

Конкурс научных работ молодых ученых ИХКГ 2012 года.

Сборник аннотаций.

Влияние трифенилфосфата на процесс термического разложения и горения сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Гончикжапов Мунко Баторович

*Лаборатория кинетики процессов горения, кафедра химической и биологической физики
ФФ НГУ, 2-й курс магистратуры*

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность

Широкое применение полимеров показало, что наряду с многочисленными достоинствами и зачастую уникальными свойствами они имеют серьезные недостатки – разложение при нагревании, сопровождающееся образованием дыма и вредных для человека продуктов, и горение, являющееся опасным фактором для жизни человека. В настоящее время класс горючих полимеров крайне широк и разнообразен. Интенсивное распространение полимерных материалов породило очень острую проблему снижения их горючести. Одним из способов решения этой задачи является введение в состав полимера пламегасителей, которая на практике может быть решена простым перебором веществ. Однако это потребует огромных усилий и времени. Другой более эффективный подход, который будет предложен в данном исследовании, связан с решением фундаментальной научной задачи – установлением механизма и места действия (конденсированная или газовая фаза) при подавлении пламени при введении в состав полимеров химически активных антипиренов. Решение этой задачи также поможет эффективно использовать уже известные антипирены или создавать новые.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение

Одним из ярких представителей полимеров широкого пользования является полиэтилен. Существуют разные виды полиэтилена: высокого давления, низкого давления, высокомолекулярные, сверхвысокомолекулярные. Особый интерес представляет сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), который обладает уникальными физическими свойствами, тем не менее, этот полимер хорошо горит на воздухе. В качестве антипирена было выбрано фосфорорганическое соединение (ФОС) - трифенилфосфат (ТФФ). Решение задачи по изучению механизма действия и эффективности антипирена на горючесть СВМПЭ проводилось путем исследования его влияния не только на горение СВМПЭ, но и на его термическое разложение, которое, как известно, является одной из стадий горения. Изучение кинетики термического разложения, структуры диффузионного пламени чистого полимера и с добавкой ТФФ, температуры пламени, кислородного индекса (КИ), скорости горения и времени зажигания позволило определить место действия антипирена и механизм его действия на горючесть СВМПЭ.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность

В работе были использованы различные методы, такие как метод динамического масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА), молекулярно пучковая масс-спектрометрия (МПС), хромато масс-спектрометрия, термогравиметрический анализ (ТГА), микротермопарная методика, а также стандартные методы определения кислородного индекса (КИ) и горючести материалов. Набор этих методов позволяет исследовать влияние и определить эффективность того или иного антипирена на горючесть полимера.

Важной информацией для построения механизма действия антипирена является кинетика процесса термического разложения. В большинстве работ по изучению термического разложения используют медленную скорость нагрева образцов. Полученные таким образом кинетические параметры некорректно использовать для создания достоверного механизма действия антипирена на полимер в условиях распространения пламени, поскольку в этом случае нагрев происходит с высокой скоростью (~100-1000 °C/c). Новизна данной работы заключается в изучении термического разложения полимеров при высокой скорости нагрева (~150 °C/c), что приближенно к реальным условиям в волне горения.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость

Влияние ТФФ на термическое разложение СВМПЭ:

- Обнаружено влияние темпа нагрева на термическое разложение СВМПЭ и СВМПЭ+ТФФ. Показано, что при высокой скорости нагрева в инертной среде добавка ТФФ уменьшает константу термического разложения СВМПЭ, и не изменяет её при низкой скорости нагрева.
- Добавление ТФФ увеличивает время зажигания примерно в два раза.
- Добавка ТФФ повышает температуру деструкции СВМПЭ примерно на 70 °C. Показано, что в пламени СВМПЭ при добавлении ТФФ
 - понижается температура по всей зоне пламени.
 - существенно повышается КИ (от 16,4 до 19,7).
 - снижается осевая и поверхностная скорость горения примерно в два раза.
- Обнаружены пары ТФФ в газовой фазе на расстоянии 0÷3 мм от поверхности горения. Наличие паров ТФФ указывает на его влияние в газовой фазе.
- Добавка ТФФ приводит к появлению новых соединений по сравнению с горением чистого СВМПЭ. Однако основные компоненты не изменились.

Результаты исследований показали, что ТФФ действует как в конденсированной так и в газовой фазе. Полученные данные могут быть использованы для построения механизма действия ТФФ на СВМПЭ.

5. Вклад молодого ученого в выставляемые на конкурс работы

Изготовление образцов, непосредственное участие в проведении экспериментов по скоростному термическому разложению, изучению структуры пламени, измерении температурных профилей, состава продуктов разложения и горения, измерения КИ, а также обработка полученных результатов для определения кинетических параметров реакции термического разложения СВМПЭ и СВМПЭ+ТФФ как при низком, так и при высоком темпе нагрева.

6. Список статей:

1. **М.Б. Гончикжапов**, А.А. Палецкий, Л.В. Куйбида, И.К. Шундрин, О.П. Коробейничев, Снижение горючести сверхвысокомолекулярного полиэтилена добавками трифенилфосфата, *Физика горения и взрыва*, **2012**, 48(5), 97-109.
2. O.P. Korobeinichev, A.A. Paletsky, L.V. Kuibida, **M.B. Gonchikzhapov**, I.K. Shundrina. Reduction of flammability of ultrahigh-molecular-weight polyethylene by using triphenyl phosphate additives. *Proc. Comb. Inst.* **2012**, DOI:10.1016/j.proci.2012.06.045.

