

Х Всероссийская конференция

**"Высокорреакционные интермедиаты
химических и биохимических
реакций"**

ChemInt2015

Программа и тезисы докладов

12-15 октября 2015 года
Московская область

Российский фонд фундаментальных исследований
Научный совет по химическому строению и реакционной способности РАН
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
НОЦ «Химия высоких энергий»
НОЦ «Химическая физика биохимических и биологических процессов»
Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН
Некоммерческое партнерство по научной, образовательной и инновационной
деятельности "Центр диагностики наноструктур и наноматериалов"

Х Всероссийская конференция

"ВЫСОКОРЕАКЦИОННЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ

ХИМИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ"

Программный комитет

академик	Егоров М.П. (Председатель)
профессор	Мельников М.Я. (Зам. председателя)
профессор	Шуб Б.Р. (Зам. председателя)
академик	Алдошин С.М.
академик	Алфимов М.В.
академик	Берлин А.А.
академик	Бучаченко А.Л.
профессор	Жидомиров Г.М.
академик	Коновалов А.И.
академик	Минкин В.И.
академик	Нефедов О.М.
академик	Синяшин О.Г.

Организационный комитет

профессор	Мельников М.Я. (Председатель)
к.х.н.	Лобанов А.В. (Ученый секретарь)
доц.	Чумакова Н.А. (Ученый секретарь)
к.х.н.	Верная О.И.
д.х.н.	Голубева Е.Н.
профессор	Кондаков С.Э.
профессор	Надточенко В.А.
д.х.н.	Тарханова И.Г.
профессор	Шуб Б.Р.

ПРОГРАММА

12.10.2015 понедельник

15-00	Открытие работы конференции. Егоров Михаил Петрович
15-10	Кобзев Геннадий Игоревич (<i>Оренбургский государственный университет</i>) УЧАСТИЕ КОМПЛЕКСОВ ИОНА ГИДРОКСОНИЯ С МОЛЕКУЛАМИ ГАЗОВ И ВОДЫ В АТМОСФЕРНЫХ ПРОЦЕССАХ
15-45	Устынчук Лейла Юрьевна (<i>Химический факультет МГУ</i>) КОМПЛЕКСЫ TI И ZR - КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКЕНОВ: СТРУКТУРА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ
16-20	Туровцев Владимир Владимирович (<i>Тверской государственный университет</i>) ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РАСЧЕТА СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ GEO
16-45	Зильберберг Игорь Леонидович (<i>Институт катализа им. Г.К.Борескова, Новосибирск</i>) РАДИКАЛОПОДОБНЫЕ ЦЕНТРЫ В ГИДРОКСОКОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА: ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ ВОДЫ И МЕТАНА ПО ДАННЫМ DFT РАСЧЕТОВ
17-10	Орлов Юрий Дмитриевич (<i>Тверской государственный университет</i>) ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВ
17-25	Котомкин Алексей Викторович (<i>Тверской государственный университет</i>) ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ 1,1-ДИФТОРПЕНТАНА
17-40	Пешкова Татьяна Владимировна (<i>Оренбургский государственный университет</i>) КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ АФК В ХОДЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ Fe, Cu, Ni, Zn С МОЛЕКУЛАМИ И КЛАСТЕРАМИ ВОДЫ H ₂ O
17-55	Пешков Сергей Алексеевич (<i>Оренбургский государственный университет</i>) ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИОАККУМУЛЯЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ БАКТЕРИЯМИ РОДА <i>Bacillus</i>
18-10	Щепин Антон Сергеевич (<i>Оренбургский государственный университет</i>) КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ВАЛИНА С МЕТАЛЛАМИ Zn, Cd

13.10.2015 вторник

10-30	Бабайлов Сергей Павлович (<i>Институт неорганической химии СО РАН</i>) КИНЕТИКА ОБРАТИМЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПО ДАННЫМ ЯМР: ВЫРОЖДЕННАЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ИНВЕРСИЯ 18-КРАУН-6 В КОМПЛЕКСАХ С БЕТА-ДИКЕТОНАТАМИ ЛАНТАНИДОВ
-------	---

10-55	Разумов Владимир Фёдорович (<i>Институт проблем химической физики РАН</i>) СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКЛАСТЕРОВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК
11-30	Чашихин Олег Валентинович (<i>Институт проблем химической физики РАН</i>) ОСОБЕННОСТИ МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ - КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ЛИГАНДА
11-45	Громов Сергей Пантелеймонович (<i>Центр фотохимии РАН</i>) ФОТОАКТИВНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАШИНЫ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
12-20	Васильев Владимир Петрович (<i>Институт проблем химической физики РАН</i>) ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОЦЕНОВ IV ГРУППЫ
12-35	Лукова Галина Викторовна (<i>Институт проблем химической физики РАН</i>) ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД
13-00	Гаглоева Диана Ивановна (<i>Северо-Осетинский государственный университет</i>) БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОКСАЗОЛОВ
13-15	Козлов Максим Игоревич (<i>Химический факультет МГУ</i>) НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИНАМИКИ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В МЕМБРАНЕ БАКТЕРИИ <i>Thermochromatium tepidum</i>
13-30	Голубева Елена Николаевна (<i>Химический факультет МГУ</i>) ИМПРЕГНАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ПАРАМАГНИТНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO ₂

