

Изучение особенностей внутримолекулярного переноса электрона в связанных системах методами спиновой химии и фотохимии

Агеева А.А.

Новосибирский государственный университет

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН

Один из фундаментальных химических процессов, одноэлектронный перенос, изучается с неослабевающим интересом на протяжении многих лет в связи с участием переноса электрона во многих процессах, ключевых для химии и биохимии. В последние годы пик интереса к изучению этого процесса сместился на так называемые связанные системы - молекулы, которые содержат донорные и акцепторные группы, связанные между собой жесткими или гибкими мостиками.

Целью настоящей работы является установление особенностей фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса электрона в связанных системах, включая воздействие хиральных атомов на реакционную способность, методами спиновой химии (ХПЯ) и фотохимии (импульсный фотолиз, флуоресценция).

Для изучения внутримолекулярного переноса электрона были выбраны следующие связанные системы: лаппаконитин и его производные, диады, содержащие R- или S-изомер напроксена, ковалентно связанный жесткими или гибкими мостиками с N-метилпирролидином и триптофаном.

Для лаппаконитина и его производных в результате анализа данных кинетики тушения флуоресценции, лазерного импульсного фотолиза (триплет – триплетное поглощение и квантовые выходы) и эффектов ХПЯ было установлено влияние различных заместителей, введенных в антраниловый фрагмент, на механизм фоторазложения (на первой стадии включает внутримолекулярный перенос электрона) и фотостабильность, соответственно.

Для выбранных диад мы зарегистрировали различия в наблюдаемых скоростях переноса электрона и коэффициентах ХПЯ для (R,S)- и (S,S)-диастереомеров. Анализ зависимостей квантовых выходов флуоресценции от полярности растворителя позволяет сделать заключение о том, что (R,S)-диастереомеры более склонны к процессу переноса заряда.

Таким, образом, в ходе работы была установлена корреляция между структурой соединения и путями фотодеградации лаппаконитина и его производных, а также было установлено влияние хирального центра в диадах на процесс внутримолекулярного переноса электрона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проектов № 14-03-00-192, 16-33-00412.

Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. Т. В. Лёшина.

Изучение фотофизических и фотохимических свойств аза-замещенных борфторидных комплексов с дипирролилметенами

Башкирцев Д.Е.

Томский государственный университет

Потребность использования различных оптических устройств в современных технологиях приводит к необходимости изучения новых органических люминофоров – координационных комплексов р-элементов с дипирролилметенами. Наиболее перспективными представителями данного семейства являются борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY). На сегодняшний день продолжается активный поиск новых, более эффективных соединений этого ряда.

Для успешного применения BODIPY комплексов необходимо систематическое исследование спектрально-люминесцентных, генерационных, фотохимических и фотофизических свойств и установление их связи с особенностями строения комплексов, что и являлось целью данной работы.

В качестве объектов данного исследования выбраны новые координационные соединения бора с аза-дипирролилметеновыми лигандами, в том числе галогенпроизводные (Cl, Br, I). Нами были изучены спектрально-люминесцентные свойства жидких и замороженных растворов данных соединений, методами электронной и люминесцентной спектроскопии. Фотохимические характеристики получены с использованием лазерного возбуждения (Nd:YAG-laser).

Наряду с квантовыми выходами фосфоресценции и флуоресценции измерена относительным методом эффективность образования синглетного кислорода при переносе энергии возбуждения с BODIPY комплексов на 1,3-дифенилизобензофуран (ДПБФ). Согласно экспериментальным данным, малые квантовые выходы флуоресценции BODIPY комплексов связаны с увеличением интеркомбинационной конверсии по механизму «тяжелого» атома. Отсутствие фосфоресценции для галогенированных BODIPY соединений может быть связано с ее эффективным тушением триплетных состояний кислородом. Полученные характеристики долгоживущего излучения дипирролилметеновых комплексов позволяют рекомендовать их для изучения взаимодействия с кислородом.

Научный руководитель: д-р физ.-мат. наук, проф. Кузнецова Р.Т.

Закономерности совместного осаждения оксалатов кальция, бария, ртути и меди в кислой среде

Дремалин А.А., Дик А.В., Батков П.А.

«Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова»,
Казахстан

Наибольшую популярность для исследований в последнее время стали представлять многоэлементные купраты. Ртутьсодержащие соединения этой химической группы зачастую обладают сверхпроводниковыми свойствами. Особое внимание исследователей направлено на системы типа Hg-Ca-Ba-Cu, обладающие характерно высокими значениями критической температуры. Для получения вышеупомянутых систем нередко используется высокотемпературный синтез в твердой фазе. Совместное осаждение малорастворимых соединений используется при получении шихты для твердофазного синтеза смешанных оксидов. При этом неполное осаждение, которое возможно при взаимодействии веществ, может привести к количественному различию веществ исходных растворов и веществ в образовавшихся осадках. Такое явление усложняет процесс получения шихты заведомо установленного состава.

Для построения математической модели состава твердой смеси использовали пятиуровневый шестифакторный план. Факторами при этом являлись концентрация исходного раствора Cu^{2+} (X_1), молярные соотношения катионов $\text{Cu}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ (X_2), $\text{Cu}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ (X_3), $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ (X_4) в реакционной смеси, концентрация щавелевой кислоты C_{Oxal} (X_5). Позицию 6-го фактора оставляли вакантной. Концентрация меди была постоянной и составляла 1 М. Для осаждения применяли 0,45 М раствор щавелевой кислоты, взятый с 5% избытком. Объем вводимого в реакцию раствора аммиака (1:100) варьировался в широких пределах, при этом общий объем реакционной смеси был равен 100 мл. Реакционную смесь перемешивали в течении 3-х часов и выдерживали в течении суток при комнатной температуре для завершения процесса образования осадка. Остаточная концентрация катионов в растворах определялась с использованием фотометрического и комплексонометрического методов анализа.

По принятой в рамках ВДПЭ методике были получены частные зависимости выхода осадка, а также остаточных содержаний меди, ртути, кальция и бария в реакционной смеси от рассматриваемых факторов. Частные зависимости были обобщены в виде уравнений Протодьяконова.

В результате проведенного исследования нами была выведена формула зависимости ионной силы компонентного состава твердой смеси.

Научный руководитель: канд. хим. наук, доцент В.Н. Фомин

Теоретическое моделирование аква- и аквагидроксикомплексов плутония (IV)

Ганусова М. К.

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Плутоний применяется для создания ядерного оружия и ядерного топлива. Топливо, побывавшее в ядерном реакторе, становится радиоактивным, поэтому существует необходимость его переработки. Важное практическое значение в связи с проблемами утилизации облученного ядерного топлива и разделения актиноидов имеет химия водных растворов актиноидов. Доминирующими растворимыми формами таких актиноидов, как плутоний, являются четырехвалентные ионы Pu(IV) . При низком значении pH тетравалентные ионы актиноидов показывают сильную склонность к гидратации и гидролизу.

В работе моделировалась первая ступень гидролиза комплексов $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ ($n=8-9$) с образованием моногидроксидов, сделана попытка улучшить характеристики теоретической сольватационной модели РСМ (РСМ - Polarizable Continuum Model, модель поляризуемого континуума) для адекватного описания термодинамических характеристик реакций гидратации и гидролиза ионов плутония(IV).

Все расчеты проводились методом функционала плотности с использованием нелокального обменно-корреляционного функционала BP86. Для учета скалярно-релятивистских поправок была использована процедура Дугласа-Кролла-Гесса. Эффекты сольватации были учтены по модели поляризуемого континуума С-РСМ. Изучено строение, устойчивость аквакомплексов $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ ($n=8-9$) и моногидроксидов $[\text{Pu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ($n=7-8$).

Расчет структурных и энергетических характеристик комплексов плутония $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ ($n=8-9$) показал, что наиболее устойчивыми в растворе являются комплексы с 8 молекулами воды. Длина связи Pu-OH₂ в комплексах с 8-ю и 9-ю молекулами воды составила 238 пм и 242 пм соответственно.

Длина связи Pu-OH для моногидроксидов составила 203-204 пм, что заметно короче расстояния Pu-OH₂. Среднее расстояние Pu-OH₂ в аквагидроксикомплексах увеличивается на 6-8 пм по сравнению с таковым в аква-комплексах. Моногидроксидный комплекс $[\text{Pu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ является более стабильным на 30-36 кДж/моль, чем комплексы $[\text{Pu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$. Рассчитанные константы гидролиза для комплексов отличаются от экспериментальной величины (0.6) на ± 0.4 .

