

## 9 - Физическая химия, химическая физика

Алимов Дмитрий Валерьевич, м.н.с.

Новосибирск, Международный томографический центр, Новосибирский государственный университет, физический факультет

**Каркас UiO-66 с инкапсулированным спиновым зондом: механистическое исследование чувствительности к механическому давлению и гостевым молекулам**

Порываев Артем Сергеевич, к.х.н.

e-mail: [d.alimov@g.nsu.ru](mailto:d.alimov@g.nsu.ru) стр. 173

Антохина Ксения Витальевна, магистрант 1 года обучения

Дубна, Государственный университет «Дубна», Инженерно-физический институт

**Мессбауэровский эффект в аморфных средах**

Философов Дмитрий Владимирович, к.х.н.

e-mail: [antohina@jinr.ru](mailto:antohina@jinr.ru) стр. 174

Астахов Даниил Сергеевич, магистрант 2 года обучения

Томск, Национальный исследовательский Томский государственный университет, физико-технический фак-т

**Анализ процесса перехода к неустойчивому горению в плоских каналах**

Игорь Александрович Яковлев, к.ф.-м.н.

e-mail: [Daniil.S.Astakhov@yandex.ru](mailto:Daniil.S.Astakhov@yandex.ru) стр. 175

Афаунов Роман Эдуардович, 4 курс

Новосибирск, Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук

**Индекс металличности как мера делокализации электронной плотности на химической связи**

Мирзаева Ирина Валерьевна, к.ф.-м.н.

e-mail: [r.afaunov@g.nsu.ru](mailto:r.afaunov@g.nsu.ru) стр. 176

Беликов Юрий Алексеевич, магистрант 2 года обучения

Новосибирск, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, факультет естественных наук

**Связь эффективности генерации •ОН с эффективностью фотолиза природных комплексов Fe<sup>3+</sup>**

Поздняков Иван Павлович, к.х.н.

e-mail: [y.belikov@g.nsu.ru](mailto:y.belikov@g.nsu.ru) стр. 177

Валиулина Ленара Ильмировна, аспирант 2 года обучения

Томск, Национальный исследовательский Томский государственный университет, физический факультет

**Квантово-химическое исследование структуры и ароматичности циклоуглеродов (C<sub>n</sub>, n=11-29)**

Валиев Рашид Ринатович, д.х.н.

e-mail: [valiulina-lenara@mail.ru](mailto:valiulina-lenara@mail.ru) стр. 178

Вергасова София Артуровна, 4 курс

Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический факультет

**Интерпретация результатов экспериментов по термомиграции жидких включений в кристалле KBr**

Гармашов Сергей Иванович, к.ф.-м.н.

e-mail: [svergasova@sfedu.ru](mailto:svergasova@sfedu.ru) стр. 179

Грапенко Ольга Юрьевна, аспирант 2 года обучения

Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, Институт физики

**Исследование электронного и атомного строения полититанатов калия, модифицированных в водных растворах солей переходных металлов**

Власенко Валерий Григорьевич, д.ф.-м.н.

e-mail: [grapenko@sfedu.ru](mailto:grapenko@sfedu.ru) стр. 180

Евсеев Георгий Сергеевич, магистрант 1 года обучения

Новосибирск, Новосибирский государственный университет, физический факультет, Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН

**Стабильность разнолигандных ацетилацетонатных комплексов: квантово-химическое исследование**

Крючкова Наталья Анатольевна, к.ф.-м.н.

e-mail: [georgosha@gmail.com](mailto:georgosha@gmail.com) стр. 181

Кокоренко Андрей Андреевич, магистрант 1 года обучения  
Новосибирск, Новосибирский государственный университет, естественных наук  
**Изучение фотохимии бипиридилного комплекса рутения(II), перспективного для применения в фотохимиотерапии**

Глебов Евгений Михайлович, д.ф.-м.н.  
e-mail: [kaa090901@gmail.com](mailto:kaa090901@gmail.com) стр. 182

Лебедев Михаил Сергеевич, с.н.с.  
Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
**Физико-химические основы и примеры практического применения технологии молекулярного наслаивания**

e-mail: [lebedev@niic.nsc.ru](mailto:lebedev@niic.nsc.ru) стр. 183

Новиков Михаил Владимирович, 4 курс  
Новосибирск, Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук, Институт химической кинетики и горения СО РАН  
**Изучение механизма фотодеградации загрязнителя природных вод метронидазола в водных растворах**

Поздняков Иван Павлович, к.х.н.  
e-mail: [m.novikov@kinetics.nsc.ru](mailto:m.novikov@kinetics.nsc.ru) стр. 184

Сафин Роман Русланович, 4 курс  
Новосибирск, Новосибирский государственный университет, физический факультет  
**Механизм образования синглетного кислорода при фотовозбуждении золотых наночастиц**

Ершов Кирилл Сергеевич, к.ф.-м.н.  
e-mail: [safin.roman23@bk.ru](mailto:safin.roman23@bk.ru) стр. 184

Таможникова Вероника Сергеевна, 4 курс  
Новосибирск, Новосибирский государственный университет, естественных наук  
**Исследование механизмов фотониндуцированных процессов для люминесцентных азагелиценов фуорохинолинового ряда**

e-mail: [y.tamozhnikova@g.nsu.ru](mailto:y.tamozhnikova@g.nsu.ru) стр. 186

Тютерева Юлия Евгеньевна, м.н.с.  
Новосибирск, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, -  
**Влияние персульфата калия на минерализацию гербицида 2,4-DB под действием УФ облучения**

Поздняков Иван Павлович, к.х.н.  
e-mail: [Y57z@mail.ru](mailto:Y57z@mail.ru) стр. 187

Цай Иван Евгеньевич, 3 курс  
Новосибирск, Новосибирский государственный университет, Институт химической кинетики и горения СО РАН, естественных наук

**Исследование механизма фотолиза сукцинатного комплекса железа(III) в водном растворе**

Поздняков Иван Павлович, к.х.н.  
e-mail: [i.tsai@g.nsu.ru](mailto:i.tsai@g.nsu.ru) стр. 188

Четвериков Артём Олегович, магистрант 1 года обучения  
Новосибирск, Новосибирский государственный университет, физический факультет  
**Зависимость реакционного радиуса диффузионно-контролируемой реакции захвата заряда на полимерную цепь от величины валентного угла**

Боровков Всеволод Игоревич, д.ф.-м.н.  
e-mail: [a.chetverikov@g.nsu.ru](mailto:a.chetverikov@g.nsu.ru) стр. 189

Ширяева Анастасия Андреевна, аспирант 1 года обучения  
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический факультет  
**Строение и биологические свойства комплексов меди(II) на основе  $\beta$ -аминовинилкетонс с N-нафтил и N-хинолил заместителями**

Власенко Валерий Григорьевич, д.ф.-м.н.  
e-mail: [anastasia.shiryaeva00@mail.ru](mailto:anastasia.shiryaeva00@mail.ru) стр. 190

# МОКП UiO-66 с инкапсулированным спиновым зондом: механистическое исследование чувствительности к механическому давлению и молекулам-гостям

Алимов Дмитрий Валерьевич

Новосибирский государственный университет

Порываев Артем Сергеевич

[d.alimov@g.nsu.ru](mailto:d.alimov@g.nsu.ru)

Металл-органические координационные полимеры представляют собой перспективный класс соединений с высокой гибкостью каркаса и большим структурным разнообразием. Возможность настройки функциональных свойств МОКП обосновывает перспективность их использования, в частности, для адсорбции и хранения газов, катализа, разделения газовых и жидкофазных смесей.

Для многих практических применений важны такие параметры, как форма и доступность пор. В настоящий момент для получения этой информации чаще всего используют рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА), позволяющую идентифицировать фазовый состав материала и выявить структурные изменения при внешнем воздействии или адсорбции газа. Однако РФА позволяет получить лишь информацию о составе фаз, но не позволяет сделать вывод о состоянии пор и их доступности для адсорбированных молекул. В данной работе мы применяем разработанный в ЛЭПР МТЦ СО РАН метод анализа спектров стационарного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в котором на этапе синтеза спиновый зонд инкапсулируется в поры МОКП. На спектр ЭПР влияет динамика зонда, отражающая его окружение, что позволяет делать выводы не только о молекулах-гостях, но и о геометрии каркаса МОКП.

В данной работе представлены результаты исследования модельной системы - МОКП UiO-66 с инкапсулированным нитроксильным радикалом ТЕМРО. Для моделирования спектров ЭПР использовалась модель, основанная на стохастическом уравнении Лиувилля с упорядоченным потенциалом. Несмотря на то, что UiO-66 является механически стабильным MOF до 1.4 ГПа, спектры ЭПР изменяются при различных давлениях. Давление более 0.13 ГПа приводит к изменению спектра ЭПР (рис. 1) из-за замедления вращения нитроксильного радикала. Замедление вращения радикала обусловлено заполнением полости свободными линкерами распавшихся.

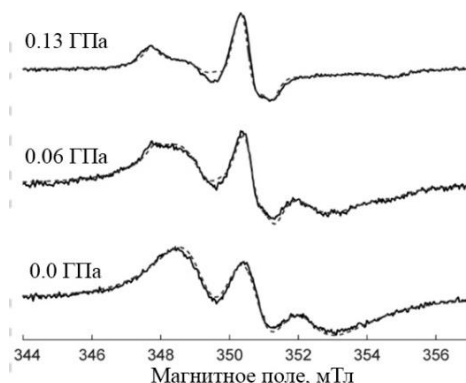


рис.1. Спектры стационарного ЭПР  $\text{TEMPO@UiO-66}$  в X-диапазоне при комнатной температуре, измеренные после воздействия на него различных давлений 0–0.13 ГПа. Пунктирными линиями показаны смоделированные спектры ЭПР.

Для интерпретации динамики ТЕМРО было проведено моделирование классической молекулярной динамики (МД). Для моделирования разрушения каркаса были рассчитаны серии МД-траекторий (298 К, 100 нс) для ТЕМРО в поре UiO-66 для случая удаления [0, 1, 2, 3] линкеров и замены [1, 2, 3] линкеров на терефталевую кислоту. Несмотря на то, что локальная плотность среды ТЕМРО уменьшается (рис. 1, а), время вращательной корреляции, наоборот, увеличивается (рис. 2, б), поскольку снижение симметрии пор снижает вероятность перехода N-O фрагмента ТЕМРО между окнами пор UiO-66. Взаимодействие с OH-группами терефталевой кислоты вызывает значительную иммобилизацию радикала. Эти наблюдения объясняют существование двух фракций ТЕМРО (подвижной и неподвижной), детектированных с помощью ЭПР. Подвижная фракция соответствует ТЕМРО, находящемуся в поре с удаленными линкерами, а неподвижная фракция соответствует ТЕМРО в порах, частично занятых терефталевой кислотой. Обратное распределение Лапласа, примененное к вращательной автокорреляционной функции ТЕМРО (рис. 2 в), позволяет выделить различные типы движения радикала: малоугловые либрации и вращательное движение с большей амплитудой. При удалении линкеров происходит уменьшение интенсивности движения второго типа, что является основной причиной увеличения времени вращательной корреляции.