14-00	Обед
-------	------

15-00	Акимов Александр Владимирович (<i>Институт проблем химической физики РАН</i>) ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЯЖЕЛОГО АТОМА НА МАГНИТНУЮ АНИЗОТРОПИЮ МОНОБРОМНОГО СЕПТЕТНОГО ТРИНИТРЕНА
15-15	Смирнов Вячеслав Александрович (<i>Институт проблем химической физики РАН</i>) ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА
15-40	Баскаков Сергей Алексеевич (<i>Институт проблем химической физики РАН</i>) КОМПОЗИТЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ОКСИДА ГРАФЕНА: ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЗАЦИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
15-55	Василец Виктор Николаевич (<i>Филиал Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН</i>) ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

16-10	Сыроешкин Михаил Александрович (<i>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского</i>) РЕАКЦИЯ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ГИДРОКСИД-АНИОНА ИЗ АНИОН-РАДИКАЛОВ АРИЛГИДРОКСИЛАМИНОВ
16-25	Овчинников Михаил Юрьевич (<i>УфИХ РАН</i>) МЕХАНИЗМ РАСПАДА ТРИОКСОЛАНА OZ03 ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(II)
16-40	Соляников Вячеслав Маркович (<i>Институт проблем химической физики РАН</i>) ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДОМ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ЭПОКСИД СТИРОЛА-АМИН-КИСЛОТА И ЭПОКСИД СТИРОЛА-ГИДРОХИНОН-КИСЛОТА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
17-05	Шульга Юрий Макарович (<i>Институт проблем химической физики РАН</i>) ПОЛУЧЕНИЕ ЧЕРНИЛ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И РАССЛОЕННОГО УЛЬТРАЗВУКОМ ГРАФИТА

14.10.2015 среда

10-30	Тихонов Александр Николаевич (<i>Физический факультет МГУ</i>) ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАСТОХИНОЛА С ЦИТОХРОМНЫМ КОМПЛЕКСОМ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОЙ ЦЕПИ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА
11-10	Хохлов Даниил Витальевич (<i>МГУ</i>) НОВАЯ МОДЕЛЬ ИНДУЦИРОВАННЫХ СВЕТОМ КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ LH2 БАКТЕРИЙ RBL. ACIDOPHILUS
11-25	Семёнов Алексей Юрьевич (<i>МГУ, НИИФХБ</i>) МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДОВ В ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТ-БЕЛКОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ФОТОСИСТЕМЫ 1
12-05	Барсуков Денис Валерьевич (<i>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского</i>) РОЛЬ АДсорбированной ВОДЫ В МЕХАНИЗМЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ CO НА TiO ₂
12-20	Кадирова Зухра Чингизовна (<i>Ташкентский химико-технологический институт</i>) ИНТЕРМЕДИАТЫ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ФОТО-ФЕНТОН РЕАКЦИИ
12-35	Надточенко Виктор Андреевич (<i>Химический факультет МГУ, Институт химической физики РАН, Институт проблем химической физики РАН</i>) СВЕРХБЫСТРЫЕ ФОТОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ: ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
13-15	Заккрытие конференции

КИНЕТИКА ОБРАТИМЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПО ДАННЫМ ЯМР: ВЫРОЖДЕННАЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ИНВЕРСИЯ 18-КРАУН-6 В КОМПЛЕКСАХ С БЕТА- ДИКЕТОНАТАМИ ЛАНТАНИДОВ

Бабайлов С.П.¹, Егоров Н.Б.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, babajlov@niic.nsc.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, egorov@tpu.ru

Методики ЯМР используются для изучения кинетики необратимых и обратимых фотопроцессов (ОФП). В частности ЯМР применим {благодаря методикам, основанным на анализе формы сигнала (АФС) и двойном резонансе} для изучения кинетики и механизмов ОФП в растворах в диапазоне эффективных констант скоростей фотопроцессов (в стационарных условиях) от 10^{-3} до 10^2 с⁻¹ [1]. В работе также обсуждается возможность модификации методик ЯМР для изучения ОФП в нестационарных условиях. Например, в результате применения методики АФС для ОФП, нами было обнаружено эффективное фотоиндуцированное уширение двух сигналов экзо и эндо ориентированных протонов 18-краун-6 (S) в катионах ионных пар $[\text{Ln}(\text{S})(\text{ПТА})_2]^+[\text{Ln}(\text{ПТА})_4]^-$ при кратком световом воздействии лазерного излучения ($\lambda = 488$ нм, где Ln = Pr, Nd, Eu) в органических растворителях. Наблюдаемое изменение формы сигнала ЯМР было проинтерпретировано как вырожденный ОФП, обусловленный фотоиндуцированной конформационной инверсией молекул S вследствие фото-возбуждения комплексов. В докладе обсуждаются механизмы реакции и интермедиаты. Помимо этого методом ЯМР в нестационарных условиях обнаружено фотоиндуцированное частичное разложение исходных комплексов после длительного светового воздействия (при времени воздействия более 1 часа). Полученные результаты и разрабатываемые методики могут помочь в понимании механизмов циклических фотохимических реакций (идущих с поглощением света) в живых системах (например, при восприятии световой информации и при фотодинамической терапии) и могут быть полезными для оценки доз радиационного воздействия и определения мест локализации воздействия рентгеновских лучей. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 14-03-00386-а РФФИ.

[1] Babailov S.P., Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., 2009, V.54, 3-4,183.