Научный руководитель – канд. хим. наук Е. А. Шор

Соединение цефтриаксона с L-валином

Демина А.В.

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Цефтриаксон ($H_2CefTria$) относится к антибиотикам III поколения цефалоспоринового ряда. На сегодняшнее время – это самые наиболее используемые антибиотики. Применяются при лечении ряда антибактериальных инфекций. Однако при длительном использовании наступает привыкание организма к антибиотикам. Поэтому разработка новых лекарственных форм на основе цефтриаксона с повышенной устойчивостью к бактериям, близким к биологическим условиям, является актуальной. Антибиотик при попадании в организм взаимодействует с белками.

Аминокислоты широко используются в современной фармакологии, имеют большое функциональное значение. Валин (HVal) алифатическая α -аминокислота, входит в состав практически всех известных белков, применяется при лечении болезней обмена веществ, рассеянного склероза.

Цель работы – синтез соединения цефтриаксона с L-валином и изучение его свойств.

Синтез соединений проводили при смешивании $Na_2CefTria \cdot 3,5H_2O$ с L-HVal в соотношении 1:1 в водно-этанольном растворе (60%), pH=6,5. Через 3ч образовался осадок белого цвета – $Na_2CefTria \cdot HVal \cdot 2H_2O$.

Полученное соединение было охарактеризовано методами элементного анализа, капиллярного электрофореза, термогравиметрии, РФА, ИК- и КР-спектроскопии. Соединение $Na_2CefTria \cdot HVal \cdot 2H_2O$ получено в кристаллическом виде, определены параметры его кристаллической решетки: $a=14,296 \text{ \AA}$, $b=13,056 \text{ \AA}$, $c=9,640 \text{ \AA}$, $\alpha=96,876^\circ$, $\beta=90,041^\circ$, $\gamma=111,323^\circ$.

Изучено термическое поведение соединения в интервале температур 298 – 698K. Результаты термического анализа $Na_2CefTria \cdot HVal \cdot 2H_2O$ позволили предположить наличие двух молекул кристаллизационной воды. Продуктами разложения являлись: CO_2 , NH_3 , C_2H_5NCO , HCN , $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$, CH_3OH . ИК- и КР-спектры цефалоспоринов - сложных в структурном отношении соединений — имеют большое количество полос поглощения. В ИК- и КР-спектрах синтезированного соединения наблюдается незначительное смещение полос поглощения.

Работа выполнена при поддержке Г/Б ГХ-3.

Научный руководитель – канд. хим. наук Г.В. Новикова.

Магнитные и проводящие свойства иодида кобальта

Мельчакова Ю. А., Холтобина А. С.

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Спинтроника – активно развивающееся направление электроники, открывающее возможность новых решений, связанных с управлением спиновым и зарядовым транспортом в системе. В связи с этим растет интерес к материалам, в которых наблюдается раздельная спиновая проводимость, наблюдаемая у полуметаллических ферромагнетиков. Их преимущество обусловлено тем, что по одному электронному спиновому каналу материал характеризуется как проводник, а по другому он обладает свойствами полупроводника или диэлектрика. Многочисленные исследования продемонстрировали, что магнетизм наноматериалов отличается от кристаллических аналогов.

В настоящее время галогениды переходных металлов находят лишь ограниченное применение в качестве основы для изготовления катализаторов, однако ряд их уникальных свойств обуславливает возросший в последнее десятилетие интерес к синтезу тонких пленок данных соединений. В то же время, электронные и магнитные свойства данных структур, в частности иодида кобальта, до настоящего момента не были изучены. Целью данной работы являлось, таким образом, выполнение указанного пробела.

Иодид кобальта – кристаллическое соединение с гексагональной решеткой, принадлежащее к числу материалов типа VS_2 и MoS_2 , активно используемых в спинтронике. В объемном виде такой материал отличается приметным слоистым магнитным упорядочением: внутри слоя ферромагнитный порядок, а между слоями – антиферромагнитный.

В ходе работы при помощи теории функционала плотности (DFT) были изучены проводящие и магнитные свойства монослоя иодида кобальта. Установлено сохранение магнитного момента составляющего 3 магнетона Бора при переходе от объемного материала к двумерной структуре. Расчет зонной структуры показал наличие запрещенной зоны шириной 1.4738 эВ.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60003 мол_а_дк. Авторы благодарят Сибирский суперкомпьютерный центр СО РАН, Новосибирск за предоставленные вычислительные ресурсы.