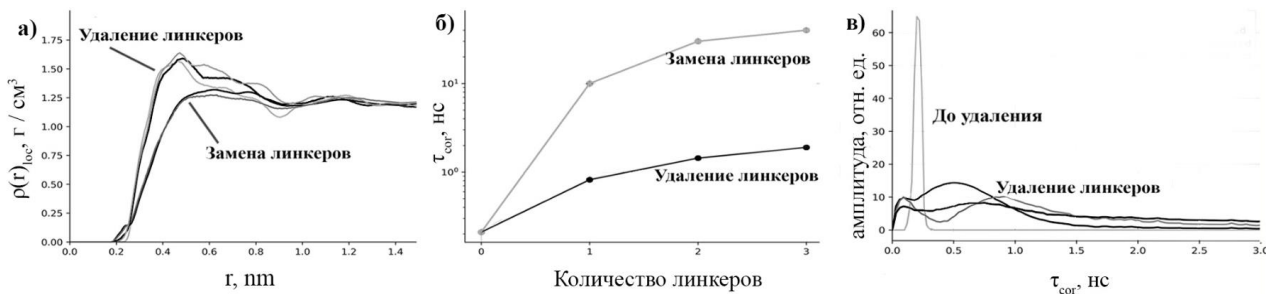


рис.2. а) Локальная плотность окружения нитроксильного радикала.

б) Зависимость времени вращательной корреляции от количества удаленных/замещенных линкеров УЮ-66

в) Обратное преобразование Лапласа вращательной автокорреляционной функции нитроксильного радикала

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 22-73-10239)

Список публикаций:

[1] A. Sheveleva, A. Anikeenko, A. Poryvaev // *Journal of Physical Chemistry*. 2017. V. 121. P. 19880-19886.

[2] R. Verploegh, A. Kulkarni // *Journal of Physical Chemistry*. 2019. V. 14. P. 9153-9167.

## Мессбауэровский эффект в аморфных средах

Антохина Ксения Витальевна<sup>1,2</sup>

Баймуханова Аягоз<sup>2</sup>, Величков Атанас Иванов<sup>2</sup>, Караиванов Димитр Веселинов<sup>2</sup>, Кубрин Станислав Петрович<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Государственный университет «Дубна»

<sup>2</sup>Объединенный институт ядерных исследований

<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета

Философов Дмитрий Владимирович<sup>1,2</sup>, к.х.н.

[antohina@jinr.ru](mailto:antohina@jinr.ru)

Обычно ядерный гамма-резонанс рассматривается как метод исследования твердых тел, но в данной работе метод был использован для исследования аморфных материалов. Ионообменные материалы за счет своей специфической структуры нашли широкое применение при разделении смесей ионов, концентрировании микроэлементов из разбавленных растворов, в процессах очистки растворов, воды, реактивов [1,2]. Уже проводились подобные исследования мессбауэровского эффекта в ионообменниках [3,4], правда исследовались не совсем классические смолы. В этих статьях как раз и проявлялась фундаментальная сложность контроля всех форм железа в смоле. В данной работе исследовался катионит Dowex 50x8. Были использованы растворы: 1) 0.1M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 2) 0.1M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 0.3M HNO<sub>3</sub>.

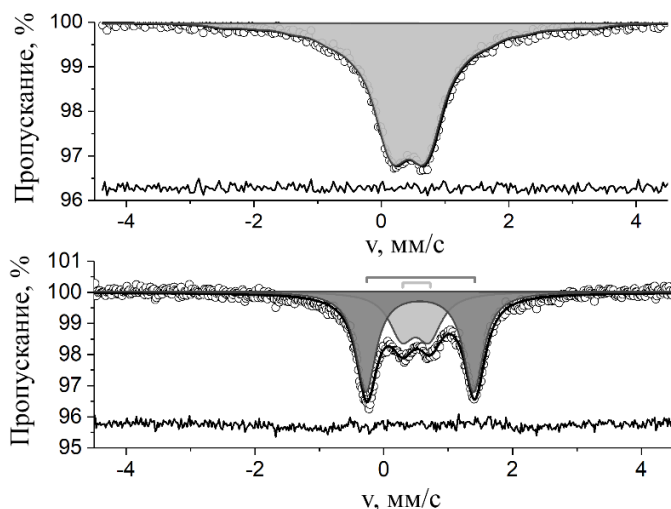


рис.1. Мессбауэровские спектры ионообменной смолы. А) Катионообменная смола, промытая в 0.1M растворе Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Б) Катионообменная смола, промытая в 0.1M растворе Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, подкисленном до 0.3M HNO<sub>3</sub>

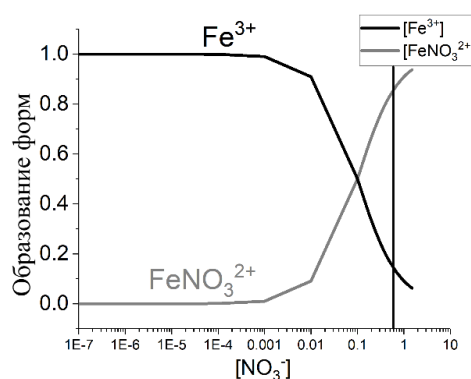


рис.2. Predominance-диаграмма для нитрата железа (III), описывающие содержание разных форм железа в растворе.

Судя по predominance-диаграммам (рис. 2), мы наблюдаем на спектрах (рис. 1) несколько форм железа:

1. В катионите мы предполагаем, что наблюдали следующие формы железа:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}_3]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ ,  $\text{FeOOH}$ ;
2. В смоле, промытой в подкисленном растворе нитрата железа, мы предполагаем наличие форм  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}_3]^{2+}$ .

Также важно отметить, что в исследовании ионообменных смол 1967 года [5] было выдвинуто предположение о сильном влиянии на спектры  $\text{FeOOH}$  и наблюдались спектры, подобные нашим (рис.1, В), но, как известно, степень гидролиза снижается в кислой среде, а именно в подкисленном растворе мы пронаблюдали спектры с двумя дублетами, сильно отличающимися по квадрупольным расщеплениям. Соответственно, мы предполагаем, что наблюдали на спектрах с подкисленным раствором не гидроксид железа, а другие формы, описанные выше. Таким образом, данные эксперименты показали, во-первых, возможность исследования аморфных материалов с помощью метода ядерного гамма-резонанса, во-вторых, возможность определения форм железа на смоле, что в целом является достаточно проблематичным.

Список публикаций:

[1] Мархол М. Ионообменники в аналитической химии: в 2-х ч./пер. с англ. – 1985.

[2] Ярославцев, А. Б., & Никоненко, В. В. (2009). Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение. *Российские нанотехнологии*, 4(3-4), 44-65.

## **Анализ процесса перехода к неустойчивому горению в плоских каналах**

*Астахов Даниил Сергеевич<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет*

*Яковлев Игорь Александрович<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.*

*[den\\_astakhov@mail.ru](mailto:den_astakhov@mail.ru)*

Разработка микрогорелок и их промышленное применение требуют глубокого понимания соответствующей физики, включая динамику угасания пламени при экстремальных потерях тепла. Однако такие горелки демонстрируют феномен неустойчивости горения при приближении к пределам воспламеняемости, что затрудняет их разработку и оптимизацию [1].

Процесс сжигания топлива в микрогорелках происходит в условиях рециркуляции тепла и повышенной температуры прилегающих стенок. Для изучения явления горения в столь ограниченных пространствах используется базовая упрощенная модель, состоящая из узкого канала с внешним обогревом и контролируемым профилем температуры стенок. Марута и др. [2] определили характерные режимы горения в таком узком канале при постепенном уменьшении скорости потока: нормальное стабильное пламя, режим с периодическим угасанием и поджигом (неустойчивость), и рестаблизация в виде слабого пламени при сверхнизких скоростях потока. Авторы обнаружили, что цикл колебаний пламени состоит из характерных стадий: (1) распространение пламени вверх по потоку; (2) гашение в условиях критических тепловых потерь; (3) заполнение канала свежей смесью до точки воспламенения; (4) воспламенение в области, где температура стенок достаточно высока. Этот механизм был отражен в названии этого явления – пламя с повторяющимся угасанием и поджигом (в англоязычной литературе используется аббревиатура FREI).

В данном исследовании рассматривается процесс перехода между устойчивым и неустойчивым режимом горения бедной метановоздушной смеси в плоских каналах различной ширины (от 0,85 до 2 мм). Такая задача решалась численно, путем прямого двухмерного моделирования. В расчетной области решались уравнения сохранения массы, импульса, энергии и массовой концентрации, для каждого компонента смеси. Химическая реакция моделировалась с помощью двухступенчатой полуэмпирической модели, предложенной Франзелли (Franzelli) [3]. На основе полученных результатов были построены диаграммы зависимости максимальной скорости тепловыделения от скорости смеси на входе. Бифуркационная диаграмма для канала шириной 1,5 мм показана на рис. 1. По результатам параметрического моделирования были сделаны следующие выводы.

Между режимом устойчивым, стационарным пламенем и режимом с периодическим угасанием и поджигом (FREI) был обнаружен переходный режим, характеризующийся меньшей амплитудой пульсаций и отсутствием полного затухания. Также было показано, что несмотря на существование переходного пульсирующего режима, сам переход между режимами горения является докритическим (жесткая бифуркация). Во всех рассмотренных случаях наблюдался эффект гистерезиса. Расположение точки бифуркации и амплитуда минимального предельного цикла зависят от направления изменения входной скорости потока.

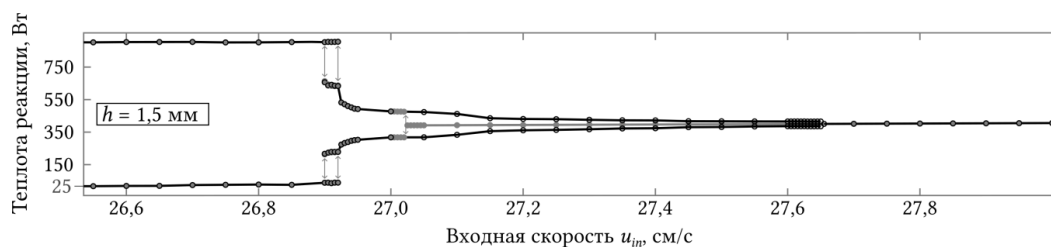


рис. 1. Бифуркационная диаграмма, демонстрирующая максимальную теплоту реакции в канале, в зависимости от входной скорости  $u_{in}$  для ширины канала  $h = 1,5$  мм

Список публикаций:

- [1] Fateev G. A., Rabinovich O. S., Silenkov M. A. Oscillatory combustion of a gas mixture blown through a porous medium or a narrow tube // *Symposium (International) on Combustion*. 1998. Т. 27. № 2. С. 3147–3153.  
 [2] Maruta K. и др. Characteristics of Microscale Combustion in a Narrow Heated Channel // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2004. Т. 40. № 5. С. 516–523.  
 [3] Franzelli B. и др. Large Eddy Simulation of combustion instabilities in a lean partially premixed swirled flame // *Combustion and Flame*. 2012. Т. 159. № 2. С. 621–637.