КОМПОЗИТЫ ОКСИДА ГРАФЕНА И ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ: ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЗАЦИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Баскаков С.А.¹, Баскакова Ю.В.¹, Володин А.А.¹, Арбузов А.А.¹,
Шульга Ю.М.^{1,2}*

¹Институт проблем химической физики РАН, Московская обл.,
Черноголовка, пр-т Ак. Семенова, 1 (sabaskakov@gmail.com)

²Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», 119049, Москва, Ленинский просп., 4

Выделены гуминовые кислоты (ГК) с содержанием углерода более 50 вес.% и отношением $sp^2/sp^3 = 3.2$ для атомов С. Карбонизация ГК в инертной атмосфере путем нагрева со скоростью 10°C/мин до 700°C сопровождается более чем 50% потерей массы. При нагреве на воздухе с такой же скоростью на ТГ-кривой наблюдаются 4 экзотермических пика (331, 409, 470 и 520°C). Полное сгорание ГК на воздухе происходит при 540 °C. Композит ГК с оксидом графена (50:50) при аналогичных условиях сгорает при 580 C, причем на ТГ кривой для композита наблюдаются только 1 экзотермический пик (529°C).

В газовую фазу при низкой температуре (до 150°C) выделяются в основном молекулы CO₂ и H₂O. При более высоких температурах начинает выделяться также CO и различные низкомолекулярные углеводороды. В результате отжига при 900°C в инертной атмосфере ГК образует агломераты с резко очерченными краями. Композит при подобной обработке образует только крупные агрегаты с размытыми краями, поскольку присутствие оксида графена в композите не позволяет композиту при карбонизации распадаться на мелкие агломераты. Карбонизация ГК приводит к появлению в материале графито-подобных структур, которые проявляются в КР спектре в виде хорошо выраженных D и G полос, характерных для графитовых материалов. Карбонизация ГК и композита по данным КР спектров также приводит к увеличению соотношения интегральных интенсивностей пиков I_D/I_G по сравнению с исходным материалом, что объясняется увеличением содержания аморфного С в композите за счет карбонизации органической части ГК.

Композиты ГК-ОГ были исследованы в качестве электродного материала (ЭМ) для суперконденсаторов. Показано, что ГК-ОГ имеют удельную емкость 100-115 Ф/г, что сравнимо с коммерческими ЭМ.

Работа выполнена при поддержке Программы РАН №1 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» (Подпрограмма «Наноматериалы»)

РОЛЬ АДсорбированной ВОДЫ В МЕХАНИЗМЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО НА TiO₂

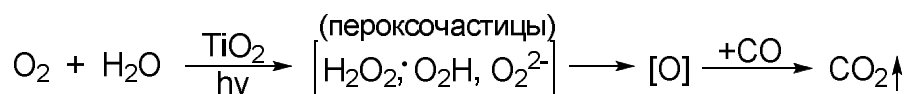
Барсуков Д.В., Субботина И.Р.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва,
barsden@ioc.ac.ru

Известно, что вода в количествах до монослойного покрытия способствует фотоокислению многих органических соединений. Такое поведение зачастую объяснялось тем, что вода выступает в роли источника образования ОН-радикалов, основных окислительных реагентов. Следует отметить, что в настоящее время «ОН-радикальный» механизм подвергается существенному пересмотру [1] особенно для окисления молекул находящихся в газовой фазе. В случае же, фотоокисления СО считалось, что вода всегда отравляет катализатор, при этом предполагалось участие других окислительных частиц [2].

Однако, мы обнаружили эффект увеличения скорости фотоокисления СО в присутствии небольших количеств адсорбированной воды. Это показывает, что влияние воды в фотокатализе носит достаточно общий характер. Реакции фотоокисления СО в присутствии воды была рассмотрена нами как модельная, чтобы отчетливее выявить её роль при фотоокислении. Нами были получены следующие результаты:

- впервые обнаружено увеличение скорости фотокаталитического окисления СО при появлении адсорбированной воды на поверхности катализатора, максимальная скорость наблюдается при покрытии H₂O около 0,5 монослоя.
- была предложена схема образования активных кислородсодержащих интермедиатов с участием адсорбированной воды:



- проведен ряд экспериментов в отсутствие газообразного кислорода, направленный на определение вклада возможных окислительных частиц в общую скорость окисления СО (H₂O, ОН-группы TiO₂, решеточный кислород катализатора, фотосорбированный O₂ в отсутствие/присутствии адсорбированной воды, H₂O₂).

Результаты этой работы позволяют приблизиться к пониманию роли воды в фотокаталитическом окислении и должны учитываться при объяснении процессов окисления более сложных органических молекул.

[1] J. Schneider, et al., *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9980.

[2] H. Einaga, et al., *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 9290–9297.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАЗИСА, СОДЕРЖАЩЕГО ФУНКЦИИ МАТЬЕ, ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Белов А.Н., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В.

Тверской Государственный Университет, Тверь, phystech_belov@mail.ru

Квантово-механические расчеты сложных молекулярных соединений являются одним из эффективных подходов к исследованию и прогнозированию их свойств. Значительной составляющей для исследования в модели разделения движения является внутреннее вращение, описываемое торсионным уравнением Шредингера, в одномерном случае имеющем вид

$$-\frac{d}{d\varphi} F(\varphi) \frac{d}{d\varphi} \psi + V(\varphi) \psi = E \psi . \quad (1)$$

Поиск численного решения (1) связан со значительной вычислительной сложностью. Одним из путей оптимизации является аппроксимация функций $F(\varphi)$ и $V(\varphi)$ с помощью функций Матье $se_n(q, x)$ и $ce_n(q, x)$. Например, нами предлагается использовать базис вида $u_n = ce_n(q, \varphi) + ise_n(q, \varphi)$. Это позволяет при аппроксимации значительно сократить количество удерживаемых членов ряда при фиксированной точности, а значит и снизить размерность матрицы гамильтониана, что в свою очередь приводит к упрощению её последующего анализа.

