонного куба, термостата с системой криостатирования и контролем температуры, вентиля для регулировки потока газа, манометра.

В процессе перегонки периодически отбирался газ из баллона с последующим анализом проб на содержание примесей азота, кислорода и водорода. Была получена экспериментальная зависимость концентрации примесей от степени отгонки продукта и получены экспериментальные значения коэффициенты разделения для системы аммиак – примеси.

В результате серии экспериментов были получены экспериментальные данные, хорошо согласующиеся с теоретическим расчетом. Получен образец аммиака, чистота которого по примесям азота, кислорода и водорода удовлетворяет требованиям, которые предъявляются этому веществу в микроэлектронной промышленности. Показано, что процесс перегонки может являться одной из стадий технологии очистки аммиака.

Литература

1. Воротынцев В.М., Перевозчиков В.А., Скупов В.Д. Базовые процессы микро- и нанoeлектроники: учеб. пособие. Нижегород. гос. тех. ун-т., Н. Новгород, 2006, 358 с.
2. Рид Р., Шервуд Т., Праусниц Г. Свойства газов и жидкостей Перевод с англ. под ред. проф. В.Б. Когана. Л.: Химия. 1982. 614 с.

Влияние давления на скорость распада аддукта 9-хлорантрацена с тетрацианоэтиленом

Шакирова Ильзида Исхаковна

Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, Казань, Россия

E-mail: U_Izi_yse_chisto@mail.ru

Влияние давления на скорость и равновесие многочисленных химических реакций интенсивно изучается во всех ведущих научных центрах. Зная зависимость $\ln k$ и $\ln K$ от P можно рассчитать величины изменения объемов активации (ΔV^\ddagger) и объемов реакции (ΔV^0). Все реакции, сопровождающиеся уменьшением объема, в условиях повышенного давления будут протекать быстрее ($P\Delta V^\ddagger$) и с большей глубиной конверсии ($P\Delta V_{\text{р-ции}}$). Эти параметры дают ценную информацию о механизме реакции:

$$(\partial \ln k / \partial P)_T = -1/RT(\partial G^\ddagger / \partial P)_T = -\Delta V^\ddagger / RT \quad (1)$$

$$(\partial \ln K / \partial P)_T = -1/RT(\partial G^0 / \partial P)_T = -\Delta V^0 / RT \quad (2)$$

В работе изучена кинетика реакции распада аддукта 9-хлорантрацена с тетрацианоэтиленом в серии растворителей в интервале давлений 0-1000 бар при 20°C. Определены константы скорости, параметры энтропии и энтальпии активации в серии растворителей при атмосферном давлении (табл.1), а также объемы активации. Исследование влияния давления на изменение скорости химической реакции требовало создания специальной аппаратуры прямого мониторинга за ходом реакции непосредственно в условиях повышенного давления. Установка высокого давления с прямым спектрофотометрическим слежением за реакцией в видимой и ультрафиолетовой области спектра была создана в отделе химии высоких давлений Химического института имени А.М. Бутлерова КГУ, что позволяет изучать эффекты повышенного давления на скорость и равновесие сравнительно быстрых реакций [1].

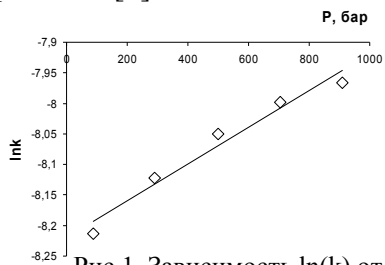


Рис.1. Зависимость $\ln(k)$ от P для CH_3CN (20°C)

Растворитель	ΔS^\ddagger , кал/моль·град	ΔH^\ddagger , ккал/моль
CH_3CN	-2,91	21,02
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	-2,79	20,81
CH_3COOEt	+6,46	24,48
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	-4,51	20,36
C_6H_6	-4,19	20,36