## Индекс металличности как мера делокализации электронной плотности на химической связи

Афаунов Роман Эдуардович

Новосибирский государственный университет

Мирзаева Ирина Валерьевна, к.ф.-м.н.

[r.afaunov@g.nsu.ru](mailto:r.afaunov@g.nsu.ru)

Квантовая теория атомов в молекулах (QTAИМ) исследует распределение электронной плотности (ЭП). Особое значение в теории QTAИМ имеют 4 типа критических точек: ядерный аттрактор, связевая, клеточная и кольцевая критические точки, соответствующие максимуму, седлам и минимуму электронной плотности соответственно. Наибольшие значения для анализа химических систем имеют связевые критические точки, соответствующие взаимодействию между двумя атомами. Для описания межатомных взаимодействий используют дескрипторы, представляющие собой значения различных функций в связевой критической точке. Например, электронная плотность  $\rho$ , её лапласиан  $\Delta\rho$ , плотности потенциальной  $V$  и кинетической  $G$  энергий, эллиптичность  $e$ , индекс металличности  $\xi_m$  и отношение плотностей энергий  $|V|/G$ . Теория QTAИМ позволяет предсказать и объяснить свойства для многих видов химических связей, однако её слабым местом является описание степени делокализации электронов и, соответственно, описание связей с предполагаемой высокой электронной делокализацией.

Индекс металличности [1] – относительно новый и пока редко встречающийся дескриптор химической связи, который определяется как

$$\xi_m = \frac{36(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{5} \cdot \frac{\rho^{\frac{5}{3}}(r)}{\Delta\rho(r)}. \quad (1)$$

В настоящей работе была исследована связь индекса металличности с другими дескрипторами химической связи, рассчитаны значения индекса металличности для ряда молекулярных и кристаллических систем. Показано, что индекс металличности действительно связан с делокализацией электронов на химической связи, но не предсказывает металлические свойства веществ.

Расчёты выполнялись в программном комплексе AMS2021 [2]. Во всех случаях использовались полноэлектронные базисы, состоящие из орбиталей слэтеровского типа TZ2P/ADF. Расчёты проводились в рамках теории функционала плотности с функционалом PBE-D3(BJ). Скалярные релятивистские эффекты учитывались на уровне нулевого порядка регулярного приближения. Геометрия изолированных молекул оптимизировалась. Для периодических систем геометрические параметры брались для нормальных условий из базы данных программы AMS2021. Так как значения электронной плотности и её лапласиана в районе связевых критических точек в кристаллах Li, Na, K и Cs очень маленькие, возникают проблемы при их поиске средствами программы AMS2021. Поэтому для более точного анализа распределения электронной плотности в этих случаях использовалась программа Critic2 [3].

Список публикаций:

- [1] Ayers P. W., Jenkins S. // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2015. Т. 1053. С. 112-122.  
 [2] AMS, SCM, *Theoretical Chemistry*, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>  
 [3] Otero-de-la-Roza A. et al. // *Computer Physics Communications*. 2009. Т. 180. №. 1. С. 157-166.

## Связь эффективности генерации $\bullet\text{OH}$ с эффективностью фотолиза природных комплексов $\text{Fe}^{3+}$

**Беликов Юрий Алексеевич<sup>1, 2</sup>**

*Тютерева Юлия Евгеньевна<sup>1, 2</sup>, Снытникова Ольга Александровна<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

<sup>2</sup>Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН

<sup>3</sup>Институт «Международный томографический центр» СО РАН

Поздняков Иван Павлович<sup>1, 2</sup>, к.х.н.

[y.belikov@g.nsu.ru](mailto:y.belikov@g.nsu.ru)

Комплексы  $\text{Fe}^{3+}$  с природными карбоновыми кислотами находят широкое применение в качестве фотоактивных соединений в экологической химии. Такие системы являются перспективными для использования в процессах глубоко окисления приоритетных загрязнителей водной среды благодаря высокой эффективности генерации активных форм кислорода (АФК), в основном гидроксильного ( $\bullet\text{OH}$ ) радикала. Генерация  $\bullet\text{OH}$  основана на известном каталитическом процессе разложения перекиси водорода в присутствии ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . В системах железо – природная кислота генерация как перекиси, так и ионов  $\text{Fe}^{2+}$  происходит в ходе фотолиза начального карбоксилатного комплекса.

Большое разнообразие природных карбоновых кислот, выступающих в качестве лигандов, делает необходимым сравнение окислительного потенциала комплексов для нахождения оптимальных вариантов их применения. Надежными сравнительными параметрами могут выступать квантовые выходы фотолиза комплекса и генерации гидроксильного радикала, позволяющие оценивать эффективность как самого процесса фотолиза, так и эффективность генерации окислительных агентов.

В нашей работе мы предлагаем простой подход к измерению квантовых выходов генерации  $\bullet\text{OH}$  при фотолизе комплексов  $\text{Fe}^{3+}$  с природными карбоновыми кислотами, основанный на использовании гидросокомплекса железа  $\text{FeOH}^{2+}$  в качестве калибровочной системы с известным квантовым выходом  $\bullet\text{OH}$  и бензола в качестве селективной ловушки на гидроксильный радикал. Отдельное внимание было уделено термическим процессам, происходящим в ходе облучения и после его прекращения, приводящим к значительному увеличению квантового выхода гидроксильного радикала и необходимости коррекции величин квантовых выходов фотолиза самих комплексов.

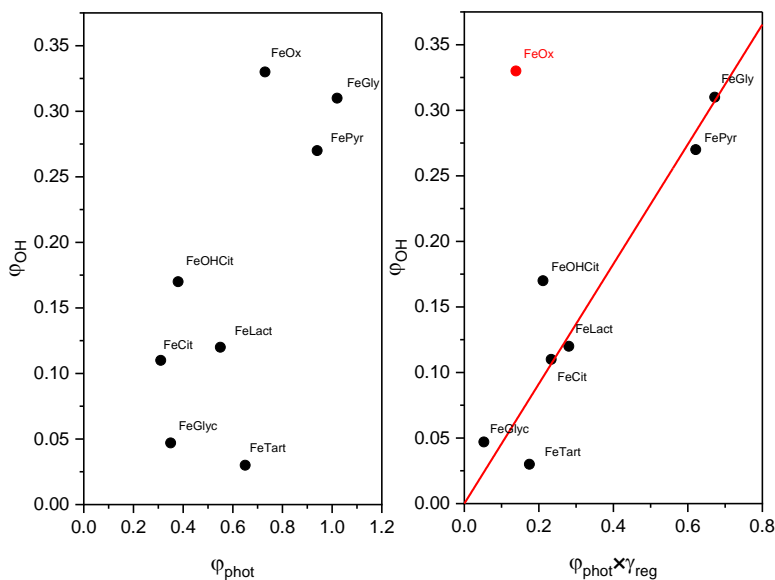
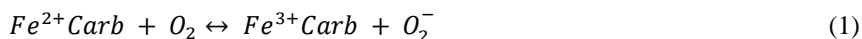


рис.1. Зависимость квантовых выходов образования  $\bullet\text{OH}$  комплексов  $\text{Fe}^{3+}$  состава 1:1 от: а) квантовых выходов фотолиза; б) «эффективных» квантовых выходов фотолиза, а также линейная аппроксимация зависимости (красная прямая)

Итогом работы являются впервые корректно измеренные с учетом темновых процессов квантовые выходы фотолиза и генерации  $\bullet\text{OH}$  для широкого спектра комплексов  $\text{Fe}^{3+}$  с природными карбоновыми кислотами. Наилучшую генерацию  $\bullet\text{OH}$  радикала показали системы с близкими по строению лигандами – оксалат, пируват и глиоксалат. Показано, что кроме абсолютных значений квантовых выходов фотолиза, для процесса важным фактором является ОВ-равновесие между формами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  (1):



Перейдя к «эффективным» квантовым выходам фотолиза, учитывающих процент регенерации  $Fe^{3+}$ , приводящий к образованию АФК, зависимость квантовых выходов генерации  $\bullet OH$  от квантовых выходов фотолиза комплексов удается линеаризовать (рис. 1). Полученные результаты представляют огромный интерес для экологической фотохимии, так как позволяют быстро и достоверно оценивать эффективность генерации гидроксильного радикала лишь по параметрам фотолиза самого комплекса. Однако, следует учитывать не только эффективность генерации радикала, но и стабильность комплексов в используемых системах и «сложность» самого лиганда. Так, из выделенных эффективных комплексов – оксалатный, пируватный и глиоксолатный - только оксалатная система может быть рекомендована к использованию в связи с большей устойчивостью соответствующих комплексов в широком диапазоне рН и наименьшей константой скорости оксалатаного лиганда непосредственно с  $\bullet OH$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00097).

## Квантово-химическое исследование структуры и ароматичности циклоуглеродов ( $C_n$ , $n=11-29$ )

*Валиулина Ленара Ильмировна*

*Томский государственный университет*

*Валиев Рашид Ринатович*

*[valiulina-lenara@mail.ru](mailto:valiulina-lenara@mail.ru)*

Углерод является уникальным химическим элементом, обладающим наибольшим количеством аллотропных модификаций, которые различаются химической структурой, что отражается на их особых физико-химических свойствах. В 2019 году экспериментально было продемонстрировано существование новой аллотропной модификации углерода – циклоуглерод ( $C_{18}$ ) [1]. За успешным синтезом  $C_{18}$  последовали многочисленные исследования свойств и структуры других форм циклоуглеродов [2].

В данной работе проводилось квантово-химическое исследование структуры и ароматичности циклоуглеродов ( $C_n$ ,  $n=11-29$ ), состоящих из нечетного числа атомов углерода. Расчеты молекулярной структуры в нижнем синглетном и триплетном состояниях были получены с помощью *ab initio* метода на уровне CASSCF/6-31G(d,p) с активным пространством (14,12). Ароматичность циклоуглеродов исследовалась на основе вычисления магнитно-индуцированных токов с помощью метода GIMIC.

В ходе работы было установлено, что циклоуглероды с нечетным числом атомов имеют локализованную карбеновую структуру с синглетным основным состоянием. Структуры  $C_{21}$ ,  $C_{25}$  и  $C_{29}$  имеют квазивыврожденное синглет-триплетное основное состояние. Полученные равновесные структуры циклоуглеродов характеризуются острым углом на карбеновом атоме ( $\theta$ ) (рис. 1). Неподделенная электронная пара располагается на  $p_{in}$  орбитали карбенового атома и не участвует в сопряжении, образованном  $\pi_{out}$  электронами. В результате этого электронная делокализация в молекулярном кольце включает четное число электронов как в  $\pi_{in}$ , так и в  $\pi_{out}$ -сопряженных системах. Количество электронов в  $\pi_{out}$ -сопряженной системе циклоуглеродов определяет их характер ароматичности. Циклоуглероды с  $n=4k+1$  являются антиароматичными, в то время как структуры с  $n=4k+3$  ароматичные. При больших значениях  $k$  циклоуглероды с нечетным числом атомов, также как и структуры с четным числом атомов являются неароматическим [3].