В соответствии с предлагаемыми нами алгоритмами создана компьютерная программа, формирующая элементы матрицы гамильтониана с использованием базиса из функций Матье. Её использование позволяет значительно снизить вычислительное время для численного решения (1), что повышает эффективность методов численных квантово-механических расчетов сложных молекулярных соединений.

НОВАЯ МОДЕЛЬ ИНДУЦИРОВАННЫХ СВЕТОМ КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ LH2 БАКТЕРИЙ *Rbl. acidophilus*

Белов А.С., Хохлов Д.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, e-mail: daniilkh@yahoo.com

С помощью спектроскопии отдельных молекул были обнаружены скачкообразные изменения в спектре флуоресценции комплекса LH2 пурпурных бактерий *Rbl. acidophilus*[1]. Обнаруженные сдвиги длины волны достаточно малы ($<300\text{ см}^{-1}$) и сохраняются значительное время (10^{-3} - 10^1 с), поэтому их связывают с конформационными изменениями в фотосинтетическом комплексе. В литературе отсутствуют данные о природе происходящих конформационных изменений. В качестве возможной причины «скачков» называют вращение ацетильной группы одного из бактериохлорофиллов *a* (далее BCL) кольца B850 комплекса, что, однако, не объясняет значительное время жизни метастабильной конформации.

В данной работе были рассмотрены силы, возникающие при фотовозбуждении BCL. Показано, что основной причиной конформационных переходов может являться изменение электростатического потенциала. На основании этих результатов была предположена возможность образования шестикординированного состояния магния в BCL за счет его связывания с атомом кислорода ацетильной группы. Методами QM/MM была подтверждена возможность самокоординации BCL в гетеродимере. Для проверки наличия изменений в спектрах в рамках метода экситонных гамильтонианов с использованием TrEsp были рассчитаны спектры флуоресценции комплекса LH2 в различных координационных состояниях, и показано наличие явного сдвига в длинноволновую область в координированных системах. Также было проведено релаксированное сканирование ППЭ относительно вращения ацетильной группы для оценки энтальпии активации распада и времени жизни метастабильного конформационного состояния.

В работе представлена новая модель конформационных изменений в комплексе LH2. Продемонстрированы результаты квантовохимического моделирования самокоординации BCL, расчета спектров флуоресценции обнаруженных конформаций и оценки энтальпии перехода между конформациями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-03-31548).

1. D. Rutkauskas *et al.* // *Biochemistry* **2006**, *45*, 1082-1086.

ОСОБЕННОСТИ МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ - КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ЛИГАНДА

Будыка М.Ф., Чашихин О.В.

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
г. Черноголовка, E-mail: budyka@icp.ac.ru, ovchash@icp.ac.ru.

В работе методом микроволнового синтеза получены две серии гибридных наносистем (ГНС) на основе квантовых точек (КТ) CdS со средним диаметром 2.4 нм, содержащих в органической оболочке два типа лигандов - координирующий (покрывающий) лиганд бензилмеркаптан, и фотоактивный лиганд (ФЛ), способный к фотоизомеризации. Серия 1, КТ-СХ, в качестве ФЛ содержит стирилхинолиновый (СХ) лиганд: 2-(4-[9-меркаптоноокси]-стирил)хинолин, серия 2, КТ-МЦ, в качестве ФЛ содержит мероцианиновый (МЦ) лиганд – N-алкилированный СХ.

Найдено, что среднее количество (n) молекул ФЛ в оболочке ГНС для серии 1 (КТ-СХ) нелинейно зависит от относительной концентрации (x) ФЛ в исходной реакционной смеси; при синтезе наблюдаются эффект непропорциональности и кооперативный эффект (рис., кривая 1). Для серии 2 (КТ-МЦ) наблюдается прямолинейная зависимость (рис., прямая 2). Зависимость $n(x)$ для ГНС КТ-СХ аппроксимируется экспоненциальной функцией, а для ГНС КТ-МЦ – линейной (рис.), в обоих случаях с коэффициентом корреляции 0.999.

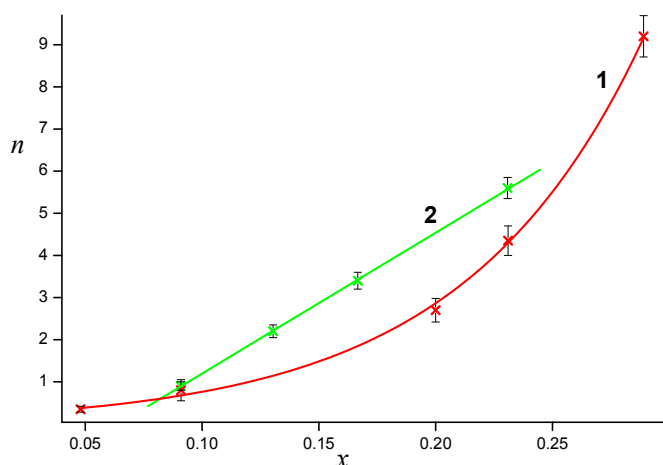


Рис. Зависимость среднего числа (n) молекул ФЛ в оболочке ГНС от относительного содержания (доли) этого лиганда (x) в исходной реакционной смеси: 1 – серия КТ-СХ, 2 – серия КТ-МЦ, экспериментальные точки и аппроксимирующие кривые

По-видимому, наблюдаемые эффекты связаны с особенностями микроволнового синтеза ГНС.

ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОЦЕНОВ IV ГРУППЫ

Васильев В.П.¹, Лукова Г.В.¹, Милов А.А.², Иванов В.Л.³, Смирнов В.А.¹

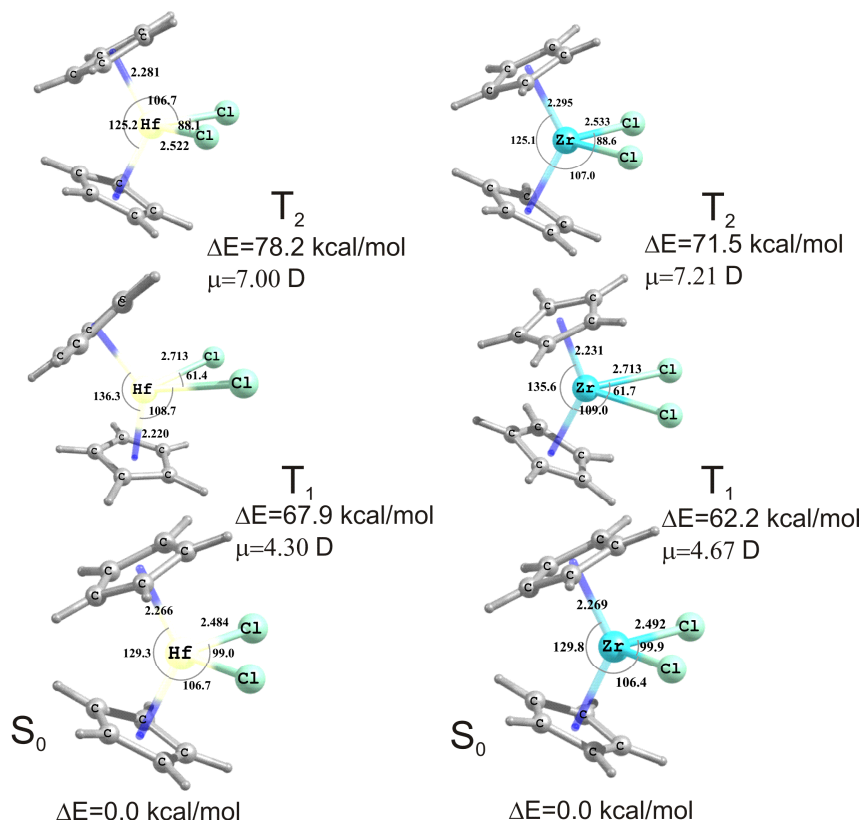
¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону

³Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

E-mail: gloukova@mail.ru

В данной работе исследуются редкие возбужденные состояния ПЗЛМ на примере π -комплексов металлов 4Б группы. Наши экспериментальные данные (импульсный фотолиз в жидкой фазе при комнатной температуре и $T-T$ перенос энергии в стеклообразных растворах при 77 К) и результаты квантово-химических расчетов (TD DFT) свидетельствуют о существовании устойчивых триплетных состояний в целевых металлоценовых комплексах $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ и Cp_2MCl_2 (Ti, Zr, Hf). В настоящей работе определена геометрия (примеры см. ниже) ключевых триплетных состояний металлоорганических комплексов ранних переходных металлов на примере комплексов Cp_2ZrCl_2 и Cp_2HfCl_2 .



Работа выполнена в рамках государственного задания, при финансовой поддержке Программы № 35 Президиума РАН и РФФИ (проекты № 14-03-32014 и 15-03-08003). Исследование проведено в рамках работ НОЦ по химии высоких энергий Химического факультета МГУ.

ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Василец В.Н.¹, Шульга Ю.М.², Баскаков С.А.², Савенков Г.Н.¹

¹Институт энергетических проблем химической физики
им. В.Л. Тальрозе РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, просп.
Академика Семенова, 1/10, email: vnvasilets@yandex.ru

²Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл.,
Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1

Покрывтия на основе графена представляют большой интерес для биомедицинских приложений благодаря таким уникальным эксплуатационным свойствам графенового материала как: химическая инертность, высокая механическая прочность, повышенная термостабильность, высокая износостойкость, а также вследствие био- и гемо- совместимости. В данной работе была разработана методика нанесения покрытий из оксида графена путем микрокапельного распыления водно-спиртовой суспензии на различные фторуглеродные и углеводородные полимерные материалы, применяемые в медицинской технике (ПТФЭ, ФЭП, СВМПЭ). Для повышения адгезии покрытия к подложке полимер предварительно обрабатывали либо ВУФ излучением резонансной криптоновой лампы (КрР 2А, длина волны 123,6 нм) при остаточном давлении воздуха 1- 3 Торр или плазмой диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении в воздухе. В результате взаимодействия полярных групп (C=O, OH), образующихся при фотоокислении или плазмохимической обработке полимера, с функциональными группами оксида графена происходило формирование адгезионно-прочного графен-содержащего покрытия на полимерных подложках. Восстановление окисного покрытия до графено-подобной структуры проводили путем термической обработки или фотовосстановления ВУФ-излучением в вакууме. На всех этапах формирования покрытия структуру и свойства образующегося материала исследовали методами Фурье-ИК спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Работа выполнена частично при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-00069а)

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОКСАЗОЛОВ

Гаглюева Д.И., Хабаева З.Г., Газзаева Р.А.

ФБГОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет имени
Коста Левановича Хетагурова», город Владикавказ, artemidiana@yandex.ru

Метод направленного синтеза азотсодержащих гетероциклов активно используется с целью получения биологически активных веществ, отличающихся избирательным воздействием на отдельные объекты, функциональные системы, ткани или органы. Исключительная роль гетероциклических соединений практически во всех биологических процессах и их высокая модификационная способность определяет перспективность синтеза этих веществ в плане практического использования в различных отраслях, включая сельское хозяйство, синтез новых лекарственных соединений, медицину, промышленность.