Табл.1. Энтропия и энтальпия активации при атмосферном давлении

Изучение скорости распада аддукта осложняется равновесием, поэтому разложение аддукта проводили в присутствии циклопентадиена. Константа скорости и равновесия в реакции тетрацианоэтилена с циклопентадиеном значительно выше, чем с 9-хлорантраценом. На рис.1 приведены данные, отражающие зависимость логарифма константы скорости реакции от давления для CH_3CN . Рассчитанный объем активации равен $-7.4 \text{ см}^3/\text{моль}$. Отрицательный объем активации этой малополярной реакции, по нашему мнению, можно объяснить уплощением молекулы аддукта при достижении активированного комплекса, поскольку стерически разветвленные молекулы всегда имеют повышенный мольный объем.

Литература

1. Kiselev V.D., Kashaeva E.A., Konovalov A.I. Pressure effect on the rate and equilibrium of the Diels-Alder reaction 9-chloroanthracene with tetracyanoethylene (1999) // Tetrahedron, V.55, P.1153 - 1162.

Enzymatic phosphorylation as the example magnetosensitive spin dependent process*Shevchenko Ulyana Grigoryevna, Berdinskiy Vitaly Lvovich**Orenburg State University
E-mail: shevulyana@mail.ru*

The rates of ATP production were shown to be strongly dependent on the magnesium nuclear and magnetic moment [1]. The activity of magnesium dependent enzymes (ATPase, phosphocreatine and phosphoglycerate kinases) with Mg^{2+} ions having the magnetic nucleus (isotope ^{25}Mg , nuclear spin $I = 5/2$) was found to be 2 – 4 times larger than that of enzymes with the spinless nonmagnetic isotopes $^{24,26}Mg$. These spin effects are explained by influence of Mg nuclei on the rate of singlet-triplet conversion of ion-radical pairs in active centers of phosphorylating enzymes. This fact allows to predict the influence of weak magnetic fields and

radiofrequency fields on the rate of oxidative phosphorylation and ATP production in living systems (organisms, cells etc). For Δg -mechanism of singlet-triplet conversion the magnetic field dependencies of rate constants have been calculated.

References

1. Buchachenko A. L., New isotopy in chemistry and biochemistry, Moscow, Science, 2007
2. Buchachenko A., Lukzen N., Pedersen B., On the magnetic field and isotope effects in enzymatic phosphorylation//Chemical Physics Letters (2007) , p.139-143
3. Shevchenko U., Berdinskiy V., Buchachenko A., Second Russian- Japanese Seminar, September, 11-14, 2007, Orenburg
4. Shevchenko U., Berdinskiy V., International Conference on Magneto-Science ICMS2007, November, 11-15, 2007, Hiroshima, Japan

Термодинамическое описание процессов адсорбции водорода на переходных металлах из растворов в рамках модели поверхности с дискретной неоднородностью

Шепелев Максим Владимирович

Ивановский государственный химико-технологический университет, Ивановское отделение Высшего химического колледжа Российской академии наук, Иваново, Россия

E-mail: vicount@inbox.ru

Проведенные исследования закономерностей адсорбции водорода на переходных металлах VIII группы показали, что влияние растворителя на закономерности адсорбции водорода на поверхности металлов и катализаторов гидрогенизации обусловлено количественным перераспределением величин адсорбции индивидуальных форм адсорбата, связанных каталитически активной поверхностью. Данный вывод является общим и служит теоретической основой для регулирования адсорбционных свойств поверхности переходных металлов по отношению к водороду действием растворителя. Однако, такой подход возможен только в том случае, если известны характеристики индивидуальных форм водорода, которые можно определить на основании соответствующей эксперименту адсорбционной модели. Поэтому для описания процессов адсорбции водорода на металлах и катализаторах на их основе в растворах нами была использована адаптированная термодинамическая модель поверхности с дискретной неоднородностью, учитывающая возможность образования в поверхностном слое ограниченного числа индивидуальных форм адсорбирующихся веществ. Модель поверхности с дискретной неоднородностью позволяет описать все типы экспериментальных изотерм и зависимостей теплот адсорбции водорода на металлах.