Научные руководители - канд. физ.-мат. наук Кузубов А.А.

Изучение кинетики рекомбинации носителей заряда в растворах проводящего полимера РЗНТ и фуллерена PC60BM

Невоструев Д. А.

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Органические фотовольтаические элементы (ОФЭ) рассматриваются как перспективные и экономически выгодные источники возобновляемой энергии. На данный момент ОФЭ имеют довольно низкую эффективность, но имеют ряд положительных характеристик: низкая себестоимость, простота производства, гибкость и другие. Активный слой, чаще всего, представляет собой композиты проводящих полимеров и производных фуллерена, в которых под действием света образуются свободные носители заряда.

В композитных материалах наличие двух фаз неконтролируемого размера затрудняет понимание механизма рекомбинации зарядов, потому изучались замороженные растворы таких систем.

Целью работы было изучение кинетики рекомбинации фотогенерированных носителей заряда в растворах проводящего полимера РЗНТ и фуллерена PC₆₀BM методом ЭПР. В качестве растворителей были выбраны о-терфенил и жидкий кристалл 5СВ.

Поскольку кинетики рекомбинации практически не зависели от температуры, данный процесс был рассмотрен в модели туннельной рекомбинации в условии парного распределения реагентов. Полученные кинетические кривые аппроксимировались уравнением $\frac{n(t)}{n(0)} = \frac{(R_2 - (a/2) \ln vt)}{(R_2 - R_1)}$, где $n(t)$ – концентрация носителей заряда в момент

времени t , a – радиус локализации заряда, v – частота попыток к рекомбинации, R_2 – максимальное расстояние туннелирования, R_1 – минимальное расстояние туннелирования. Для всех образцов значения R_2 и R_1 получились примерно одинаковыми, соответственно $\sim 4,5$ и $\sim 2,7$ нм, при $a = 1 \text{ \AA}$, $v = 10^{12} \text{ c}^{-1}$ и $T = 200 \text{ K}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 15-03-07682а.

Научный руководитель – д-р. физ.-мат. наук, проф. Л. В. Кулик

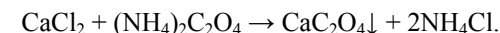
Влияние аминокислот на кристаллизацию оксалатов кальция

Обрезанова И. П.

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского

Рост числа заболеваний и поиск новых методов лечения и профилактики каменной болезни делает актуальной проблему кристаллизации оксалатов кальция, составляющих основу патогенных образований. Чаще всего в организме человека кристаллизуется одноводный и двухводный оксалаты кальция, поэтому существует потребность в их получении *in vitro* в условиях, приближенных к организму человека, с целью оценки параметров формирования структуры при кристаллизации. Кроме того, необходимо выявить факторы, существенно влияющие на характер протекания процесса кристаллизации оксалата кальция, а также предсказать особенности поведения системы при изменении тех или иных параметров. Эти знания позволят более эффективно разрабатывать методы профилактики, лечения и предотвращения рецидива каменной болезни.

На основе экспериментального материала рассмотрен комплекс проблем, связанных с особенностями кристаллизации оксалата кальция в присутствии аминокислот, выбор которых обусловлен их входением в состав естественной кристаллообразующей среды. Изучено действие 13 аминокислот, как заменимых, так и незаменимых, с их физиологической концентрацией $C = 0,004$ моль/л в условиях увеличения времени кристаллизации до 2 часов. Кристаллизация оксалата кальция осуществлялась методом осаждения из водных растворов по химической реакции:



Экспериментально определено значение степени пересыщения растворов по оксалату кальция $\gamma = 50$. Структура кристаллов исследовалась методом металлографического анализа.

В ходе проведенного исследования было установлено активирующее действие всех аминокислот по сравнению с образцом без добавок. Наибольшее влияние оказывают глицин (Gly) и глутаминовая кислота (Glu), которые являются преобладающими аминокислотами в почечных камнях человека. Добавление L-аланина вызывает увеличение скорости кристаллизации оксалата кальция более чем в 2 раза.

Научные руководители – канд. физ.-мат. наук, доцент Панова Т. В., д-р геол.-минерал. наук, проф. Голованова О. А.