Идентификация и характеристика микрочастиц крови с помощью сканирующей проточной цитометрии

Конохова Анастасия Игоревна, кафедра биомедицинской физики ФФ НГУ, 2-й курс магистратуры.

Москаленский Александр Ефимович, аспирант 1-го года обучения.

Лаборатория цитометрии и биокинетики

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность.

Микрочастицы крови – это фосфолипидные везикулы, фрагменты клеточной мембраны, которые образуются клетками крови под воздействием различных факторов, в том числе и нарушающих их нормальное функционирование. Эти частицы несут на своей поверхности биологические молекулы и клеточные рецепторы, что позволяет им осуществлять передачу межклеточных сигналов и, таким образом, участвовать во множестве физиологических процессов. Благодаря этим свойствам микрочастицы являются маркерами различных патологий, что представляет большой интерес для научных и клинических исследований. Однако небольшие размеры микрочастиц крови (0.1-1.5 мкм) усложняют задачу их изучения. Проточная цитометрия на данный момент является наиболее предпочтительным и распространенным методом для исследования микрочастиц крови. Но проточные цитометры стандартной конфигурации измеряют светорассеяние от частиц в фиксированных угловых диапазонах: рассеяние вперед и под углом 90°. Данной информации недостаточно для того, чтобы отличить крупные микрочастицы (> 1 мкм) от тромбоцитов или агрегатов микрочастиц или небольшие микрочастицы от электронного шума и клеточных фрагментов. Поэтому большинство протоколов подготовки пробы для цитометрического исследования микрочастиц включают ультрацентрифугирование плазмы крови для удаления тромбоцитов из пробы, а также добавление флуоресцентных меток и калибровочных полистирольных микросфер заданного размера для их идентификации. Помимо того, что все это ведет к потере микрочастиц крупных размеров и, в целом, усложнению процесса подготовки пробы, возникает вопрос о создании универсального протокола исследований. Таким образом, на сегодняшний день основными проблемами изучения микрочастиц с помощью проточной цитометрии являются упрощение и стандартизация методов проведения исследований и преодоление ограничений, связанных с порогом чувствительности приборов. Решению этих проблем и посвящена данная работа.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение.

Конкретная задача состоит в разработке нового метода идентификации микрочастиц крови в плазме и их характеристике по сигналам светорассеяния, измеренным с помощью

сканирующего проточного цитометра (СПЦ). Данный метод не требует применения ультрацентрифугирования и флуоресцентного окрашивания для идентификации микрочастиц крови в плазме, что значительно упрощает подготовку пробы. Основываясь только на измеряемых сигналах светорассеяния, он позволяет отличить микрочастицы, в том числе и крупные, от других, несферических объектов, содержащихся в плазме, включая тромбоциты. Более того, возможность решения обратной задачи светорассеяния позволяет охарактеризовать каждую измеренную микрочастицу по ее размеру и показателю преломления.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность.

С помощью сканирующего проточного цитометра измерялись индикатрисы светорассеяния частиц плазмы крови. В качестве оптической модели микрочастиц использовался однородный шар, характеризующийся двумя параметрами: диаметром и показателем преломления. Обратная задача светорассеяния решалась методом глобальной оптимизации DiRect для минимизации взвешенной суммы квадратов отклонений экспериментальной индикатрисы от теоретической, рассчитанной по теории Ми. При этом микрочастицы крови отделялись от несферических частиц по параметру, характеризующему корреляцию этих отклонений и, тем самым, насколько хорошо объект может быть описан сферой. Оценка погрешности определения параметров микрочастиц была осуществлена с помощью Байесовского подхода, используя информацию о поверхности взвешенной суммы квадратов, полученной в ходе работы DiRect. Для характеристики всей популяции микрочастиц были построены распределения по каждому из параметров микрочастиц с помощью метода деконволюции.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость.

Описанные методы были апробованы на пробе крови. По измеренным индикатрисам светорассеяния удалось отделить популяцию микрочастиц от других частиц плазмы. По результатам характеристики, полученным в результате решения обратной задачи светорассеяния, были построены распределения по размерам и показателям преломления микрочастиц, которые хорошо согласуются с литературными данными. Результаты работы докладывались на международных конференциях (XXVII Congress of the International Society for Advancement of Cytometry. Leipzig, Germany. 23-27 June, 2012; IV Международная молодежная школа-конференция "Теория и численные методы решения обратных и некорректных задач", Новосибирск, 5-15 августа 2012) и были опубликованы в J. Biomed. Opt.

5. Вклад молодого ученого в выставяемые на конкурс работы.

Оба участника совместно проводили экспериментальную часть работы, включающую пробоподготовку микрочастиц крови и измерение пробы на сканирующем проточном цитометре. В частности, Конохова А.И. непосредственно принимала участие в разработке теоретической составляющей метода идентификации микрочастиц по индикатрисе светорассеяния и в подготовке статьи к публикации.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI.

A.I. Konokhova, M.A. Yurkin, **A.E. Moskalensky**, A.V. Chernyshev, G.A. Tsvetovskaya, E.D. Chikova, V.P. Maltsev, Light-scattering flow cytometry for identification and characterization of blood microparticles, *J. Biomed. Opt.*, **2012**, *17*, 057006.

Первичные процессы с участием спин-меченых люминофоров в облучаемых алкановых растворах

Матвеева Анна Геннадьевна

Лаборатория быстропотекающих процессов, младший научный сотрудник

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность.