На основе модели поверхности с дискретной неоднородностью был разработан комплекс вычислительных программ, позволяющий рассчитывать термодинамические характеристики процесса адсорбции индивидуальных форм водорода – величины адсорбции $a_{m,i,j}$, адсорбционные коэффициенты $b_{i,j}$, теплоты адсорбции $\Delta_a H_{i,j}^\circ(H_2)$.

Для решения систем уравнений использованы различные методы многомерной оптимизации, в том числе метод минимизации суммы квадратов отклонений и усовершенствованный метод Ньютона, основанный на решении систем трансцендентных уравнений. Для проверки воспроизводимости результатов адсорбционно-калориметрических опытов использовался критерий Фишера. Расчет выполнен для адсорбционных систем, состоящих из пористого никеля и различных растворителей на основании экспериментальных зависимостей теплот адсорбции водорода от величины адсорбции, а также опытных данных по изотермам адсорбции. В качестве растворителей использовали метанол, этанол, 2-пропанол, диметилформамид, этилацетат, циклогексан, а также водные растворы простых алифатических спиртов, диметилформамида и гидроксида натрия.

Таким образом, определенные термодинамические характеристики индивидуальных форм адсорбированного водорода позволяют обосновать основные причины влияния растворителя на закономерности адсорбции водорода на пористом никеле.

Экспериментальное и теоретическое квантово-топологическое исследование атомных и молекулярных взаимодействий в тетраоксиде азота

Шишкина Анастасия Васильевна¹, Сташ Адам Игаркович², Парсонс Самуэл³, Цирельсон Владимир Григорьевич¹

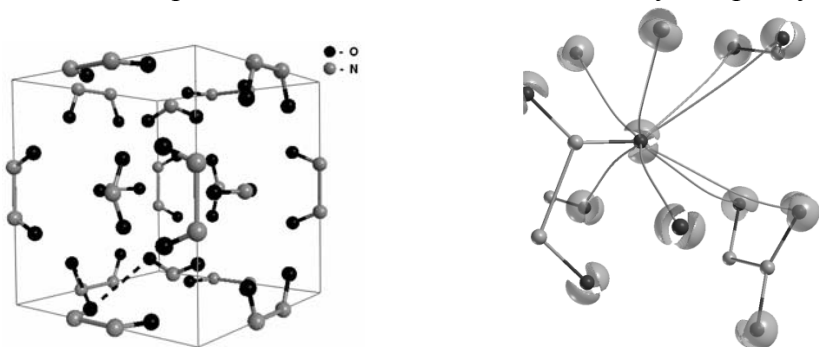
¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет естественных наук, Москва, Россия

²Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

³Эдинбургский университет, Эдинбург, Великобритания

E-mail: shishkina.av@gmail.com

Атомные и молекулярные взаимодействия в кристалле тетраоксида азота (N_2O_4 - важный технический материал - окислитель ракетного топлива) исследованы на основе данных прецизионного рентгенодифракционного эксперимента (100 К, мультипольная модель, $R = 0.014$, $wR = 0.018$, $S=1.11$) и теоретического расчета (метод DFT B3LYP/сс-pVDZ, оптимизация геометрии, программа CRYSTAL06) в разных базисах разными методами. Определены топологические параметры экспериментальной и теоретической электронной плотности и плотности электронной энергии в критических точках внутримолекулярных и межмолекулярных связей. Вычислены и проанализированы распределения функции локализации электронов и лапласиана электронной плотности, а также распределения дырки Ферми. Обнаружено, что атом О в трехмерной структуре кристалла N_2O_4 связан с 8 атомами О соседних молекул двумя типами линий связи, отвечающими ван-дер-ваальсовым взаимодействиям $O \cdots O$ (на рис. слева обозначены пунктирными линиями). Найдено, что расчет методом DFT B3LYP/aug-cc-pVTZ дает наилучшее согласие с экспериментом для функции локализации электронов и лапласиана электронной плотности. Особенно ясно это появляется для слабой внутримолекулярной связи N-N. Ферми-дырка, полученная из экспериментальной электронной плотности, не передает все детали связывания для делокализованной плотности внутри молекулы. Однако она позволяет выявить особенности ван-дер-ваальсового взаимодействия в кристалле. В частности, по поведению дырки Ферми при смещении опорного электрона вдоль межмолекулярного контакта $O \cdots O$ длиной 3.087 \AA можно заключить, что направленность ван-дер-ваальсового взаимодействия в кристалле N_2O_4 ослаблена многоатомными взаимодействиями и дырка Ферми не компактно перемещается вдоль линии связи, а «размывается» в пространстве. Трехмерная картина распределения экспериментального лапласиана электронной плотности показала, что области концентрации неподеленных электронных пар на атомах О «смотрят» на области пониженной электронной концентрации на атомах О в соседних молекулах (см. рисунок справа). В согласии с картиной, следующей из распределений Ферми-дырки, линии связи для соответствующих взаимодействий несколько изогнуты, что можно приписать влиянию соседних атомов. Таким образом, парные молекулярные взаимодействия в кристалле N_2O_4 не охватывают полную картину взаимодействий.