Исследования спектральных свойств дипирриновых комплексов цинка(II) и бора(III)

Прокопенко А.А.

Томский государственный университет

На сегодняшний день химия дипирринов является одной из перспективных областей науки. Дипирриновые борфторидные комплексы (BODIPY) успешно зарекомендовали себя в качестве активных лазерных сред для перестраиваемых лазеров в видимой области спектра. Для успешного практического применения подобного рода соединений необходимо систематическое исследование фотоники комплексов и установление взаимосвязи «структура – свойства».

Объектами исследования в данной работе являлись новые дипирриновые координационные комплексы В(III) и Zn(II) с различными заместителями.

Сравнительное изучение дипирриновых комплексов показывает, что спектрально-люминесцентные свойства данных соединений определяются как структурой лигандов, так и комплексообразователем. Замена комплексообразователя – бора(III) на цинк(II) – влечет за собой не только двукратное увеличение числа координируемых хромофорных лигандов и коэффициентов экстинкции, но и коротковолновое смещение полос из-за повышения неплоскостности комплексов. Происходит повышение доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что приводит к уменьшению выхода флуоресценции. Эффективность интеркомбинационной конверсии в дипирринах цинка(II) по сравнению с соответствующим комплексом BODIPY увеличивается, в результате чего в замороженных растворах появляется фосфоресценция. Галогенирование лигандов еще более увеличивает выход триплетных состояний и увеличивает интенсивность и длительность фосфоресценции. Взаимодействие с молекулярным кислородом, находящимся в окружении триплетно-возбужденной молекулы BODIPY, приводит к тушению фосфоресценции комплексов. Это явление может быть использовано для создания на твердотельных образцах, окрашенных комплексами дипирринов цинка, сенсорных сред на определение кислорода в газовой смеси.

Научный руководитель: д-р физ.-мат. наук Р. Т. Кузнецова

Получение тонких пленок HfO₂ методом атомно-слоевого осаждения из новой комбинации предшественников Скрябин П. И.

Новосибирский государственный университет

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева, г. Новосибирск

Диоксид гафния нашел свое применение в микроэлектронике, солнечной энергетике и др., поскольку термодинамически стабилен в контакте с кремнием, обладает высокими значениями диэлектрической проницаемости ($k > 16$) и ширины запрещенной зоны ($E_g > 5 \text{ эВ}$). В работе предложена новая комбинация предшественников для получения пленок HfO₂ методом атомно-слоевого осаждения (АСО), который основан на проведении многократных самолимитирующих реакций «газ-твердое».

Для осаждения пленок HfO₂ использовалась установка Picosun R-200 Advanced, в качестве предшественников впервые использовались тетраакс(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат) гафния Hf(thd)₄ и молекулярный кислород O₂. Получены фундаментальные зависимости прироста толщины за цикл (РЗЦ) в диапазоне 420-500°C для Hf(thd)₄ в комбинации с O₂ и в отсутствие со-реагента. Показано, что при температурах $T_{\text{реак}} \leq 460^\circ\text{C}$ можно ожидать рост пленок с минимальным бесконтрольным термораспадом предшественника. При $T_{\text{реак}} = 440$ и 460°C обнаружена слабая зависимость величины РЗЦ от дозы Hf(thd)₄ и способов ее увеличения, что указывает на самолимитирующий характер поверхностных реакций. На основе данных, полученных методом масс-спектрометрии, предполагается, что процесс протекает через образование промежуточных частиц [Hf(OC₆H₉)₂], [Hf(OBuC₅H₇)₂], [Hf(OC₃H₃)₂] [1].

Методом эллипсометрии проведено систематическое исследование распределения толщины по площади реактора от условий процесса. Величина среднего квадратичного отклонения уменьшается со снижением температуры процесса до значений 4-5%.

Состав и структура пленок изучались с применением комплекса методов: ИК-спектроскопия, спектроскопия КРС, РФЭС, рентгеновская дифракция, СЭМ. Показано, что пленки имеют поликристаллическую структуру моноклинной модификации. Гафний находится в состоянии Hf⁴⁺. Концентрация углерода после удаления поверхностных загрязнений составляет 1-2 ат. %.

1. Smirnova T.P. et al. MOCVD and physicochemical characterization of (HfO₂)_x(Al₂O₃)_{1-x} thin films // Chem. Vap. Deposition. 2010. Vol.16. P. 185-190.