Представляемая работа посвящена поиску модельных трехспиновых систем для изучения спинового катализа - феномена влияния внешней парамагнитной частицы на пару реагирующих частиц, обладающих спином. Понимание механизмов этого явления открывает потенциальную возможность спинового контроля процессов, проходящих через стадию радикальной пары, поэтому изучение трехспиновых систем с целью выяснения закономерностей спинового катализа является важной задачей современной спиновой химии.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение.

Целью данной работы является рассмотрение модельной трехспиновой системы «ион-радикал/ион-бирадикал», построенной на основе радиационно-генерируемой ион-радикальной пары путем добавления химически связанного с одним из партнеров пары стабильного радикала. В рамках этой цели решалась задача синтеза спин-меченых люминофоров – предшественников ион-бирадикалов, а также изучение специфики радиационно-химических процессов в алкановых растворах этих соединений по сравнению немечеными аналогами.

Изучение специфических радиационно-химических свойств спин-меченых люминофоров, а также связи между структурой соединения и его поведением в радиационно-химическом процессе позволит осуществлять целенаправленный синтез спин-меченых люминофоров с оптимальной химической структурой, что имеет ключевое значение для построения модельных трехспиновых систем и изучения спинового катализа.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность.

В работе используется не новый и не оригинальный подход – синтез представительного ряда соединений с систематически варьируемой химической структурой, по возможности систематическое изучение их физико-химических свойств и последующая формулировка корреляций между структурными особенностями соединения и его свойствами в рассматриваемой системе. Однако ввиду новизны и оригинальности цели работы и объектов изучения было необходимо сформулировать конкретные новые вопросы и попытаться решить их имеющимися в распоряжении методами.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость.

В ходе работы получены следующие результаты:

1. Синтезирован ряд спин-меченых люминофоров – нитроксильных радикалов ряда 2-(3)-имидазолина и имидазолидина, отличающихся природой люминесцентного фрагмента,

длиной и жесткостью мостика, соединяющего люминофор и нитроксил-содержащий фрагмент, природой последнего, а также диамагнитные аналоги этих соединений.

2. Установлено, что диамагнитные аналоги 3-имидазолиновых производных нафталина с насыщенным мостиком в условиях рентгеновского облучения в алкановых растворах захватывают электрон на нафталиновый фрагмент.

3. Показано, что наличие двойной связи в мостике у диамагнитных аналогов, а также нитроксильной группы у парамагнитных люминофоров, приводит к протеканию радиационно-химических трансформаций. Предложены способы стабилизации этих фрагментов. Показано, что трансформацией нитронной группы можно пренебречь.

4. Исследована возможность парамагнитной релаксации спин-коррелированных пар в присутствии спин-меченых люминофоров и показано, что при концентрациях радикала в образце порядка 10^{-4} М он позволяет наблюдать эти пары методом МАРИ.

5. Измерены люминесцентные характеристики спин-меченых производных нафталина. Показано, что соединения с одинарной связью в мостике обладают люминесценцией нафталинового типа, интенсивностью примерно в 50 раз ниже, чем у нафталина. В случае прямого сопряжения нитроксильной группы с нафталиновым фрагментом наблюдается очень слабая люминесценция общей π -системы. При наличии двойной связи в мостике люминесценция не обнаружена.

6. Исследован стационарный фотолиз 3-имидазолиновых производных нафталина, предложены вероятные пути фотопревращений. Показано, что более высокой устойчивостью обладают соединения с одинарной связью в мостике (по сравнению с двойной) и, в меньшей степени – содержащие оксидный атом кислорода в имидазолиновом кольце.

7. Для пары спин-меченых люминофоров – замещенных карбазола и 2-фенилиндола – продемонстрировано, что сокращение собственного времени флюоресценции люминофора приводит к увеличению квантового выхода флюоресценции.

8. Для спин-меченого карбазола методом исключения показано, что тушение локального синглетно-возбужденного состояния люминофора радикальным фрагментом осуществляется по механизму ускорения внутренней конверсии.

Полученные результаты представляют собой значительный вклад в экспериментальное изучение модельных высокоспиновых систем, а также представляют независимый от основной цели работы интерес и вносят вклад в изучение фотохимических и фотофизических свойств спин-меченых люминофоров.

5. Вклад молодого ученого в выставляемые на конкурс работы.

Все приведенные в работе результаты получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI (с приложением pdf-файлов статей).

1. **A.G. Matveeva**, F.B. Sviridenko, V.V. Korolev, L.V. Kuibida, D.V. Stass, L.A. Shundrin, V.A. Reznikov, G.G. Grampp, Difficulties in Building Radiation-Generated Three-Spin Systems Using Spin-Labeled Luminophores // *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 183-193.

2. **А.Г. Матвеева**, Д.В. Стась, Е.М. Глебов, В.П. Гривин, В.В. Королев, В.Ф. Плюсин, В.А. Резников. Межмолекулярное и внутримолекулярное тушение

фотолуминесценции карбазола имидазолидиновыми радикалами *Известия Академии наук. Серия химическая* **2010**, *4*, 755-762.

3. А.Г. Матвеева, Е.М. Глебов, В.В. Королев, И.П. Поздняков, В.Ф. Плюснин, Д.В. Стась, В.А. Резников. Люминесцентные свойства новых нафтилнитроксильных радикалов, *Химия высоких энергий* **2011**, *45*, 450–456.

Столкновительные комплексы кислорода X-O₂ как новый источник образования синглетного кислорода O₂(¹Δ_g)

Пыряева (Трушина) Александра Павловна

Группа молекулярной фотодинамики, аспирант 2-го года обучения.

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность.