Работа поддержана РФФИ, грант 07-03-00702.

Влияние сублимационных добавок на модификацию и газочувствительные свойства наноструктуры свинца**Шманова Елена Владимировна***Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: shmanova@yandex.ru*

Наночастицы металлов часто проявляют уникальные размерно-зависимые физико-химические свойства, используемые для осуществления необычных химических реакций и создания новых каталитических и сенсорных наноматериалов. Для получения наноструктурированных материалов, решения проблем ограничения диффузионной подвижности наночастиц и, как следствие, уменьшения роста растущих агрегатов успешно используются методы криохимии [1]. Применение низких температур привело к развитию методов получения пленочных материалов на основе наночастиц свинца, обладающих сенсорными свойствами. Образцы получали вакуумным осаждением на несмачиваемые неориентирующие подложки при 80 К. Чувствительность таких пленок связана со структурой и условиями получения образцов [2].

Для воздействия на микроструктуру конденсатов свинца, повышения пористости и удельной поверхности наночастиц в данной работе использовали криосоконденсацию с инертным газом и его последующую сублимацию при температуре $T \approx 200$ К. В качестве малоактивного газа был выбран диоксид углерода. Он сублимируется вблизи температуры 200 К, где наблюдаются изменения структуры криоконденсатов свинца [3]. В зависимости от соотношения компонентов в процессе формирования морфология пленок соконденсатов существенно изменяется. Появляются "провалы" со средней глубиной 20 нм. Сравнение изображений сканирующей туннельной микроскопии таких пленок с микрофотографиями, полученными в отсутствие диоксида углерода показывает, что введение в соконденсат CO_2 позволяет увеличивать пористость пленок.

Полученные образцы исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии в интервале температур 80-300 К. По данным ИК-спектроскопии не было обнаружено полос поглощения, относящихся к взаимодействию свинца с диоксидом углерода. Измерения электрической проводимости для определения чувствительности наноструктурированных пленок к парам воды и аммиака показали, что морфология пленок оказывает влияние на их хеморезистивные свойства.

Использованная в работе низкотемпературная методика и полученные результаты показывают, что совместная конденсация паров металла с инертным газом и его последующая сублимация позволяют осуществлять контроль размеров наночастиц металла и морфологии поверхности хеморезистивных пленок с целью улучшения их хеморезистивных свойств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №08-03-00712.

Литература

1. G.B. Sergeev, *Nanochemistry*, Elsevier, 2006, p. 249.
2. V.E. Bochenkov, P. Karageorgiev, L. Brehmer, G.B. Sergeev, *Thin Solid Films*. 2004, 458, 304.
3. E.V. Shmanova, V.E. Bochenkov, G.B. Sergeev, V. Zagorsky, *Mendeleev Commun.* 2008, 18 (1), 8.