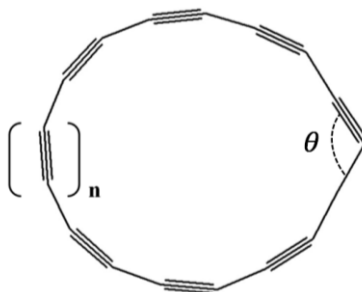


рис.1. Молекулярная структура циклоуглеродов ( $C_n$ ,  $n=11-29$ ) с нечетным числом атомов

Список публикаций:

- [1] Kaiser K., Scriven L. M., Schulz F., et al. An *sp*-Hybridized Molecular Carbon Allotrope, Cyclo[18]Carbon // *Science*. 2019. Vol. 365. P. 1299.
- [2] Baryshnikov G. V, Valiev R. R., Valiulina L. I., et al. Odd-Number Cyclo[ *n*]Carbons Sustaining Alternating Aromaticity // *J Phys Chem A*. 2022. Vol. 126. P. 2445.
- [3] Baryshnikov G. V, Valiev R. R., Nasibullin R. T., et al. Aromaticity of Even-Number Cyclo[*n*]carbons ( $n = 6-100$ ) // *J Phys Chem A*. 2020. Vol. 124. P. 10849.



# Интерпретация результатов экспериментов по термомиграции жидких включений в кристалле КВг

*Вергасова София Артуровна*  
Южный федеральный университет  
Гармашов Сергей Иванович, к.ф.-м.н.  
[svergasova@sfedu.ru](mailto:svergasova@sfedu.ru)

Термомиграция (процесс движения жидких включений внутри твердого тела под действием градиента температуры) представляет интерес как метод локального легирования полупроводниковых материалов и создания на этой основе различных полупроводниковых приборов.

Основными параметрами этого процесса являются скорость включения и их форма во время миграции, которые в свою очередь зависят от межфазной кинетики и анизотропии удельной межфазной энергии. Для того чтобы можно было управлять миграцией включений, их скоростью и формой, важно правильно понимать, каковы механизмы межфазных процессов, каковы значения тех коэффициентов, которыми они характеризуются, какова удельная межфазная энергия и степень ее анизотропии.

Для ответа на эти вопросы, очевидно, требуется иметь, с одной стороны, экспериментальные данные о миграции включений, об их форме и скорости, а с другой стороны, адекватные модельные представления об этом процессе, на основе которых могут корректно интерпретироваться результаты экспериментов.

Цель данного исследования заключалась в интерпретации экспериментальных данных о миграции искусственно созданных включений водного раствора КВг в кристалле КВг [1] на основе опубликованной модели скорости и формы сечения мигрирующего включения [2].

Выбор системы КВг-Н<sub>2</sub>О для исследования обусловлен несколькими причинами. Во-первых, эти кристаллы прозрачны в области видимого света, что позволяет наблюдать включение в режиме реального времени с помощью, например цифрового микроскопа с параллельной записью видеoinформации на компьютер. Во-вторых, при формировании включений внутри этого кристалла их образуется достаточно большое количество разного объема, что позволяет при проведении эксперимента наблюдать различие их скоростей и форм в практически идентичных условиях для них всех. В-третьих, эксперимент по термомиграции жидких включений КВг-Н<sub>2</sub>О не требует высоких температур и вакуумирования нагревательной системы (как в случае полупроводниковых кристаллов) и проводится при температурах, близких к комнатным.

Результаты экспериментального исследования для системы КВг-Н<sub>2</sub>О были представлены в работе [1]. Однако, для более детального изучения возникла необходимость в систематизации этих экспериментальных данных и в их интерпретации на основе модели миграции четырехгранных (в сечении) включений [2].

Из модели [2] следует, что характер зависимости скорости включений ( $V$ ) от градиента температуры ( $G$ ) различен для случая зародышевого и дислокационного механизмов, что можно использовать при выявлении действующего механизма по экспериментальным данным. Анализ измеренных в работе [1] (*рис.1а*) зависимостей  $V(G)$  в большей степени указывает на зародышевый механизм межфазных процессов, однако, этот вывод требует дополнительных исследований и уточнения, поскольку не исключен вариант дислокационного механизма с начальным кинетическим барьером.

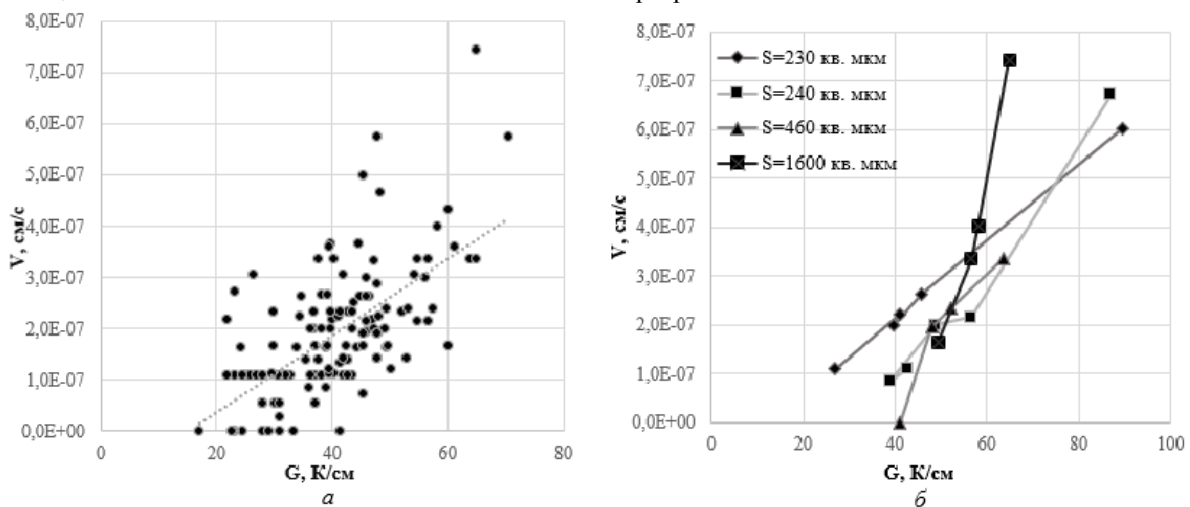


рис.1. Зависимость  $V(G)$ , построенная по результатам работы [1] (а), их систематизация с учетом объема (площади сечения  $S$ ) включений (б)

Систематизация экспериментальных данных на *рис.1а* по площадям (S) сечения включений, представленная на *рис.1б*, выявила следующую закономерность: для включений малого объема характерен относительно малый наклон зависимости V(G) и малый ее сдвиг относительно начала координат. В докладе будут представлены возможные объяснения обнаруженной закономерности.

Список публикаций:

[1] Иришин А.Г. // В сб. материалов ВНКФ-26, 2022, с. 69.

[2] Гармашов С.И. Модель термомиграции жидких цилиндрических включений в кристалле и ее применение: монография: Ростов-на-Дону; Таганрог: Изд-во Южного федерального университета, 2022. 101 с.

## **Исследование электронного и атомного строения полтитанатов калия, модифицированных в водных растворах солей переходных металлов**

**Грапенко Ольга Юрьевна**

*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики*

*Власенко Валерий Григорьевич, д.ф.-м.н.*

*[grapenko@sfedu.ru](mailto:grapenko@sfedu.ru)*

Полтитанаты калия (ПТК) представляют собой группу соединений, имеющих слоистую структуру типа голландита, сформированную спаренными титан-кислородными октаэдрами. Синтезированные по методике [1] твердые растворы ПТК, модифицированные в водных растворах солей переходных металлов, имеют состав  $K_xM_yTi_{(8-y)}O_{16}$  и обладают уникальными функциональными свойствами: колоссальной диэлектрической проницаемостью и высокими фотокаталитическими характеристиками, что определяет актуальность исследования их электронного и атомного строения. В настоящей работе были исследованы образцы ПТК, полученные после термически обработанный порошка  $TiO_2$  в гидроксидно-солевом расплаве  $KNO_3/KOH$ : полтитанат калия  $TiO_2 \cdot 4.1K_2O$  (ПТК исх.), свойства которого подробно описаны в статье [1], и модифицированные ПТК с внедренными ионами хрома –  $K_{1.6}Cr_{1.2}Ti_{7.2}O_{16}$  (ПТК-Cr), марганца –  $K_{1.43}Mn_{1.6}Al_{0.4}Ti_6O_{16}$  (ПТК-Mn), кобальта –  $K_{1.2}Co_{0.6}Ti_{7.4}O_{16}$  (ПТК-Co), железа –  $K_{1.46}Fe_{0.8}Ti_{7.74}O_{16}$  (ПТК-Fe) и меди –  $K_{1.53}Cu_{0.76}Ti_{7.24}O_{16}$  (ПТК-Cu). Химический состав полученных ПТК уточнен по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Морфология и кристаллическое строение исследованных ПТК были изучены методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифракции порошка. Показано, что исходный ПТК и ПТК, модифицированные переходными металлами, представляют собой рентгеноаморфные конгломераты микроразмерных и наноразмерных чешуйчатых частиц. Отсутствие рефлексов на дифрактограммах ПТК исходного и модифицированных ПТК указывает на то, что области когерентного рассеяния рентгеновского излучения в этих образцах очень малы (несколько нанометров).

Изменения валентного состояния Ti, Cr, Mn, Co, Fe и Cu были изучены методами РФЭС и анализа XANES Cr/Mn/Co/Fe/Cu К-краев рентгеновских спектров поглощения. Методом РФЭС определено наличие различных степеней окисления титана  $Ti^{4+}$  и  $Ti^{3+}$  в ПТК, соотношение которых значительно меняется в исходном и интеркалированных образцах. Соотношение количества  $Ti^{4+}$  и  $Ti^{3+}$  в ПТК, полученное из разложения РФЭС  $Ti2p$  линий приведены в таблице:

Образец	$Ti^{4+} \pm 0.5, \text{ at.}\%$	$Ti^{3+} \pm 0.5, \text{ at.}\%$
ПТК исх.	96.1	3.9
ПТК-Cr	72.00	28.00
ПТК-Mn	90.60	9.4
ПТК-Co	100.00	-
ПТК-Fe	78.20	21.8
ПТК-Cu	74.26	25.74

Как видно из данных таблицы, для ПТК-Cr, ПТК-Fe, ПТК-Cu количество  $Ti^{3+}$  увеличилось более чем в 5 раз, в ПТК-Mn, количество так же возросло почти в 3 раза, и в образце ПТК-Co наблюдается полное отсутствие  $Ti^{3+}$  по сравнению с исходным ПТК.