Фотохимия УФ-области молекулярного кислорода представляет собой большой интерес для химической физики и многих других научных областей, таких как фотохимия атмосферы, окислительная органическая фотохимия и фотобиохимия. Молекулярный кислород очень слабо поглощает излучение во всем спектральном диапазоне от ИК- до УФ-области. Так, все оптические переходы в молекуле кислорода во всем диапазоне запрещены по спину и/или орбитальной симметрии, результатом чего являются очень малые значения сечения поглощения фотона. Однако наличие молекулярного окружения радикально меняет фотохимию молекул кислорода, приводя к росту сечения поглощения излучения кислородом на порядки величины, в некоторых случаях – до значений, наблюдаемых для разрешенных переходов. Такие условия реализуются в столкновительных комплексах X-O₂: при столкновении молекул в газовой фазе, при взаимодействии молекул кислорода с молекулами растворителя в жидкости или с молекулами в твердых криогенных матрицах.

Исследование фотохимических реакций в таких комплексах представляет собой особый интерес, поскольку позволяет понять механизмы влияния слабосвязанного окружения на механизмы фотопревращений молекул. Дополнительный интерес к изучению фотопроцессов в кислородных комплексах связан также с тем, что эти процессы играют большую роль в фотохимии атмосферы. Изучение атмосферных фотохимических процессов является в настоящее время актуальной задачей.

Фотовозбуждение столкновительных комплексов X-O₂ приводит к радикально новой фотохимии кислорода. Возбуждение комплексов X-O₂ с энергией кванта даже ниже порога диссоциации кислорода $\lambda > 242.4$ нм может приводить к образованию активных форм молекул O₂, образование которых при фотовозбуждении отдельных молекул кислорода строго запрещено. Так, становится возможным образование синглетного кислорода O₂(¹Δ_g), который в силу своей высокой реакционной способности играет ключевую роль в различных природных фотоиндуцируемых процессах в земной атмосфере и живых системах, а также находит широкое применение в практических приложениях, таких как например, лазерная физика и медицина. Поэтому качественное и количественное изучение механизма образования молекул O₂(¹Δ_g) является важной задачей для различных областей современной науки.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение.

Настоящая работа посвящена изучению нового механизма образования синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ – при УФ-фотовозбуждении столкновительных комплексов молекулярного кислорода $X-O_2$ с кислородом и азотом ($X = O_2, N_2$).

Особое внимание в работе уделено определению спектральной зависимости квантового выхода образования $O_2(^1\Delta_g)$ при фотовозбуждении комплексов $X-O_2$ ($X=N_2, O_2$) в диапазоне от 240÷290 нм, как одной из наиболее важных характеристик любого фотохимического процесса.

Знание спектральной зависимости квантового выхода образования синглетного кислорода в результате исследуемого процесса имеет большое значение, поскольку позволяет количественно оценивать роль этого ранее неизвестного механизма фотогенерации синглетного кислорода как в различных практических приложениях, так и в земной атмосфере.

Кроме того, за последние годы развитие областей применения синглетного кислорода ускорилось, и детальное изучение механизмов его образования представляет собой важную и актуальную задачу. На сегодняшний день молекулы $O_2(^1\Delta_g)$ получают в основном в результате фотохимических реакций. Множество работ посвящено образованию синглетного кислорода в результате тушения различных органических молекул (сенсibilизаторов) в возбужденном состоянии на молекулах кислорода в основном состоянии, растворённых в жидкости, замороженных в твердую матрицу, а также находящихся в газовой фазе. Однако перечисленные процессы образования синглетного кислорода ограничивают область его применения, так как требуют наличия специфических молекул сенсibilизатора в определенном возбуждённом электронном состоянии. Таким образом, исследование процесса образования синглетного кислорода из столкновительных комплексов $X-O_2$ с произвольной молекулой X является также важной прикладной задачей.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность.

Возбуждение столкновительных комплексов кислорода $X-O_2$ в газе достигается облучением газовой смеси лазерным излучением в УФ-области от 240÷285 нм при повышенном давлении кислорода до 100 атм. Образование синглетного кислорода регистрируется по сигналу его ИК-люминесценции на длине волны 1.27 мкм. Дополнительно в экспериментах проводилась регистрация поглощения лазерного излучения, прошедшего через газовую смесь.

С использованием полученных спектральных зависимостей сигнала люминесценции $O_2(^1\Delta_g)$ и величины поглощения лазерного излучения рассчитана спектральная зависимость квантового выхода образования синглетного кислорода. Для обсуждения механизма исследуемого процесса, были построены кривые потенциальных энергий для комплексов $X-O_2$.

В работе [1] с использованием описанного выше подхода впервые был обнаружен и описан неизвестный ранее процесс образования синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ при УФ-фотовозбуждении столкновительных комплексов O_2-O_2 .

4. Полученные результаты, их уровень и значимость.

В работе впервые измерена зависимость квантового выхода образования синглетного кислорода при УФ-фотовозбуждении комплексов O₂-O₂ от длины волны возбуждающего излучения в диапазоне 239÷284 нм, а также измерено значение квантового выхода образования молекул O₂(¹Δ_g) при фотовозбуждении комплексов N₂-O₂ на длине волны 266 нм.

Предложен механизм ранее неизвестного процесса образования синглетного кислорода – при фотовозбуждении столкновительных комплексов O₂-O₂. Полученные результаты позволяют предположить, что образование молекул O₂(¹Δ_g) в ходе предложенного механизма не является уникальным для комплексов O₂-O₂ и реализуется при УФ-фотовозбуждении комплексов X-O₂ с любой молекулой X в любой среде, содержащей кислород, делая вклад в проходящие процессы фотоокисления.