Формирование смешанных наноразмерных агрегатов в системах полиэтиленимин - катионное ПАВ - вода

Юрина Анастасия Вячеславовна

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

E-mail:yurina@iopc.knc.ru

Методами кондуктометрии, тензиометрии и динамического светорассеяния подтверждено формирование в водных системах на основе полиэтилениминов (ПЭИ) и катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ), в том числе геминальной структуры, полимер-коллоидных агрегатов с участием нековалентных взаимодействий разного типа, вклад которых зависит от pH среды и структуры компонентов. Определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ), величины поверхностного потенциала (ψ) мицелл КПАВ, эффективные радиусы ($R_{эфф}$, нм) полимерных и полимер-коллоидных структур, формирующихся в этих системах.

Установлено, что гидрофобно-модифицированные полиэлектролиты по сравнению с незамещенными ПЭИ образуют крупные полимерные агрегаты, радиусы которых зависят от числа углеводородных атомов (n) в радикале макромолекулы:

$$R_{эфф} = (3.43 \pm 0.26) n + (29.52 \pm 3.24)$$

В присутствии КПАВ $R_{эфф}$ полимерной глобулы увеличивается или уменьшается за счёт формирования совместных наноагрегатов. В присутствии ПЭИ изменяется ККМ и поверхностный потенциал мицелл КПАВ. Например, на рис.1 показано возрастание ψ мицелл цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) в присутствии ПЭИ с ММ 10000 (ПЭИ₁₀) и ПЭИ₁₀, модифицированного додецильными радикалами (ПЭИ₁₀₋₁₂). Потенциометрическое исследование с помощью Вг-селективных электродов показало, что происходит связывание молекул (или мицелл) КПАВ с ПЭИ (рис.2).

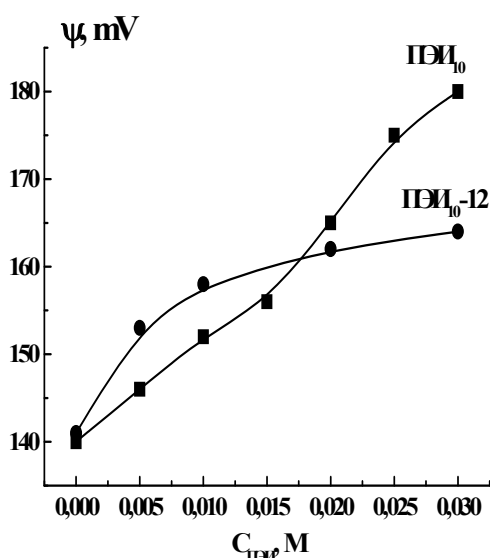


Рисунок 1. Зависимость ψ мицелл ЦТАБ от концентрации ПЭИ

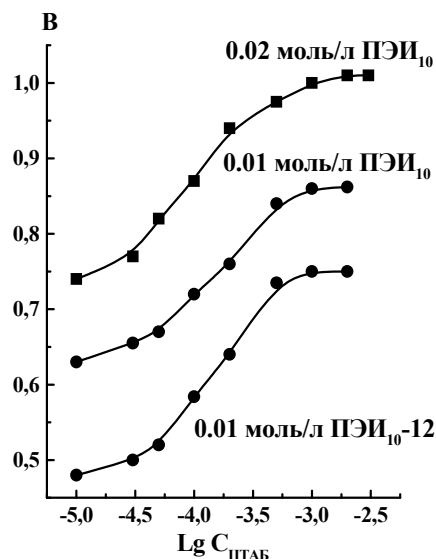


Рисунок 2. Зависимость степени связывания (B) ПЭИ от концентрации ЦТАБ

Изучены каталитические свойства смешанных композиций ПЭИ-КПАВ в процессах гидролитического расщепления эфиров кислот фосфора. Показан высокий каталитический эффект, достигающий нескольких порядков, для систем на основе алкилированных ПЭИ и КПАВ, содержащих гидроксильные фрагменты в головной группе.