Научный руководитель – канд. хим. наук М. С. Лебедев

Равновесие и динамика адсорбции воды на металлоорганическом каркасе MIL-125-NH₂

Соловьева М. В.

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет**Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

В настоящее время возрастающий интерес привлекает новый класс пористых кристаллических соединений – металлоорганические каркасы (МОК), состоящие из металл-кислородных кластеров, связанных друг с другом мостиковыми лигандами. Благодаря возможности практически неограниченного функционального дизайна таких структур, высокой пористости и развитой поверхности они являются перспективными материалами для широкого спектра адсорбционных процессов. Одним из таких перспективных приложений являются энергосберегающая и экологически чистая технология адсорбционного преобразования теплоты (АПТ).

Среди МОК, предложенных в качестве адсорбентов для АПТ, одним из наиболее перспективных является MIL-125-NH₂, который состоит из Ti-оксидных кластеров, связанных мостиками терефталевой кислоты. В данной работе представлены результаты всестороннего исследования равновесия и динамики адсорбции паров воды на MIL-125-NH₂ методами ТГ, РФА и ИК спектроскопии. Изобары адсорбции воды на данном МОК имеют редкую для микропористых соединений S-образную форму, представляющую большой интерес для АПТ. Изостерическая теплота адсорбции немонотонно изменяется от 49 до 54 кДж/моль в интервале величины адсорбции w от 0.03 до 0.40 г/г. Механизм адсорбции паров воды на MIL-125-NH₂, по-видимому, включает следующие стадии: 1) адсорбцию паров воды на гидрофильных поверхностных центрах MIL-125-NH₂; 2) образование кластеров воды, связанных водородными связями; 3) их слияние и заполнение пор.

В типичном холодильном цикле АСПТ MIL-125-NH₂ обменивает 0.4 г H₂O на 1 г адсорбента, что значительно превышает характеристики традиционных рабочих пар. Из полученных данных оценены холодильный коэффициент цикла на основе пары «MIL-125-NH₂ – вода» (0.77-0.80) и удельная холодильная мощность (1.8-4.2 кВт/кг). Оцененные характеристики процесса преобразования тепла демонстрируют перспективность использования этой рабочей пары для преобразования низкотемпературного тепла.

Научный руководитель – д-р хим. наук Л.Г. Гордеева

Фазовые и структурные превращения молибдатов меди в различных окислительно-восстановительных атмосферах

Солтыс Е. В., Уразов Х. Х.

Томский государственный университет

Молибдаты ряда металлов (Bi, Fe, Co, Ni) являются важными катализаторами в процессах селективного окисления пропилена в акролеин, изобутилена в метакролеин, окислительного дегидрирования углеводородов. Недавно в работах [1, 2] показано, что молибдаты меди показали высокую каталитическую активность в реакциях окисления сажи. Это повышает интерес к исследованию их каталитических и окислительно-восстановительных свойств в целом.

Целями работы являлись синтез молибдатов меди заданного состава (CuMoO₄, Cu₃Mo₂O₉) и изучение их фазовых и структурных превращений в различных окислительно-восстановительных атмосферах.

Синтез образцов проводили методом соосаждения и золь-гель синтеза. Образцы исследовали комплексом физико-химических методов, в том числе ДСК, химическим анализом, РФА, методами температурно-программированных реакций (ТПВ/ТПО/ТПР) с использованием различных реакционных смесей (10% H₂ в Ar, 5% C₃H₆ в He или 5% C₃H₆ + 5% O₂ в He).

Согласно полученным результатам, образование однофазного образца CuMoO₄ методом соосаждения затруднено. Образцы, полученные при старении осадка при 25°C, являются не однофазными и содержат смесь фаз Cu₃Mo₂O₉ и CuMoO₄. Старение осадка при 60°C приводит к образованию однофазного образца Cu₃Mo₂O₉ независимо от состава раствора. Однофазный образец CuMoO₄ для последующих исследований был получен золь-гель методом.

Результаты исследований фазовых и структурных превращений молибдатов меди в различных атмосферах показали возможность полного (в H₂) или частичного (в C₃H₆ или C₃H₆ + O₂) обратимого восстановления Cu²⁺ в Cu⁺ в них, сопровождающегося фазовым переходом без существенного изменения структуры молибдата, при температурах ниже 300°C. При более высоких температурах наблюдается необратимое восстановление молибдатов меди до MoO₂ и Cu.