В настоящей работе осуществлено тестирование синтезированных галогенсодержащих изоксазолов с учетом их возможной функциональной активности. В рамках поставленных в работе задач, на первом этапе составлена программа для развернутого анализа характера и уровня биологической значимости синтезированных соединений. Учитывая широкий спектр биологической активности галогенсодержащих изоксазолов, предполагается осуществить многоплановую оценку, включая анализ их ростостимулирующей, бактериостатической и нейрогенной активности. На сегодняшний день осуществлены исследования и получены результаты, свидетельствующие о ростостимулирующей и бактериостатической активности синтезированных препаратов. Начаты исследования по анализу нейрогенной и пролиферативной активности ряда синтезированных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания «Проведение научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок)», проект № 2870.

ФОТОАКТИВНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАШИНЫ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

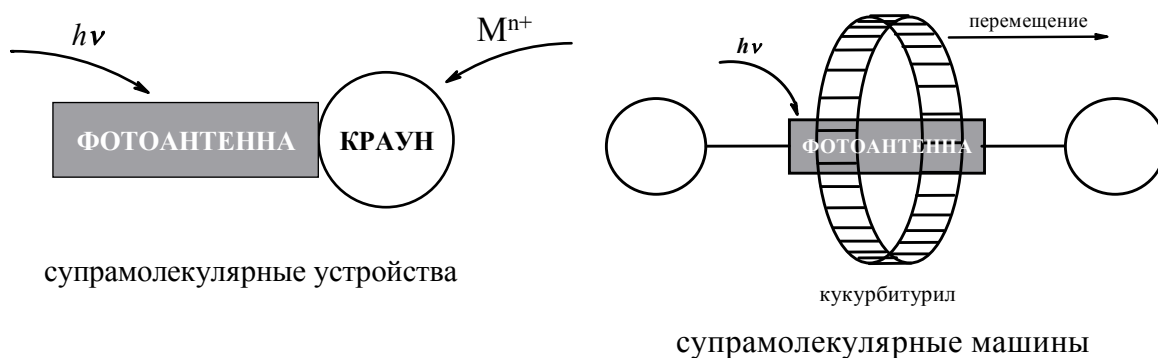
*Громов С.П., Ведерников А.И., Ушаков Е.Н.,
Кузьмина Л.Г., Алфимов М.В.*

Центр фотохимии РАН, Москва, spgromov@mail.ru

В настоящее время формируется новое направление – инженерия супрамолекулярных устройств и машин различного назначения.

Нами предложен новый уникальный класс полифункциональных фотоактивных соединений – краунсодержащих непердельных красителей – фотохромов, флуорофоров и ионофоров [1]. Выполнен большой цикл исследований по их синтезу, установлению пространственного строения, изучению закономерностей самосборки в супрамолекулярные системы, флуоресцентным, фотохимическим и комплексообразующим свойствам.

На основе полученных результатов впервые разработан универсальный супрамолекулярный конструктор, позволяющий осуществлять сборку из ограниченного количества комплементарных соединений с участием ионов металлов и водородных связей светочувствительных и светоизлучающих супрамолекулярных систем разнообразной архитектуры с заданными свойствами [2]. В рамках фактически одного класса соединений удастся построить в растворах, твердой фазе и на границе раздела фаз новые типы супрамолекулярных фотопереключателей, фотопереключаемых супрамолекулярных устройств, фотоуправляемых супрамолекулярных машин, фотоактивных монослоев ЛБ и монокристаллов, в которых можно реализовать все основные типы фотопроцессов.



Следует обратить внимание на большой прикладной потенциал проведенных исследований, поскольку они дают новую методологию построения материалов для супрамолекулярной и нанофотоники, что продемонстрировано прежде всего на примере создания практически значимых сенсорных [3] и фотохромных материалов [4, 5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, РФФИ, Президиума и Отделения РАН, Минобрнауки РФ, Московского правительства, фондов INTAS, CRDF, DFG, Royal Society, ISF.

- [1] С.П. Громов, М.В. Алфимов. *Изв. РАН. Сер. хим.*, 1997, 641-665.
- [2] С.П. Громов. *Изв. РАН. Сер. хим.*, 2008, 1299-1323.
- [3] Е.Н. Ушаков, М.В. Алфимов, С.П. Громов. *Усп. хим.*, 2008, **77**, 39-59.
- [4] С.П. Громов. *Обзорный журнал по химии*, 2011, **1**, 3-28.
- [5] Е.Н. Ушаков, С.П. Громов. *Усп. хим.*, 2015, **84**, 787-802.

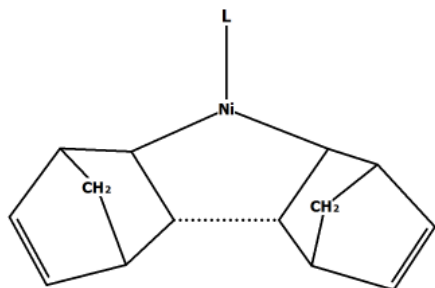
DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНАДИЕНА ПРИ УЧАСТИИ РЯДА ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(I) С УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Дробышев А.В., Шамсиев Р.С., Флид В.Р.

Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), г. Москва, A.V.Drobyshev@gmail.com

Комплексы Ni(0) эффективно катализируют [2+2]-циклодимеризацию норборнадиена, при этом образуются только димеры *транс*-строения [1]. В рамках оценки вклада комплексов Ni(I), обнаруженных в ходе реакции [2], в димеризацию НБД, ранее был исследован механизм образования экзо-*транс*(*цис*)-экзо продуктов с участием комплекса Ni(H) η^2 -НБД [3].