Образование синглетного кислорода в результате предложенного механизма открывает новые перспективы развития ряда различных практических приложений, например: фотоокисление различных молекул в конденсированной среде; разработка новых, более простых методов генерации молекул O₂(¹Δ_g) для использования в мощных химических кислород-йодных лазерах; а также медицинских приложениях.

5. Вклад молодого ученого в выставляемые на конкурс работы.

Самостоятельное проведение экспериментов и обработка данных. Активное участие в обсуждениях работы с научным руководителем и написании статей.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI.

1. **A.P. Trushina**, V.G. Goldort, S.A. Kochubei, A.V. Baklanov, UV-photoexcitation of encounter complexes of oxygen O₂-O₂ as a source of singlet oxygen O₂(¹Δ_g) in gas phase, *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, 485, 11–15.

2. **A.P. Trushina**, V.G. Goldort, S.A. Kochubei, A.V. Baklanov, Quantum yield and mechanism of singlet oxygen generation via UV-photoexcitation of O₂-O₂ and N₂-O₂ encounter complexes, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 6621–6629.

Регистрация анион-радикалов трис-8-оксихинолинатов Al, Ga, In в растворах методом МАРИ-спектроскопии

*Сергей Надежда Валерьевна, аспирант 2-го года обучения
Мельников Анатолий Романович, студент 5-го курса ФЕН НГУ
Лаборатория быстротекущих процессов*

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность.

Интерес к трис-оксихинолинату алюминия и подобным соединениям обусловлен тем, что они являются электролюминесцирующими и электронтранспортными агентами для органических светодиодов, и их люминесцентные свойства и способы их модуляции внешними воздействиями вызывают большой интерес. Однако на сегодня все еще нет полной ясности в вопросе о механизме магнитных эффектов в электролюминесцентных

органических системах. Это связано со сложностью самих таких устройств, обычно представляющих собой многослойные гетерогенные системы с несколькими функционально обособленными слоями из различных чистых или высокодупированных материалов.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение.

В этой работе мы создали и зарегистрировали изолированные анион-радикалы оксихинолинов Al, Ga и In в растворе, а также наблюдали магнитный эффект в их рекомбинационной флуоресценции методом МАРИ (от англ. MARY Magnetically Affected Reaction Yield) спектроскопии. Этот метод позволяет изучать ион-радикалы со временами жизни порядка нескольких наносекунд. Он основан на создании ион-радикальных пар рентгеновским облучением и наблюдении их синглет-триплетной эволюции при развертке постоянного внешнего магнитного поля. Внутренние поля партнеров пары, наряду с внешним полем, меняют долю синглетных состояний, которые в свою очередь дают флуоресценцию при рекомбинации. Таким образом, магниточувствительная компонента флуоресценции несет информацию о сверхтонких взаимодействиях в ион-радикалах пары.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность.

В данной работе реализовано применение метода МАРИ спектроскопии для регистрации и изучения короткоживущих ион-радикальных состояний координационных соединений. Поскольку ранее метод МАРИ спектроскопии использовался лишь для органических соединений, то применение его для изучения нового класса соединений является новой задачей, имеющей свои тонкости и специфику. Первые шаги по расширению области применения метода были сделаны автором. В частности в данной работе реализован новый более перспективный подход: прямое детектирование ион-радикальных пар с участием координационных соединений, посредством наблюдения их рекомбинационной флуоресценции. Подтверждение люминесцентных свойств координационных соединений при рентгеновском облучении проводилась сравнением их спектров фото- и радиационно-генерированной люминесценции. Эти эксперименты были выполнены на уникальной установке, созданной в нашей лаборатории.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость.

В данной работе показано образование анион-радикалов трис-оксихинолинов Al, Ga и In в растворе бензола под рентгеновским облучением. Показано, что в данных условиях ион-радикальные частицы дают рекомбинационную флуоресценцию, качественно не отличающуюся от фотоиндуцированной флуоресценции самих комплексов. Оценены относительные (Alq_3 принят за 1) выходы радиационной флуоресценции: 0,3 и 0,15 для Gaq_3 и Inq_3 , соответственно, причем порядок расположения комплексов по эффективности рекомбинационной флуоресценции отличается от их порядка по квантовому выходу фотоиндуцированной люминесценции, что ранее отмечалось и для электролюминесцентных устройств. В ион-радикальных парах катион-радикал растворителя/анион-радикал комплексного соединения получены МАРИ спектры, свидетельствующие об участии центральных ионов в формировании сигналов магниточувствительной флуоресценции. Экспериментальные спектры были

воспроизведены теоретически в модели с различающимися магнитными характеристиками центрального атома. Из моделирования в приближении экспоненциального распределения по временам спиновой эволюции оценены константы СТВ для центральных ионов анион-радикалов трис-оксихинолинатов: 0,45 ($I_{Al}=5/2$), 0,8 ($I_{Ga}=3/2$) и 0,6 ($I_{In}=5/2$) мТл для Al, Ga и In, соответственно.

5. Вклад молодого ученого в выставляемые на конкурс работы.

Автор работы Сергей Н.В. принимала непосредственное участие в подборе исследуемых систем, выполняла синтез комплексных соединений трис-оксихинолинатов Al, Ga и In, ею были выполнены все, представленные в настоящей работе, спиновохимические эксперименты, а также обработка экспериментальных данных и проведен анализ результатов. Мельниковым А.Р. были выполнены эксперименты по фото- и радиационно-генерированной люминесценции и обработка полученных данных. Теоретическое моделирование было выполнено совместно с коллегами.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI (с приложением pdf-файлов статей).