1. Chu W. G., Wang H. F., et al. // *Inorganic Chemistry*. 2009. V. 48. P. 1243–1249.

2. Chigrin P. G., Lebukhova N. V., Ustinov A. Yu. // *Kinetics and Catalysis*. 2013. V. 54. P. 76–80.

Научный руководитель – канд. хим. наук, доцент Т.С. Харламова

Теоретическое исследование композитов на основе ZnO и VP

Холтобина А.С., Мельчакова Ю.А.

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Магнитные полупроводники, такие как ZnO [1], привлекают огромное внимание исследователей нового поколения в области спинтроники, поскольку в них можно управлять одновременно и зарядом, и спином носителей тока. Данная работа представляет собой расчеты, выполненные с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете VASP [2] в рамках метода функционала плотности (DFT).

На первом этапе было проведено моделирование поверхности ZnO (1000), гексагональная кристаллическая решетка которой схожа с решеткой VP. Исходя из значений энергии поверхности, с использованием пластины ZnO толщиной в 7 слоёв были созданы композиты, отличающиеся расположением пластин ZnO и VP относительно друг друга и количеством слоев VP. В результате расчета энергии стэкинга для этих структур выяснено, что P_top_Zn V_hex обладает наиболее низкой энергией стэкинга (-1.116 эВ) по сравнению с остальными. Используя полученное расположение VP относительно ZnO, был создан ряд подобных структур с меньшим числом слоев VP, а также проведено моделирование композитов с монослоем VP со всеми 4 возможными его расположениями над ZnO. Энергия стэкинга для структуры P_top_Zn V_hex оказалась наиболее низкой -1.064 эВ и близкой к энергии стэкинга для аналогичной структуры с пластиной VP, содержащей 4 слоя, что свидетельствует о схожих тенденциях вне зависимости от числа слоев VP.

На основании расчетов полных и парциальных плотностей состояний для описанных выше структур выявлено, что композит проявляет проводниковые свойства во всех случаях. Исходя из оценки распределения зарядов и спиновой плотности, был обнаружен отрицательный заряд на пластине VP и отмечено, что обе пластины проявляют магнитный характер. Таким образом, результатом моделирования интерфейса на основе VP и ZnO является возможность формирования стабильного, магнитного композита VP/ZnO, который представляет интерес в области спинтроники.

1. Fukumura, T. An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 75. – P. 3366.

2. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54. – P. 11169.

Научный руководитель – канд. физ.-мат. наук А.А. Кузубов

Спектроскопия и кинетика возбужденных состояний хирального производного дигидрофенантролина и его комплексов с ионами Zn(II) и Cd(II)

Цой Ю.В.

Новосибирский государственный университет

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН

Люминесцирующие материалы в последнее время привлекают большое внимание в связи с развитием новых технологий, использующих свет. Оптически активные, хиральные соединения, комплексы и лиганды в составе светоизлучающих систем представляют также большой интерес, который касается многих проблем – это и солнечные ячейки, фотокатализ, фототерапия, фотосенсоры, и даже, например, вопрос о происхождении жизни.

В работе исследовали фотофизические характеристики нового хирального производного дигидрофенантролина и его комплексов с ионами Zn(II) и Cd(II) с помощью оптической спектроскопии, время-разрешенной люминесценции и лазерного импульсного фотолиза. На Рис. 1 показаны оптические спектры свободного лиганда и его комплексов в ацетонитриле.

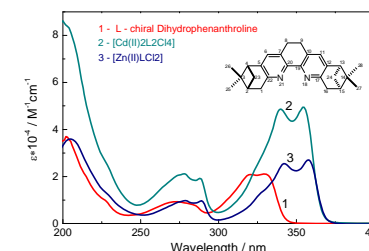


Рис. 1. Оптические спектры хирального лиганда L (1) и комплексов Cd₂L₂Cl₄ (2) и ZnLCl₂ (3) в ацетонитриле. Показано также строение лиганда L.