При формировании экзо-*транс*-экзо димера на циклопентадиенильном комплексе Ni(I) Ni(Cp) η^2 -НБД максимальный активационный барьер у стадии образования первой С-С связи между НБД-лигандами (1_{C-C}), $\Delta G^\ddagger_{298} = 33,6$ ккал·моль⁻¹. Был проведен скрининг лигандов-карбанионов L с переменной гаптностью по энергии данного ПС (см. рис.). Где L: аллил (All), 2-циглогексен-1-ил (CHX), 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенил (Cp*), 2,5-ди-(изопропил)циклопентадиен-1-ил (*i*Pr₂Cp), 2,5-ди-(*трет*-бутил)циклопентадиен-1-ил (*t*Bu₂Cp), инденил (Ind). Ряд лигандов по убыванию свободной энергии активации стадии 1_{C-C} : Ind¹⁾ >> Cp* > *t*Bu₂Cp > Cp > *i*Pr₂Cp > All > CHX. Для комплексов с All и CHX рассмотрены по 2 маршрута димеризации. В каждой паре $\Delta_r G_{298}$ близки, -11,4..-13,9 и -12,4..-14,2 ккал·моль⁻¹, соответственно. Для All в маршруте I скорость-определяющей остается стадия 1_{C-C} , $\Delta G^\ddagger_{298} = 20,3$ ккал·моль⁻¹, в маршруте II – образование 2 связи С-С (2_{C-C}), $\Delta G^\ddagger_{298} = 26,5$ ккал·моль⁻¹. Для CHX в обоих маршрутах максимальный барьер у стадии 2_{C-C} : $\Delta G^\ddagger_{298,I} = 19,8$ ккал·моль⁻¹, $\Delta G^\ddagger_{298,II} = 26,6$ ккал·моль⁻¹. Во всех случаях образование продуктов является термодинамически выгодным: $\Delta_r H_0 = -37,1..-38,9$ ккал·моль⁻¹.



Расчеты выполнены в программе Priroda-13, DFT/PBE, базис TZ2P, без ограничений на симметрию. Все энергии относительно Ni(L) η^2 -НБД+nНБД.

¹⁾ПС отвечает структуре Ni(Ind)(НБД..НБД) η^2 -НБД

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-03-00419).

1. Флид В.Р., Манулик О.С., Григорьев А.А., Белов А.П. *Кинетика и катализ*. **1998**, 39, 56
2. Отман Я.Я., Манулик О.С., Флид В.Р. *Кинетика и катализ*. **2008**, 49, 502
3. Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р. *Журнал органической химии*. **2013**, 49, №3, 358.

РАДИКАЛОПОДОБНЫЕ ЦЕНТРЫ В ГИДРОКСОКОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА: ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ ВОДЫ И МЕТАНА ПО ДАННЫМ DFT РАСЧЕТОВ

*Зильберберг И.Л., Шубин А.А., Рузанкин С.Ф.,
Овчинников Д.А., Ковальский В.Ю.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К.Борескова, Новосибирск, igor@catalysis.ru

Гидроксиды Fe(III) являются эффективными катализаторами окисления воды до O₂ такими оксидантами, как Ru(bpy)₃³⁺. Существует предположение, что реакционные интермедиаты содержат феррильные группы Fe(IV)=O, прямо участвующие в процессе ассоциации оксо-центров. Примечательно, что аналогичные центры активны в другой реакции, а именно отрыве водорода метана природными Fe-содержащими оксигеназами. Возникает вопрос, не случайно ли такое совпадение. Данный вопрос стимулировал представленное в докладе квантовохимическое моделирование механизма действия феррильных центров в указанных реакциях в рамках теории функционала плотности. Для расчетов были использованы кластерные модели гидроксида железа, тетрамера Fe₄O₅(OH)₃ и димера Fe₂O₂(OH)₄ с одной или двумя феррильными группами, возникающими из поверхностных OH групп в результате отрыва протонов и электронов некоторым оксидантом, который явно не присутствует в модели. Показано, что кроме феррильного состояния с положительной спиновой плотностью на кислороде и металле, в изучаемых системах имеются близкие по энергии поляризованные по спине состояния с отрицательной спиновой плотностью на кислороде. Такие центры могут быть описаны, как т.н. оксильное состояние Fe(III)[•]-O[•]. По своей природе такие состояния аналогичны бирадикалоподобной компоненте основного состояния молекулы озона с антипараллельными спинами на концевых атомах. Сравнительные расчёты феррильных и оксильных путей реакции ассоциации оксо-центров и отрыва водорода метана показали существенное преимущество оксильного маршрута.

Работа частично поддерживалась Российским научным фондом (14-13-01155) и Российским фондом фундаментальных исследований (офи_м 15-29-01275)

УЧАСТИЕ КОМПЛЕКСОВ ИОНА ГИДРОКСОНИЯ С МОЛЕКУЛАМИ ГАЗОВ И ВОДЫ В АТМОСФЕРНЫХ ПРОЦЕССАХ

Кобзев Г.И.

Оренбургский государственный университет, Оренбург, kobzevgi@mail.ru

Методами DFT, определена структура комплексов иона гидроксония с атмосферными газами $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{M}]$, $\text{M} = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{S}$ и молекулами воды, рассчитаны сечения кривых ППЭ (SA-MCSCF) реакций образования комплексов и их распада на различные продукты. Исследованы закономерности в изменении энергетических характеристик катионных комплексов с ионом гидроксония различной нуклеарности при захвате электрона и последующей диссоциации нейтральных систем. Для всех катионных и нейтральных комплексов в равновесных состояниях рассчитаны колебательные спектры и выявлены закономерности в изменении фундаментальных колебательных частот H_3O^+ , инициирующих распад межмолекулярных комплексов при возрастании нуклеарности.