1. Н.В. Сергей, Д.В. Стась, А.Б. Бурдуков, А.Р. Мельников, Ю.Н. Молин, Влияние координационных соединений на спиново-химические процессы в облучаемых углеводородах, *ДАН*, **2012**, 442(3), 341–344.

2. N. V. Sergey, V.N. Verkhovlyuk, E.V. Kalneus, V.V. Korolev, A.R. Melnikov, A.B. Burdukov, D.V. Stass, Yu.N. Molin, Registration of radical anions of Al, Ga, In tris-8-oxoquinolines by magnetosensitive and spectrally resolved recombination luminescence in benzene solutions, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.08.069>

Краунсодержащие нафтопираны: фотохимические свойства и комплексообразование с катионами щелочноземельных металлов

Смоленцев Артем Борисович

Лаборатория фотохимии, аспирант 3-го года обучения

1. Общая формулировка проблемы и ее актуальность

Разработка фотохромных материалов является актуальным направлением научных исследований, поскольку связана с получением перспективных материалов, которые могут быть использованы в оптических системах регистрации и отображения информации, молекулярных переключателях, динамических хемосенсорах, а также в системах аккумуляции солнечной энергии. Нафтопираны являются классом органических фотохромов и благодаря хорошим спектрально-кинетическим характеристикам находят практическое применение, их используют в производстве фотохромных линз, плёнок и покрытий.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение

Основными задачами данной работы являлись создание и изучение свойств краунсодержащих нафтопиранов, способных одновременно претерпевать фотохромные превращения и образовывать устойчивые комплексы с катионами металлов. Известно, что

комплексообразование может влиять на фотохромные свойства молекул, поэтому особый интерес представляло изучение фотохромизма данных соединений в присутствии катионов металлов.

3. Используемые подходы, новизна и оригинальность

Использование различных физико-химических методов (УФ, ЯМР, РСА) позволило получить достоверную информацию о фотохромных процессах, спектрально-кинетических параметрах соединений и константах устойчивости комплексов с катионами щелочноземельных металлов.

4. Полученные результаты и их значимость

Были исследованы краунсодержащие нафтопираны 1, 2 [1,3] и 3 [2] (рис. 1).

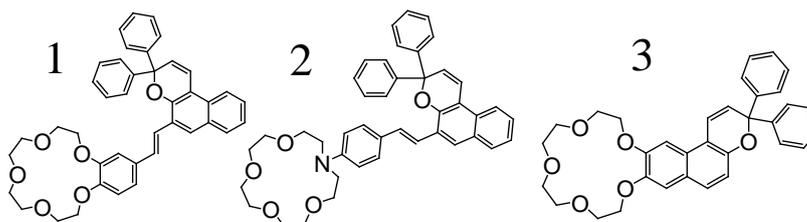


Рис. 1. Исследованные краунсодержащие нафтопираны

Показано [1], что для краунсодержащих нафтопиранов и их бескраунных аналогов характерно протекание параллельных фотохимических реакций двух типов: цис-транс-изомеризации закрытой формы (подобно известной реакции стильбенов) и образования открытой формы (Рис. 1б). Первая реакция необратима, вторая реакция определяет фотохромизм нафтопиранов. Определены спектральные и кинетические параметры данных процессов. Несмотря на то, что фотохимически активные центры в исследованных молекулах сопряжены друг с другом, данные процессы протекают параллельно, не оказывая взаимного влияния.

Установлено, что катионы металлов способны эффективно связываться с краун-эфирным фрагментом молекулы нафтопирана [1-3]. Определены значения констант устойчивости комплексов. Было показано [2], что комплексообразование ускоряет переход открытой формы нафтопирана 3 в закрытую.

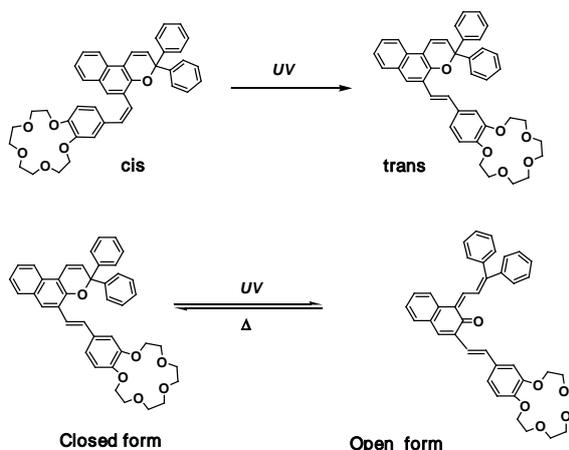


Рис. 2. Фотохимические реакции, характерные для исследованных соединений

Полученные результаты позволяют рассчитывать на возможность плавного изменения оптических и кинетических параметров систем за счет комплексообразования с различными агентами, что может быть широко использовано для практического применения.

Примененные методы и полученные результаты соответствуют современному мировому уровню. Результаты работы опубликованы в ведущих научных журналах, а также докладывались и активно обсуждались на международных конференциях (XII European Symposium on Organic Reactivity, XXV International Conference on Photochemistry, Central European Conference on Photochemistry 2010 и 2012).

5. Вклад молодого ученого в выставляемые на конкурс работы

Все исследования комплексообразования краунсодержащих нафтопиранов с катионами металлов, а также их фотохимии проведены лично Смоленцевым А.Б. Соавторы из других лабораторий занимались синтезом и описанием исследуемых соединений, а также снимали и расшифровывали спектры ЯМР. Е.М. Глебов, В.В. Королев и В.Ф. Плюснин принимали участие в постановке задачи и обсуждении результатов.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI (с приложением pdf-файлов статей).