Определены валентные состояния ионов переходных металлов в ПТК, полученные из анализа XANES К-края соответствующих металлов: 1) Ионы хрома в ПТК- Cr находятся как в состоянии  $Cr^{3+}$  так и в  $Cr^{4+}$ , промежуточное положение между  $Cr_2O_3$  и  $CrO_2$ ; 2) Ионы марганца в ПТК- Mn находятся как в состоянии  $Mn^{3+}$ , так и в  $Mn^{4+}$ , промежуточное состояние между  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$ ; 3) Ионы кобальта в ПТК-Co находятся только в состоянии  $Co^{2+}$ ; 4) Ионы железа в ПТК-Fe находятся преимущественно в  $Fe^{3+}$  состоянии 90% и в  $Fe^{2+} \sim 10\%$ , что близко к  $Fe_2O_3$ ; 5) Ионы меди в ПТК-Cu находятся преимущественно в  $Cu^{2+}$  состоянии ~95%.

На основании анализа результатов проведенных экспериментальных исследований предложен механизм структурных превращений в исследованных системах твердых растворов ПТК, модифицированных в водных растворах солей переходных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности, проект №FENW-2023-0014).

Список публикаций:

[1] Gorokhovskiy A., Morozova N., Yurkov G., et al. // *Molecules*, 2023. V.28(13), P.4945

<https://doi.org/10.3390/molecules28134945>

## Стабильность разнолигандных ацетилацетонатных комплексов: квантово-химическое исследование

*Евсеев Георгий Сергеевич*

*Новосибирский государственный университет, Институт неорганической химии СО РАН*

*Крючкова Наталья Анатольевна*

*[georgosha@gmail.com](mailto:georgosha@gmail.com)*

$\beta$ -Дикетонатные комплексы – популярный класс прекурсоров в процессах химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) для получения пленочных покрытий различного состава, в том числе, металлических, оксидных и смешанно-оксидных [1]. Процессы MOCVD требуют контролируемую и воспроизводимую скорость газофазного массопереноса, что также предполагает термическую стабильность в газовой фазе. Зачастую  $\beta$ -дикетонатные комплексы существуют в виде олигомеров, что осложняет контроль состава газовой фазы. Одним из решений этой проблемы является разнолигандное комплексообразование: введение дополнительного лиганда, например, диамина. Другое преимущество данного подхода – возможность подбора свойств варьированием двух наборов лигандов. Однако существует проблема неустойчивости данных комплексов к отщеплению дополнительного лиганда. Существует ряд работ (например, [2]), посвященных проблеме устойчивости разнолигандных комплексов в зависимости от типа  $\beta$ -дикетонатного или дополнительного лиганда, но не хватает исследований стабильности этого класса соединений в зависимости от центрального атома. Таким образом, в данном исследовании рассматривается ряд комплексов 3d-металлов первого переходного ряда (Co, Ni, Cu, Zn), а также магния с ацетилацетонатным лигандом как самым доступным  $\beta$ -дикетонатным лигандом.

Известно, что комплекс  $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{acac})_2]$  ( $\text{tmeda} = \text{N,N,N',N'}$ -тетраметилэтилендиамин,  $\text{acac} =$  ацетилацетонат) претерпевает разложение на воздухе с отщеплением лиганда  $\text{tmeda}$  [3], тогда как комплекс  $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{acac})_2]$  в литературе не описан. С целью выяснения причин нестабильности этих комплексов осуществлено сравнение с относительно стабильными комплексами  $[\text{M}(\text{tmeda})(\text{acac})_2]$ ,  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ . Для этого проведено квантово-химическое исследование по теории функционала плотности (B3LYP), в ходе которого проанализированы геометрия молекул в кристаллической и газовой фазах, молекулярные орбитали, карты электростатических потенциалов, распределение электронной плотности по теории Atoms in Molecules (AIM) и слабые нековалентные взаимодействия (анализ NCI). Рассчитаны термодинамические параметры реакции отщепления электронейтрального лиганда  $\text{tmeda}$  с базисными наборами M6-31G(TM)+ и def2-TZVP. Рассчитаны и сопоставлены с экспериментальными ИК-спектры для ряда комплексов (рис. 1).

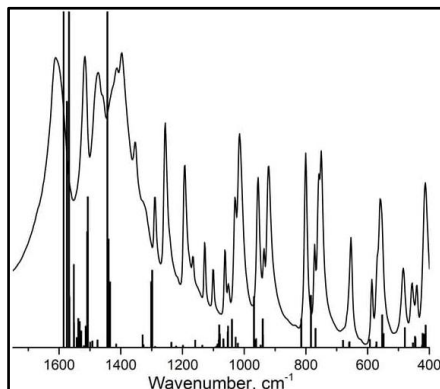


рис.1. Сопоставление экспериментального (линия) и теоретического (столбцы) спектров ИК  $[\text{Ni}(\text{tmeda})(\text{acac})_2]$

Анализ топологии электронной плотности по теории АИМ показал, что для связевых точек Mg-O и Mg-N характерна пониженная электронная плотность и меньшее значение лапласиана электронной плотности, что позволяет предположить пониженную стабильность комплекса  $[Mg(tmeda)(acac)_2]$ .

Из молекулярных графов  $[M(tmeda)(acac)_2]$  видно, что молекулы всех соединений имеют по 6 внутримолекулярных водородных связей  $CH_{3tmeda} \dots O$ , с дополнительной связью  $C_{\gamma}H_{acac} \dots O$  для  $M = Mg, Zn$ . Тем не менее, водородные связи комплекса  $M = Mg$  слабее, чем у остальных комплексов, что также указывает на меньшую стабильность этого соединения.

Комплекс магния продемонстрировал уникальную картину чередующихся притягивающих и отталкивающих слабых нековалентных взаимодействий между  $\beta$ -дикетонатным остовом и лигандом, отличающуюся от других комплексов.

Термохимическое моделирование реакции отщепления лиганда tmeda с учетом температурного и энтропийного факторов демонстрирует нестабильность соединений  $[M(tmeda)(acac)_2]$ ,  $M = Mg, Cu$ .

Список публикаций:

- [1] Stienen C. et al. Fluorinated  $\beta$ -diketonate complexes  $M(tfac)_2(TMEDA)$  ( $M = Fe, Ni, Cu, Zn$ ) as precursors for the MOCVD growth of metal and metal oxide thin films //RSC advances. – 2022. – Т. 12. – №. 35. – С. 22974-22983.  
[2] Vikulova E. S. et al. Thermal properties of mixed-ligand magnesium complexes with beta-diketonates and diamimes as potential MOCVD precursors //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – Т. 118. – С. 849-856.  
[3] Halz J. H., Heiser C., Merzweiler K. Bis(acetylacetonato- $\kappa^2O, O'$ )( $N, N, N', N'$ -tetramethylethylenediamine- $\kappa^2N, N'$ ) magnesium (II) //IUCrData. – 2022. – Т. 7. – №. 11. – С. x221035.

## Изучение фотохимии бипиридилного комплекса рутения(II), перспективного для применения в фотохимиотерапии

**Кокоренко Андрей Андреевич**

Новосибирский государственный университет

Глебов Евгений Михайлович

[kaa090901@gmail.com](mailto:kaa090901@gmail.com)

Последние десятилетия комплексные соединения активно применяются в области фотокатализа и фотохимиотерапии, в частности соединения платиновых металлов. Один из комплексов рутения, трис-(2,2-дипиридил)рутений(II), является, пожалуй, одним из наиболее изученных в отношении фотохимии комплексов [1]. Исследуемое соединение, похожее на трис-бипиридилный комплекс, -  $[Ru(bpy)_2(NH_3)_2]^{2+}$  - является перспективным для применения в терапии опухолей, поскольку в отличие от координационных соединений платины(II) они проявляют высокую цитотоксичность только при активации светом, эффективно связываясь с ДНК даже при малых концентрациях [2]. Это может значительно повысить терапевтический индекс противораковых препаратов и пролекарств при использовании данного комплекса.

В ходе работы был установлен механизм фотохимического замещения в координационной сфере бипиридилного комплекса рутения(II). Методом стационарного фотолиза установлен конечный продукт фотохимического превращения - комплекс  $[Ru(bpy)_2(H_2O)(OH)]^+$ . Методом лазерного импульсного фотолиза определено, что замещение является последовательным - замена аммиачных лигандов на молекулы воды параллельно с кислотно-основным равновесием во внутренней сфере продукта с образованием  $[Ru(bpy)_2(H_2O)_2]^{2+}$ . Благодаря методу сверхбыстрой кинетической (фемтосекундной) спектроскопии определено протекание предшествующего акватации фотофизического процесса - колебательное охлаждение в термически равновесном триплетно-возбужденном состоянии комплекса ( $^3PЗМЛ$ ) после его образования.

Список публикаций:

- [1] Juris A., Balzani V., Barigelletti F., Campagna S., Belser P., von Zelewsky A. // Coord. Chem. Rev. 1988. Vol. 84. P. 85–277.  
[2] Pauly M., Kayser I., Schmitz M., Dicato M., Guerso A. D., Kolber I., Moucheron C., Mesmaeker A. K.-D. // Chem. Comm. 2002. Vol. 10. P. 1086–1087.

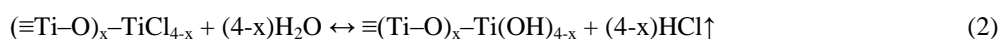
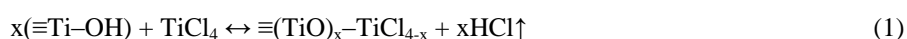
## Физико-химические основы и примеры практического применения технологии молекулярного наплавления

Лебедев Михаил Сергеевич

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

[lebedev@niic.nsc.ru](mailto:lebedev@niic.nsc.ru)

На протяжении многих лет технологии химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) с непрерывной подачей реагентов позволяли успешно решать задачи получения тонкопленочных покрытий самого различного состава, толщины и функционального назначения. Но задача воспроизводимого получения тонких и сверхтонких покрытий высокой степени конформности с прецизионным контролем их толщины и химического состава с определенного момента потребовала развития новых представлений о твердом веществе и химии его поверхности. Метод молекулярного наплавления (МН) [1,2], который был предложен в начале 60-х годов группой сотрудников Ленинградского технологического института им. Ленсовета (В.И. Алесковский, С.И. Кольцов и др.), и который в зарубежной литературе стало принято называть «метод атомно-слоевого осаждения» (atomic layer deposition, ALD) стал технологией мирового значения [3]. Сутью нового метода явилась реализация на поверхности твердого тела химических реакций между подводимыми газообразными реагентами и функциональными группами подложки в условиях максимального удаления от равновесия. В частности, получение пленок диоксида титана, которое в ходе ХОГФ-процесса может быть представлено в брутто-виде как реакция гидролиза тетрахлорида титана  $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{HCl}\uparrow$ , при МН реализуется как серия циклически чередующихся, разделенных во времени, самоограничивающихся поверхностных реакций:



где  $\equiv$  - это подложка.