Определены спектры люминесценции этих молекул в ацетонитриле и в твердой фазе. Использование диодного лазера EPL-375 (длительность импульса 60 пс) позволило определить время жизни возбужденного синглетного состояния лиганда и его комплексов. С помощью лазерного импульсного фотолиза определены спектры и кинетика триплет-триплетного поглощения этих молекулярных систем. Таким образом, установлены спектроскопические и кинетические характеристики возбужденных синглетного и триплетного состояний дигидрофенантролина и его комплексов с ионами Zn(II) и Cd(II).

Работа поддержана грантом РФФИ (грант 14-0300692) и Программой совместных лабораторий НГУ и Сибирского Отделения РАН.

Научный руководитель - д-р хим. наук проф. В. Ф. Плюснин.

Модифицированные нанопористые углеродные сорбенты для извлечения ионов кадмия из растворов

Шемякин В. В.

Новосибирский государственный университет

В настоящее время актуальной экологической проблемой является очистка водоемов от ионов тяжелых металлов, которые поступают в виде сточных вод предприятий цветной металлургии, гальванических цехов и других растворов, содержащих токсичные металлы. Многие примеси не извлекаются из воды механически, не нейтрализуются при биологической очистке, не удаляются традиционными методами водоочистки: отстаивание, коагуляция и флотация. Это обуславливает введение в комплексную технологическую схему водоподготовки стадии сорбционной доочистки.

Сорбционный метод является хорошо управляемым процессом. Он позволяет удалять загрязнения чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости.

Повысить эффективность сорбционных методов можно за счет создания новых адсорбентов.

В работе проведены исследования по синтезу, физико-химическому изучению и разработке способов получения нанопористых углеродных модифицированных сорбентов (НУМС). Сорбенты получены модифицированием пероксидом водорода и гуминовыми кислотами нанопористого композиционного углерод-углеродного материала НУМС₇₀₋₃₀ и НУМС_{ГК} и охарактеризованы по величине удельной поверхности (Сорбтометр-М), общему количеству функциональных групп (метод кондуктометрии) и установлена их кислотно-основная природа (метод потенциометрии). Установлено, что окисление углеродной поверхности и последующая обработка гуминовыми кислотами приводит к увеличению количества поверхностных кислородсодержащих групп (ПФГ) до 2 ммоль/г. Методом ИК-спектроскопии идентифицированы ПФГ.

На данных сорбентах изучен процесс сорбции ионов Cd²⁺ из нитратных растворов с концентрациями от 0,2 до 20 мг/л при pH = 5, 6 и 7. Получены изотермы сорбции, величины предельной адсорбции в зависимости от pH для каждого из сорбентов, рассчитаны константы уравнения Ленгмюра и коэффициенты корреляции. Наиболее эффективным в области низких концентраций является сорбент НУМС_{ГК} (СЕ = 32,01 мг/г). Проведены натурные испытания.

Научный руководитель - д-р хим. наук Левченко Л. М.

Исследование антиоксидантных свойств водорастворимых окси-полигидрокси фуллеренов квантовохимическими методами

Яйкова О. А.

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

В настоящее время известно, что фуллерен широко применяется в медицине: от защиты клеток до транспортировки лекарств. Фуллерен способен взаимодействовать со свободными радикалами, но имеет низкую биосовместимость, поэтому его необходимо предварительно химически модифицировать. Гидроксированные фуллерены – фуллеренолы – демонстрируют не только хорошую растворимость в воде, но и, в зависимости от концентрации, высокую антиоксидантную активность и являются перспективными объектами для создания лекарств. Обнаружено, что фуллеренол C₆₀ способен утилизировать почти все активные формы кислорода и азота, а также, при значительных концентрациях фуллеренол проявляет антиоксидантную активность. При синтезе фуллеренола получается большое количество изомеров и молекул с разным количеством гидроксильных и карбонильных групп, и соответственно, с разной растворимостью и биофункциональностью.

Квантово-химические расчеты характеристик фуллеренолов проводились с помощью метода функционала плотности B3LYP/6-31(p,d) программы GAMESS. Была рассчитана атомно-электронная структура с учетом растворителя (H₂O) и различной мультиплетностью фуллеренолов C₆₀O_nO_m (n=18-48; m=2-8), а также возможные продукты реакции автоокисления адреналина и молекула кислорода в различных состояниях.

В результате предложена схема реакции которая объясняет причины антиоксидантной активности фуллеренола в реакции автоокисления адреналина.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 15-03-06786.

Научный руководитель - канд. хим. наук, доцент Ф.Н. Томилин.