1. Glebov E.M., Smolentsev A.B., Korolev V.V., Plyusnin V.F., Chebunkova A.V., Paramonov S.V., Fedorova O.A., Lokshin V., Samat A. Synthesis and photochromic properties of crown-containing styryl derivatives of naphthopyrans. *J. Phys. Org. Chem.*, **2009**, 22, 537-545.
2. Paramonov, S. V.; Lokshin, V.; Smolentsev, A.B.; Glebov, E.M.; Korolev, V.V.; Basok, S.S.; Lysenko, K.A.; Delbaere, S.; Fedorova, O.A., Synthesis, metal ion binding, and photochromic properties of benzo- and naphthopyrans annelated by crown ether moieties. *Tetrahedron* **2012**, 68, 7873-7883.
3. Смоленцев А.Б.; Королев В.В.; Глебов Е.М.; Гривин В.П.; Плюснин В.Ф.; Круппа А.И.; Чебунькова А.В.; Парамонов С.В.; Федорова О.А.; Локшин В.; Самат А., Краунсодержащие стироловые производные нафтопиранов: комплексообразование с катионами щелочноземельных металлов и фотохимия, *Кинетика и Катализ* **2012**, 53(1), 56-67.

Исследование гомогенной и гетерогенной нуклеации пересыщенного пара серы

Валиулин Сергей Владимирович

Лаборатория наночастиц, младший научный сотрудник

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность

Термодинамические свойства межфазной поверхности полностью характеризуются функцией состояния, которая называется удельной свободной поверхностной энергией или поверхностным натяжением σ . В строгой теории межфазной поверхности Гиббса эта величина является функцией радиуса кривизны поверхности натяжения R_s . Знание поверхностного натяжения как функции радиуса важно при исследовании коллоидных систем (процессы образования, термодинамическая стабильность, старение и т.д.). На

настоящем этапе развития науки и техники невозможно напрямую измерить поверхностное натяжение для наночастиц. Однако скорость нуклеации является функцией σ , поэтому можно использовать экспериментально измеренные параметры гомогенной нуклеации (скорость, температуру и пересыщение) для расчета $\sigma(R_s)$. С появлением в 2009 году строгой формулы для скорости нуклеации [1], учитывающей зависимость $\sigma(R_s)$ и поступательно-вращательный поправочный множитель, стало возможно вычислять поверхностное натяжение критического зародыша из экспериментальных данных по нуклеации.

Гетерогенная нуклеация зачастую играет центральную роль в атмосферных и технологических процессах. Например, знание параметров, от которых зависит эффективность гетерогенной нуклеации, крайне важно при создании надежного оборудования для анализа наноаэрозолей. Однако до настоящего времени гетерогенная нуклеация остается крайне малоизученным процессом. Это связано в частности, с тем, что процесс гетерогенной нуклеации зависит от свойств поверхности аэрозольных частиц, на которых она протекает. Если частица неидеально смачивается конденсирующимся веществом, то гетерогенная нуклеация протекает через образование на поверхности этой частицы линзообразного критического зародыша с углом смачивания θ . Для описания нуклеации необходимо знать этот параметр поскольку скорость гетерогенной нуклеации является функцией не только поверхностного натяжения, но и угла смачивания. Используя данные о поверхностном натяжении из экспериментов по гомогенной нуклеации можно в свою очередь вычислить угол смачивания образующихся критических зародышей при гетерогенной нуклеации.

1. *Vosel S.V., Onischuk A.A., Purtov P.A., Tolstikova T.G.* //n: *Aerosols Handbook: Measurement, Dosimetry, and Health Effects* / Ed. by Ruser L.S., Harley N.H. London–New York–Washington: CRC Press, 2012.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение

Целями настоящей работы было:

1. Исследовать процесс гомогенной нуклеации пара серы, измерить скорость нуклеации и соответствующую этой скорости температуру и пересыщение. На основе этих данных определить радиус критических зародышей серы, образующихся при гомогенной нуклеации и соответствующее этому радиусу поверхностное натяжение.

2. Разработать экспериментальный метод определения угла смачивания критических зародышей, образующихся при гетерогенной нуклеации пересыщенного пара в проточной камере. Исследовать гетерогенную нуклеацию пара серы на наночастицах оксида вольфрама и хлорида натрия, определить угол смачивания образующихся критических зародышей серы на поверхности этих частиц.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность

Оригинальностью настоящей работы является обширный набор используемого оборудования и методик, что позволило детально исследовать процессы гомогенной и гетерогенной нуклеации. Для определения концентрации образующихся аэрозольных наночастиц и их распределения по размерам использовались: диффузионный спектрометр аэрозоля, счетчик частиц АЗ-6 и просвечивающая электронная микроскопия.