Каждая реакция (1) и (2) называется полуциклом, а вместе они составляют полный реакционный цикл МН. Рассмотренные реакции являются примером. Кроме галогенидов, могут быть использованы и другие летучие соединения, в первую очередь металлоорганические. В качестве со-реагента для получения оксидных пленок могут использоваться другие источники кислорода ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}^*$ -плазма,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и др.). Для получения пленок нитридов используют аммиак, для сульфидов – сероводород и т.д. Повторение реакций заданное число раз приводит к формированию химически связанного с подложкой слоя высокой степени равномерности и конформности, с отсутствием пустот и относительно малым количеством дефектов. Контроль толщины происходит на молекулярном уровне, т.к. каждый реакционный цикл добавляет строго определенное количество материала на поверхность, называемое постоянной роста. Эта величина составляет, как правило, меньше одного монослоя.

Возможности метода МН и его преимущества по сравнению с другими методами привели с начала XXI в. к большому количеству научно-практических работ, связанных с поиском новых летучих реагентов, способов их синтеза и очистки, разработкой новых процессов и оборудования для их проведения и мониторинга. Исследуются механизмы поверхностных реакций, свойства получаемых покрытий и характеристики сложных наноструктур, изготавливаемых на их основе. Круг тонкопленочных материалов, полученных методом МН, постоянно расширяется. Разрабатываются маршруты, обеспечивающие получение многокомпонентных материалов. Посредством МН был реализован целый ряд практически важных задач микроэлектроники: подзатворный “high-k”-диэлектрик, устройства динамической памяти с произвольным доступом, flash-, резистивная и сегнетоэлектрическая память. Получение тонких и сверхтонких конформных покрытий актуально в задачах микросистемной техники, солнечной энергетики, оптики, катализа, медицины, фармацевтики и др. В данном докладе проводится разбор примеров из литературы и практики автора.

Работа выполняется при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проекты № 121031700314-5

Список публикаций:

[1] Кольцов С.И. // ЖПХ. 1969. Т. 42. № 5. С. 1023-1028

[2] Малыгин А.А. // ЖПХ. 1996. Т. 69. № 10. С. 1585-1593

[3] Piirinen R. // J. Appl. Phys. 2005. V.97. 121301

## Изучение механизма фотодегradации загрязнителя природных вод метронидазола в водных растворах

**Новиков Михаил Владимирович**  
Новосибирский государственный университет,  
Институт химической кинетики и горения СО РАН  
Поздняков Иван Павлович  
[m.novikov@kinetics.nsc.ru](mailto:m.novikov@kinetics.nsc.ru)

Метронидазол (MNZ), входящий в группу антимикробных средств категории "препараты и средства для личной гигиены" (РПСР), применяется для терапии заболеваний человека и животных. В конце двадцатого века, в свете растущего интереса к экологическим исследованиям, MNZ, подобно многим другим фармацевтическим веществам, был обнаружен в сточных и природных водах. Подобно другим РПСР, метронидазол медленно деградирует, требуя новых эффективных методов очистки воды, включая фотохимические стратегии.

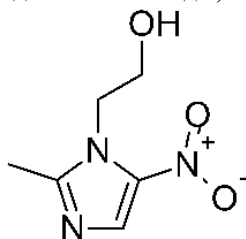


рис. 1. Структурная формула метронидазола.

В настоящей статье представлены последние исследования механизма фотолиза MNZ в водных растворах с pH = 7, осуществляемые при использовании света с длинами волн 254, 282, 308 и 365 нм. Эти данные позволяют оценить поведение данного загрязнителя в условиях современных систем УФ-дезинфекции и под воздействием солнечного света. С использованием методов высокоэффективной жидкостной хроматографии, оптической спектроскопии, квантово-химических расчетов, а также стационарного фотолиза и импульсного лазерного фотолиза были получены следующие результаты:

1. Исследована первичная стадия фотодегradации – фотодиссоциация. Выделены основные интермедиаты, формирующиеся при возбуждении MNZ, включая нитрит-анион и 1-(2-гидроксиэтил)-2-метил-1H-имидазол-5-ильный катион. Определены константы скорости соответствующих реакций.
2. Проведены расчеты квантовых выходов для различных длин волн облучения.

$\lambda_{\text{возб}}$ (нм)	254	282	308	365
Квантовый выход	$1.0 \times 10^{-2}$	$8.3 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$

3. Установлены конечные продукты, включая продукты перегруппировки нитро-фрагмента, окисления алкильного фрагмента, окисления ароматического кольца, гидроксирования и перегруппировки ароматического цикла. На основе этих данных предложен механизм фотодегradации MNZ.

Эти результаты представляют академический интерес в контексте разработки методов очистки воды от устойчивых экотоксикантов, включенных в категорию РПСР.

## Механизм образования синглетного кислорода при фотовозбуждении золотых наночастиц

**Сафин Роман Русланович**  
Новосибирский государственный университет  
Ершов Кирилл Сергеевич, к.ф.-м.н.  
Пыряева Александра Павловна, к.ф.-м.н.  
[safin.roman23@bk.ru](mailto:safin.roman23@bk.ru)

Золотые наночастицы (НЧ) являются одними из самых стабильных металлических НЧ среди прочих и, благодаря наличию у них полосы поглощения поверхностного плазмонного резонанса (ППР), обладают рядом примечательных свойств, что делает их привлекательными для использования в фотокатализе, фототермической терапии и многих других приложениях [1]. Относительно недавно обнаружили, что фотовозбуждение суспензий НЧ золота в полосе ППР может приводить к образованию активных форм кислорода, в частности, супероксид аниона  $O_2^-$  и синглетного кислорода  $^1O_2$  [2]. Поэтому НЧ золота

представляют интерес, как новый класс активных фотосенсибилизаторов с высоким коэффициентом экстинкции в видимой области, фотостабильностью и более низкой цитотоксичностью, чем у органических красителей [2]. Данные преимущества могут позволить развить методы фотодинамической и фототермической терапии [1, 2]. Однако в настоящее время доподлинно неизвестен механизм образования молекул  $^1\text{O}_2$  при фотовозбуждении золотых НЧ в полосе поглощения ППР, поэтому представляется актуальным изучение механизма данного фотопроцесса, что и является целью нашей работы.

В настоящей работе объектом исследования стала водная суспензия золотых НЧ, стабилизированная низко- и высокомолекулярным гиалуронатом натрия (0.1%), аскорбиновой кислотой (0.18%) и гидроксидом натрия (0.07%). В работе использовались: спектрофотометр и оптическая установка, состоявшая из Nd:YAG лазера, монохроматора, ИК-фотодетектора и осциллографа. Помимо этого, написана программа, позволяющая получать распределение размеров НЧ по изображениям, полученным с просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

В ходе работы сняты спектры поглощения водных суспензий золотых наночастиц при разных концентрациях. Зарегистрированы сигналы ИК-люминесценции в диапазоне 1200-1400 нм, возникающие при возбуждении суспензий импульсным лазерным излучением с длиной волны 532 нм, и спектр люминесценции в той же области (рис. 1). Исследовано влияние облучения и насыщения кислородом суспензии на спектр поглощения. Построена зависимость сигнала люминесценции от энергии возбуждающего излучения. Подготовлены образцы наночастиц для исследования методом ПЭМ. На основании полученных ПЭМ-изображений, построены гистограммы распределения наночастиц по размерам (рис. 2).

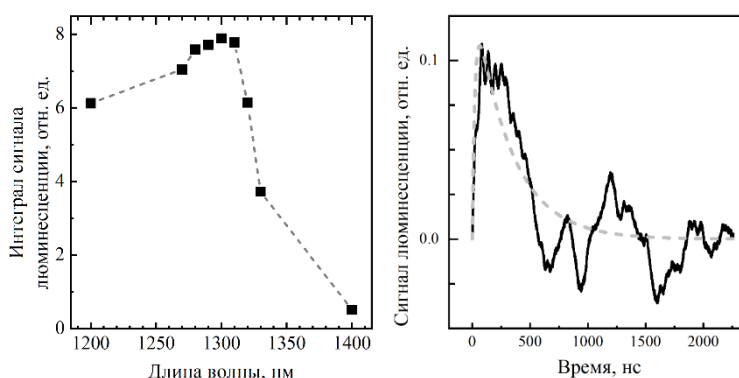


рис.1 Спектр (1а) и сигнал люминесценции (1б) на 1300 нм, зарегистрированные при фотовозбуждении водной суспензии золотых наночастиц на 532 нм (200 мг/л, 40 мДж, усредненные по 2048 импульсам). Пунктирная линия (1б) – аппроксимация сигнала, соответствующая кинетике тушения второго порядка.

На основании проделанной работы получены следующие результаты и сделаны выводы. При фотовозбуждении водной суспензии НЧ золота импульсным лазерным излучением в полосе поглощения ППР зарегистрирована короткоживущая ИК-люминесценция со спектральным максимумом около 1300 нм, отнесенная к люминесценции молекул  $^1\text{O}_2$ . Установлено, что образование молекул  $^1\text{O}_2$  обусловлено трехфотонным процессом, предположительно состоящим из однофотонного возбуждения кислорода до супероксид аниона и последующим двухфотонным отщеплением электрона от аниона в течение одного лазерного импульса. Также установлено, что барботирование суспензии чистым кислородом приводит к увеличению сигнала люминесценции. Кроме того, НЧ после процесса фотовозбуждения уменьшаются в размере.

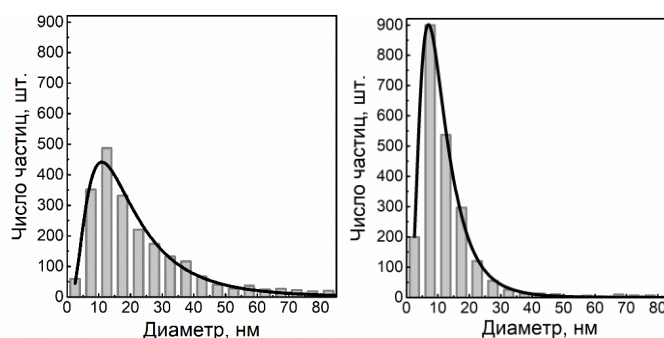


рис.2 Гистограммы распределения по размерам НЧ в исходной (2а) и облученной суспензиях (2б), сплошная линия на гистограмме – аппроксимация логнормальной функцией со средним геометрическим диаметром частиц  $d_0 = 17.6$  нм и стандартным геометрическим отклонением  $\sigma_g = 2$  для исходной суспензии и  $d_0 = 9.9$  нм и  $\sigma_g = 1.8$  для суспензии после облучения.

Список публикаций:

[1] Daniel M. C., Astruc D. *Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology* // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 1. P. 293-346.

[2] Pasparakis G. *Light-induced generation of singlet oxygen by naked gold nanoparticles and its implications to cancer cell phototherapy* // *Small.* 2013. V. 9. № 24. P. 4130-4134.

## Исследование механизмов фотоиндуцированных процессов для люминесцентных азагелиценов фуорохинолинового ряда

Таможникова Вероника Сергеевна

Новосибирский государственный университет

Глебов Евгений Михайлович, д.ф.-м.н.

[v.tamozhnikova@g.nsu.ru](mailto:v.tamozhnikova@g.nsu.ru)

Фенантрены и их гетероциклические аналоги относятся к числу важнейших азотсодержащих гетероциклических соединений благодаря хорошим оптическим свойствам, включая высокие квантовые выходы люминесценции и чувствительность к среде растворителя. Фотофизические свойства фенантридинового ядра поддаются тонкой настройке путем введения соответствующих заместителей в различные положения фенантридинового каркаса. В отличие от классических производных фенантридина их гетероциклические аналоги, в особенности производные фуорохинолина мало изучены. В работе описаны новые азагелицены фуорохинолинового ряда, синтезированные в группе В.З. Шириняна (ИОХ РАН) и изучены их фотофизические характеристики. Используются методы стационарного фотолиза, наносекундного лазерного импульсного фотолиза и времязрешенной люминесценции.

Были измерены спектральные и кинетические характеристики люминесценции и триплетного возбужденного состояния ряда азагелиценов (рис. 1), обладающих абсолютной фотохимической стабильностью в растворах (за исключением хлорсодержащих растворителей). Протонирование азагелиценов приводит к батохромному сдвигу полос поглощения и люминесценции (рис. 2). Соединение с максимальным батохромным сдвигом может быть рекомендовано для использования в качестве сенсора на кислоты, соединение с максимальным квантовым выходом люминесценции (~ 40% в ацетонитриле) представляется перспективным в качестве лазерной среды.

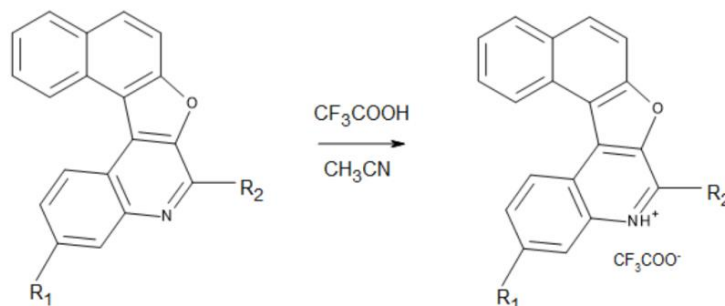


рис.1. Люминесцентные азагелицены.  $R_1 = Br, OMe$ .  $R_2 = MeOPh, Me, Ph, CF_3P$

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу растворов азагелиценов в ацетонитриле зарегистрировано образование триплетного состояния исходных молекул. Зарегистрированы спектры поглощения триплетов, измерены их характеристики (коэффициенты молярного поглощения и квантовые выходы образования). Измерены константы скорости реакций, приводящих к гибели триплетов (тушение растворенным кислородом и Т-Т аннигиляция).



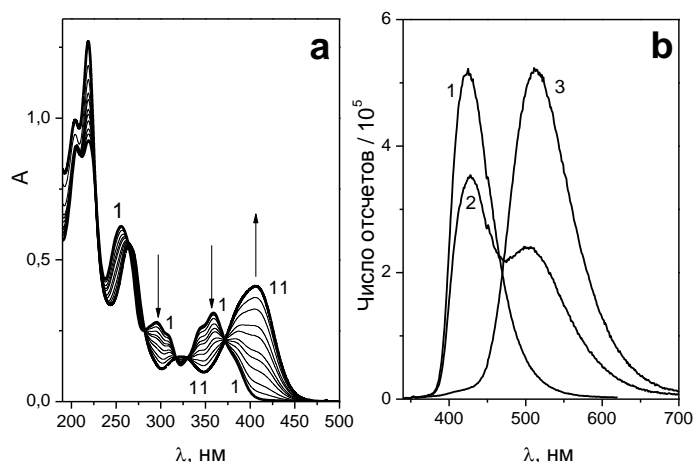
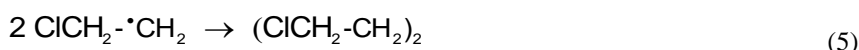
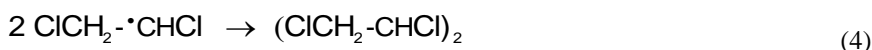
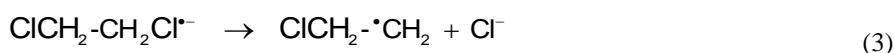


рис.2. Поглощение (а) и люминесценция (b) типичного азагелицена. (а) – изменение электронного спектра поглощения при последовательном добавлении CF<sub>3</sub>COOH в диапазоне 0 (кривая 1) ÷ 6.2×10<sup>-3</sup> М (кривая 11). (b) – спектры люминесценции при разных концентрациях кислоты 0, 4.95×10<sup>-4</sup> и 9.3×10<sup>-3</sup> М для кривых 1-3 соответственно).

В хлорсодержащих растворителях (хлороформ, 1,2-дихлорэтан) обнаружена фотохимическая реакция образования протонированной формы. Первичным фотопроцессом является перенос электрона с возбужденной молекулы азагелицена на растворитель. Предложен механизм фотолиза (реакции 1-5 для случая 1,2-дихлорэтана; HeI – азагелицен).



Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 23-13-00226).

Список публикаций:

[1] V. S. Tamozhnikova, V. V. Semionova, V. P. Grivin, E. M. Glebov, R. Yu. Balakhonov, I. S. Mekeda, V. Z. Shirinian // *High Energy Chemistry*. 2023. Vol. 57, Suppl. 3, p. S473.

## Влияние персульфата калия на минерализацию гербицида 2,4-DB под действием УФ облучения

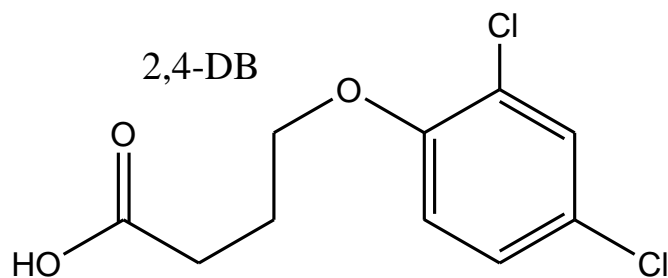
Тютерева Юлия Евгеньевна

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

Поздняков Иван Павлович

E-mail Y57z@mail.ru

2,4-DB (рис. 1) является аналогом популярного органического гербицида 2,4-D, который применяется в сельском хозяйстве для борьбы со многими однолетними и многолетними широколистными сорняками. Эти гербициды обладают химической стабильностью и устойчивостью к биodeградации, благодаря чему они относятся к наиболее распространенным загрязнителям поверхностных вод. Известно, что фотохимические реакции под действием солнечного света играют важную роль в процессах трансформации и деградации гербицидов в окружающей среде. Кроме того, УФ облучение используется для генерации активных окислительных радикалов, способных осуществлять очистку и обеззараживание сточных вод.



4-(2,4-dichlorophenoxy)butyric acid

рис.1. Структурная формула исследуемого вещества

В работе определена эффективность фотохимического разложения и минерализации 2,4-DB в отсутствие и присутствии персульфата калия (PS) методом стационарного (эксимерная лампа XeCl, 282 и 308 нм) фотолиза в сочетании с ВЭЖХ и анализом содержания органического углерода (ТОС). PS рассматривается в качестве перспективной фотоактивной добавки в водоочистке, так как при его возбуждении УФ светом происходит генерация окислительных  $SO_4^{\cdot-}$  радикалов.

Показано, что при облучении на 282 и 308 нм в отсутствие персульфата деградация целевого соединения низкая (примерно 51 и 21%), при этом минерализация образцов отсутствует. Добавление PS (1 мМ) приводит к полной деградации загрязнителя (29 мкМ) за два часа облучения при облучении как на 282 нм, так и на 308 нм. Однако, 100% минерализация достигается только при облучении на 282 нм, что связано со значительным падением как эффективности поглощения света, так и квантового выхода фотолиза PS. Результаты работы важны для понимания эффективности фотолиза и минерализации 2,4-DB и подобных ему гербицидов под действием УФ облучения в процессах водоочистки с применением фотоактивных добавок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00097).

### Исследование механизма фотолиза сукцинатного комплекса железа(III) в водном растворе

*Цай Иван Евгеньевич*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения СО РАН

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Поздняков Иван Павлович<sup>1</sup>, к.х.н.

[i.tsai@g.nsu.ru](mailto:i.tsai@g.nsu.ru)

Комплексы железа (III) с поликарбонowymi кислотами активно изучаются в качестве фотоактивных реагентов для генерации активных форм кислорода в процессах глубокого окисления загрязняющих органических веществ. Главные рабочие характеристики таких систем – устойчивость комплекса и квантовый выход фотолиза (который прямо влияет на выход активных форм кислорода). Кроме того, для фундаментальных и практических исследований важно подробное изучение механизмов реакций, происходящих в фотосистемах на основе карбоксилатных комплексов железа.

Целью данной работы является описание фотолиза комплекса железа с яблочной кислотой состава 1:2 ( $[Fe(suc)_2]$ ). Механизм фотолиза сукцинатного комплекса железа (III) на воздухе был предложен в работе [1] и является общепринятым на данный момент, однако различия в протекании фотолиза в инертной и кислородсодержащей атмосфере ранее не были описаны.

При проведении экспериментов по фотолизу данного комплекса в кислородсодержащей и инертной атмосфере было замечено нестандартное поведение: практически одинаковая скорость фоторазложения в начале облучения, затем следует резкое ускорение (~ в 3.7 раз) в атмосфере аргона и отсутствие каких-либо существенных изменений в скорости фотолиза на воздухе:

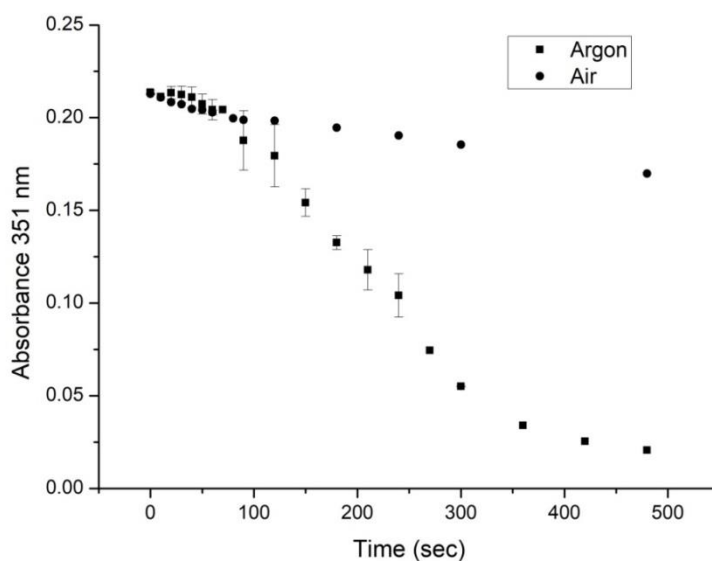


рис. 1. Сравнительный график фоторазложения комплекса  $[Fe(suc)_2]$  в растворах с нормальным содержанием кислорода и насыщенных аргоном.