Кристаллическая структура образующихся наночастиц серы изучалась методом РФА. Определение зоны протекания нуклеации осуществлялось методиками отсечки пресыщения и селективной сепарации наночастиц по размерам. Последняя методика была разработана в рамках настоящей работы. Температурные поля измерялись экспериментально с помощью термодпары. Поля концентрации пара были определены из решения задачи массопереноса с использованием экспериментальных данных по распределению массы осадка вдоль стенки реактора. Была написана специальная программа для ПК, которая рассчитывает скорость нуклеации по формуле из работы [1] на основе экспериментальных данных.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость

- Впервые определено поверхностное натяжение наночастиц серы. Установлено, что образующиеся при гомогенной нуклеации критические зародыши имеют радиус поверхности натяжения $R_s \approx 10.6 \text{ \AA}$, а их поверхностное натяжение составляет величину 72.5 ± 1.1 дин/см. Поверхностное натяжение критических зародышей серы в температурном диапазоне 312–319 К оказалось постоянным и примерно на 5% выше, чем для плоской поверхности; отношение σ/σ_∞ изменяется от 1.05 до 1.06 в этом интервале температур;
- Разработан экспериментальный метод определения параметров критического зародыша (радиус, угол смачивания) образующегося при гетерогенной нуклеации пересыщенного пара в проточной камере. Метод включает в себя методику определения минимального размера ядер конденсации, на которых может протекать гетерогенная нуклеация, и методику селективной сепарации наночастиц, позволяющую установить зону интенсивной нуклеации;
- На примере нуклеации пара серы на наночастицах оксида вольфрама и хлорида натрия определены параметры критических зародышей серы, образующихся на поверхности затравочных наночастиц.

5. Вклад молодого ученого в выставляемые на конкурс работы

Вся экспериментальная работа, обработка данных и анализ полученных результатов выполнена при непосредственном участии Валиулина С.В., и его вклад в работу является определяющим. Результаты данной работы были представлены им на 13 всероссийских и международных конференциях.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI:

1. **С.В. Валиулин**, В.В. Карасев, С.В. Восель, А.А. Онищук Исследование гомогенной нуклеации серы из пересыщенного пара: Определение поверхностного натяжения наночастиц серы, *Коллоидный журнал* **2013**, *75(1)*. DOI: 10.7868/S0023291213010114.
2. **Валиулин С.В.**, Карасев В.В., Онищук А.А., Восель С.В., Комаровских А.Ю., Бакланов А.М., Пуртов П.А., Болдырев В.В., Фомин В.М., Гомогенная нуклеация из пересыщенного пара серы в ламинарной проточной диффузионной камере, *ДАН* **2011**, *437(1)*, 60-64. DOI: 10.1134/S0869565211070140.
3. **С.В. Валиулин**, В.В. Карасев, С.В. Восель, А.А. Онищук, А.М. Бакланов, В.М. Фомин Метод определения параметров критических зародышей при гетерогенной

Фотохимия водорастворимых пестицидов в водных растворах

Юркова Мария Павловна

Лаборатория фотохимии, аспирант 3-го года обучения

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность.

2,4,5-Трихлорфеноксисукусная кислота (2,4,5-Т) является одним из широко применяемых гербицидов в сельском хозяйстве. 2,4,5-Т, как производное 2,4,5-трихлорфенола, является токсичным веществом, и его поступление в водоемы ведет к ухудшению качества питьевой воды. Фотохимический метод является одним из перспективных подходов к очистке водных систем от токсичных органических веществ. Циклодекстрины (CD) являются циклическими олигосахаридами, они способны образовывать комплексы включения типа "гость-хозяин" с различными гидрофобными соединениями, что часто приводит к значительному изменению фотохимии и фотофизики молекулы "гостя". Недавно было показано, что образование таких комплексов может быть использовано для разработки новых каталитических методов фотохимической очистки от загрязнений в растворах и твердой фазе.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение.

Данная работа посвящена изучению фотохимии 2,4,5-Т в водных растворах методами стационарного и наносекундного лазерного (266 нм) импульсного фотолиза и выяснению влияния комплексообразования с β - и γ -циклодекстринами (2,4,5Т – $\beta(\gamma)$ CD) на скорость фотодеградации 2,4,5-Т.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность.

В работе использован метод наносекундного лазерного импульсного фотолиза, который ранее не применялся к изучению фотохимии данного пестицида. Данный метод позволяет получить детальную информацию о первичных стадиях фотодеградации 2,4,5-Т. Также впервые исследована фотохимия комплексов включения 2,4,5Т с β - и γ -циклодекстринами.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость.

Лазерное УФ возбуждение 2,4,5-Т в водных растворах приводит гетеролитическому разрыву С-Cl связи с образованием фенильного катиона и ионизации гербицида с образованием пары гидратированный электрон – катион-радикал. Определены квантовые выходы фотоионизации и фотодеградации 2,4,5-Т и времена жизни интермедиатов: гидратированного электрона и катион-радикала. В обескислороженных растворах гидратированный электрон гибнет в реакции захвата исходным соединением, катион-радикал гидролизуется водой с образованием долгоживущего феноксильного радикала. Фенильного катион подвергается быстрой нуклеофильной атаке молекулой растворителя. В присутствии β -CD и γ -CD наблюдается образование комплексов включения, что приводит к изменению состава продуктов фотодеградации пестицида.

5. Вклад молодого ученого в выставляемые на конкурс работы.

Личный вклад автора в рамках задач исследований, сформулированных совместно с научным руководителем, заключался в планировании и постановке работ, получении и интерпретации представленных результатов. По итогам работы вышла статья в журнале «ХИУР» (М.П. Юркова, И.П. Поздняков, В.П. Гривин, В.Ф. Плюснин. Фотохимия гербицида 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты в водных растворах в присутствии циклодекстринов. ХИУР, 2011, Т. 19, 705-710) опубликовано 15 тезисов в трудах российских и международных конференций, 8 устных докладов сделано автором лично.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI (с приложением pdf-файлов статей).

Yurkova M.P., Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Bazhin N.M., Kruppa A.I., Maksimova T.A. A mechanistic study of the photodegradation of herbicide 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2013**. DOI: 10.1039/c2pp25204j.