Показано отсутствие протекания термических реакций в системе облученной в атмосфере аргона; также после фотолитиза в аргоне темновая регенерация при доступе воздуха практически не наблюдается, в то время как после фотолитиза на воздухе за то же время регенерирует почти треть фотовосстановившегося железа.

Результаты работы, полученные с применением стационарного фотолитиза, методов спектрофотометрии и хромато-масс-спектрометрии:

- Измерены и сравнены квантовые выходы фотолитиза комплекса  $[Fe(suc)_2]$  в атмосферах аргона и воздуха;
- На основании конечного состава продуктов предложен механизм фотолитиза в обоих случаях; механизм фотолитиза на воздухе сравнен с предложенным в литературе ранее.

Итогом работы является впервые описанный механизм фотолитиза сукцинатного комплекса Fe(III) в инертной атмосфере и сравнение его с механизмом фотолитиза на воздухе, что является важным для дальнейшего изучения фотохимии карбоксилатных комплексов железа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00097).

Список публикаций:

[1] Weller C. et al. Photolysis of Fe (III) carboxylate complexes: Fe (II) quantum yields and reaction mechanisms. //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2013. – V. 268. – P. 24-36.

## Зависимость реакционного радиуса диффузионно-контролируемой реакции захвата заряда на полимерную цепь от величины валентного угла

Четвериков Артём Олегович

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

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

Боровков Всеволод Игоревич

[a.chetverikov@gsu.ru](mailto:a.chetverikov@gsu.ru)

Широко используемым подходом к изучению ионизированных состояний молекул полимеров в растворах является метод импульсного радиолитиза [1]. В подобных исследованиях очень важным является вопрос о кинетике образования исследуемых состояний. Такая кинетика, в свою очередь, определяется тем, насколько быстро образованные в облученном растворителе первичные носители заряда, например, сольватированные электроны, захватываются на молекулы полимера. В рамках предшествующих теоретических исследований были получены приближенные соотношения для эффективного радиуса подобной

диффузионно-контролируемой реакции только для случаев, когда полимерная цепь представляется либо как линейная цепь, либо как гауссов клубок. В данной работе проводится обобщение на случай произвольного валентного угла между соседними сегментами полимерной цепи.

Полимер рассматривается как упорядоченный набор  $N$  сфер, на границах которых происходит контактная реакция. Соответствующее диффузионное уравнение решается в так называемом монополюсном приближении [2] и посредством преобразования Лапласа. Для константы скорости удаётся получить аналитическое выражение, и в рамках рассматриваемой модели удалось определить зависимость реакционного радиуса диффузионно-контролируемой реакции от величины валентного угла. В предельном случае, когда угол стремится к  $\pi/2$ , зависимость соответствует той, что известна для гауссова клубка. В пределе малого отклонения от линейной цепочки получена простая формула, определяющая поправку для реакционного радиуса. Все полученные результаты проверены с помощью стохастического моделирования и согласуются с ним. Посредством моделирования так же рассмотрено влияние молекулярно-массового распределения полимера на кинетику реакции.

Список публикаций:

[1] Sreearunothai P. et al. Length and time-dependent rates in diffusion-controlled reactions with conjugated polymers //The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Т. 113. – №. 12. – С. 2786-2795

[2] Traytak S. D. The diffusive interaction in diffusion-limited reactions: the time-dependent case //Chemical physics. – 1995. – Т. 193. – №. 3. – С. 351-366

## Строение и биологические свойства комплексов меди(II) на основе $\beta$ -аминовинилкетонов с $N$ -нафтил и $N$ -хинолил заместителями

*Ширяева Анастасия Андреевна*

*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики*

*Власенко Валерий Григорьевич, д.ф.-м.н.*

*[anastasia.shiryeva00@mail.ru](mailto:anastasia.shiryeva00@mail.ru)*

Азотсодержащие гетероциклы повсеместно встречаются в различных природных соединениях, фармацевтических препаратах, агрохимикатах, так как обладают, во многих случаях, ярко выраженной биологической активностью. В течение последних нескольких десятилетий эти соединения привлекли значительное внимание научного сообщества как со стороны разработки эффективных методов синтеза этих соединений, так и их практического применения. В настоящей работе приведены результаты исследования структуры и биологических свойств комплексов меди(II) на основе  $\beta$ -аминовинилкетонов с  $N$ -нафтил и  $N$ -хинолил заместителями. Кетоиминатные комплексы меди(II) **7-10** были получены в результате взаимодействия соответствующих  $\beta$ -аминовинилкетонов **3-6** и моногидрата ацетата меди в метаноле (схема).

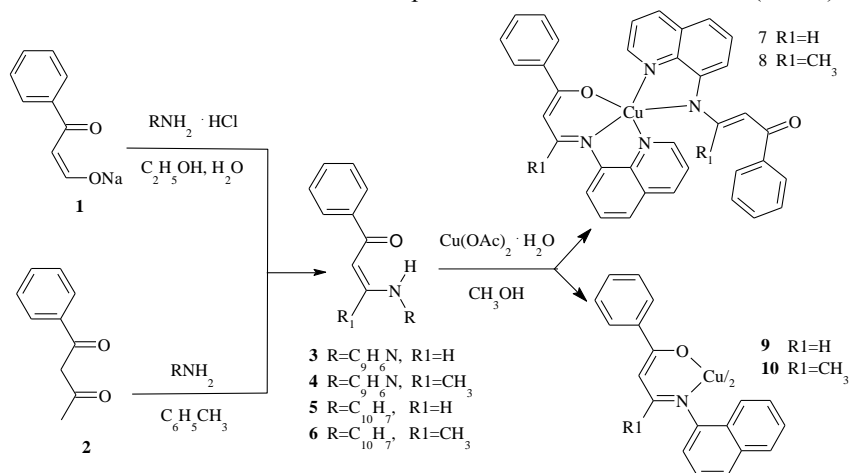


схема. Синтез комплексов меди(II) **7-10**.

Методами ИК, ЭПР, электронной спектроскопии поглощения, магнетохимии, рентгеновской спектроскопии поглощения, РСА и квантово-химических расчетов изучено строение, физико-химические свойства препаративно выделенных соединений **3-10**. Измеренные магнитные моменты этих соединений находятся в интервале 1.8-2.0 М.Б., что свидетельствует о моноядерном строении комплексов **7-10** и присутствии иона меди в состоянии  $d^9$ ,  $S = 1/2$ . На основе анализа XANES и EXAFS К-краев меди установлены параметры локального атомного строения комплексов меди(II) **7-10**. Найдено, что в случае комплексов меди(II)

**9, 10** с лигандами с N-нафтил заместителями реализуется искаженное плоско-квадратное окружение координационного центра, тогда как в случае хинолил-заместителей для комплексов **7,8** координационное число ближайшего окружения ионов меди увеличивается до 5, указывая на дополнительную координацию атома азота хинолина одного из лигандов. Подтверждение такого вывода о реализации пентакоординированного иона меди следует из данных рентгеновской дифракции комплекса **7** (рис.).

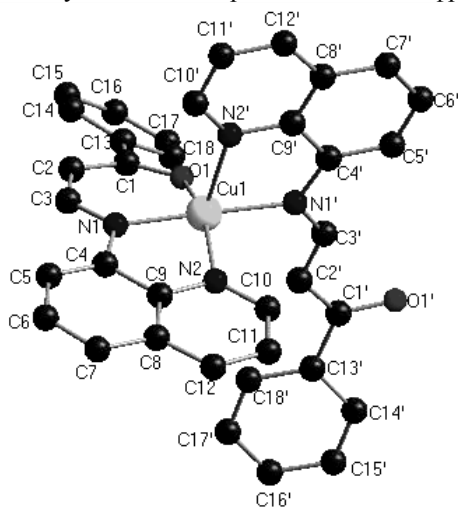


рис. Молекулярная структура комплекса **7**

Согласно результатам РСА в соединении **7** к иону меди координированы тридентатно и бидентатно два лиганда. Причем один из них связан с металлом атомами азота азометиновой связи, хинолинового фрагмента и кислорода, а вторая только атомами азота. В результате в молекуле **7** формируется сильно искаженный квадратно пирамидальный координационный полиэдр. Основание пирамиды образуют три атома азота (два азометиновой связи N(1), N(1'), один хинолинового заместителя N(2)) и атом кислорода O(1) одного из лигандов. В вершине пирамиды на расстоянии 2.216 Å находится атом азота N(2') хинолинового заместителя.

В электронных спектрах поглощения комплексов **7, 8** наблюдается одна широкая полоса около 400-451 нм и малоинтенсивное поглощение в интервале 680-770 нм, причем в случае соединения **8** первая из них смещена в коротковолновую область на ~50-70 нм. На основе расчетов TD-DFT приближении B3LYP/6-31G(d) установлено, что полоса при 400-451 нм связана с внутрелигандными переходами переноса заряда, также как и для β-аминовинилкетонов **3-6**. Малоинтенсивное поглощение при 680-770 нм отнесено к d-d переходам, что характерно для квадратно-пирамидальных комплексов. В спектрах **9, 10** присутствуют две полосы в районе 300-360 нм и широкое диффузное малоинтенсивное плечо около 600 нм. Полосы при 300-360 нм, были отнесены, как и в случае металлохелатов **7, 8**, к внутрелигандным переходам с переносом заряда.

Полученные аминокислотные производные β-дикетонов **3-6** и комплексы меди(II) **7-10** были исследовали на антибактериальную, фунгистатическую и протистоцидную активности. Обнаружено, что соединения **4** и **8** обладают значительной протистоцидной активностью в отношении инфузорий вида *Colpoda steinii*. Активность соединения **4** превышала в два раза активность препарата сравнения хлорохина и в 8 раз – толтразурила. Протистоцидные свойства **8** незначительно уступают активности хлорохина и в 2 раза превышает активность толтразурила. Результаты определения антибактериальной активности показали, что соединения **4, 9** и **10** оказывали некоторое ингибирующее действие в отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus*. Соединения **3, 4, 7, 8** подавляли рост грамотрицательных бактерий *Escherichia coli*. Фунгистатическая активность выявлена только у соединения **4** и составляла 22 % активности препарата сравнения фундазола. Из полученных результатов следует, что несмотря на близкое строение хинолинсодержащих β-аминовинилкетонов **3,4** и их комплексов **7,8** достаточно высокой протистоцидной активностью обладают только соединения, содержащие в молекулах метильный заместитель R1. Все N-нафтилзамещенные производные проявили слабую биологическую активность в проведенных исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности, проект №FENW-2023-0014).