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИНАМИКИ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В МЕМБРАНЕ БАКТЕРИИ *Thermochromatium tepidum*

Козлов М.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, MIKozlov94@gmail.com

Фотосинтез – процесс преобразования энергии света в энергию химической связи, протекающий в специальных мембранах различных организмов. Простейшими представителями таких организмов являются пурпурные бактерии. Цель данной работы – изучение переноса энергии в фотосинтетической мембране бактерии *Thermochromatium tepidum*.

Мембраны пурпурных бактерий обычно содержат пигментные комплексы нескольких видов. Важнейшие из них – светопоглощающий комплекс LH1 и реакционный центр RC. Именно на реакционном центре может совершаться полезная работа (разделение зарядов), однако возбуждение на реакционный центр может попасть только с помощью переноса с комплекса LH1 [1].

В данной работе с помощью метода TrESP были построены экситонные гамильтонианы комплекса LH1 и реакционного центра [2]. Диагонализацией этих гамильтонианов были получены энергии возбуждения и соответствующие волновые функции. Далее с помощью теории FRET были рассчитаны константы скорости переноса энергии возбуждения между различными состояниями комплекса LH1 и реакционного центра.

Спектры поглощения пигментных комплексов, полученные в ходе расчетов, хорошо сходятся с экспериментальными, что позволяет говорить о корректном описании возбужденных состояний. Однако константы скорости, получаемые усреднением констант скорости переноса между различными состояниями в соответствии с распределением Больцмана, отличаются от экспериментально определённых [3]. Это означает, что в комплексе не успевает установиться термическое равновесие между различными электронными состояниями. В соответствии с этим была предложена кинетическая схема, включающая несколько низколежащих возбужденных состояний комплекса LH1 и реакционного центра, полностью согласующаяся с экспериментальными данными [3].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 13-03-00621 и 15-03-02604.

Литература:

- 1) M. de Rivoyre et al. BBA Bioenergetics. (2010) V. 1797, 1780–1794.
- 2) A. Damjanovic et al. J. of Quantum Chemistry. (2000) V. 77, 139–151.
- 3) Ma F. et al. Biophysical Journal. (2008). V. 95, 3349–3357.

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ 1,1-ДИФТОРПЕНТАНА

Котомкин А.В.¹, Русакова Н.П.¹, Туровцев В.В.^{1,2}, Орлов Ю.Д.¹

¹Тверской государственный университет,

²Тверская государственная медицинская академия, Тверь, e-mail:
prospectpobedy@mail.ru

К настоящему времени исследовано электронное строение огромного количества органических соединений фтора, однако точное определение многих свойств требует учета вкладов внутреннего вращения. В ходе исследования было изучено внутреннее вращение вокруг всех связей С-С в молекуле 1,1-дифторпентана $F_2C_5H_{10}$ и построены 4 потенциальные кривые $V(\varphi)$. Проведено установление всех минимумов на $V(\varphi)$, соответствующих устойчивым конформациям, а также переходных состояний (TS). Поворот фрагментов вокруг связей С-С на каждые 10° и расчёт равновесных геометрий были выполнены с помощью программы GAUSSIAN 03

Вращения в $n\text{-}FC_4H_9$ вокруг первой от фторов связи С-С дало наличие трех конформеров, два из которых $гош^+$, $гош^-$ конформеры. Третий, *цис*-конформер имеет энергию на 1,4 кДж/моль большую, чем $гош$ -конформации. Полученные величины барьеров (12 кДж/моль и 16,5 кДж/моль) показывают невозможность свободного вращения при нормальных условиях. Данные расчетов показали равное соотношению найденных конформеров в веществе.

Кривая вращения $V(\varphi)$ вокруг второй от F связи С-С асимметрична и имеет три минимума, соответствующие *цис* -, $гош^+$ - и $гош^-$ - конформерам. Состоянию с наименьшей энергией на $V(\varphi)$ соответствует *цис*-ротамер, в то время как энергия состояний $гош^+$ - и $гош^-$ больше на 5,3 кДж/моль и 3,3 кДж/моль соответственно. Высота активационных барьеров позволяет говорить об устойчивом существовании всех трех конформеров с преобладанием *цис*-форм.

Вращение вокруг третьей связи С-С так же приводит к трем минимумам, где наименьшую энергию имеет *цис*-ротамер, а структуры $гош^+$ - и $гош^-$ обладают энергией на 3,3 кДж/моль больше. Все конформеры устойчивы.

Вращение волчка CH_3 вокруг четвертой от фторов связи С-С показывает наличие трех одинаковых устойчивых конформеров, разделенных барьерами вращения высотой 11,8 кДж/моль.

СТАБИЛИЗАЦИЯ J-АГРЕГАТОВ АМФИФИЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ В ПЛЕНКАХ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Лобанов А.В.¹, Градова М.А.¹, Шарыпова Н.А.¹, Мельников М.Я.²

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук; e-mail: avlobanov@mail.ru

²ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

Надмолекулярные структуры на основе продуктов самоорганизации молекул порфиринов, в частности, высокоупорядоченные агрегаты J-типа, обладают ценными электронно-оптическими свойствами и являются перспективными материалами для нелинейной оптики и молекулярной электроники. Однако широкое применение подобных систем на практике ограничивается их малой стабильностью, невозможностью выделения в кристаллическом состоянии и гетеродисперсностью получаемых суспензий, а также малой устойчивостью J-агрегатов порфиринов в неполярных средах. В связи с этим особую актуальность приобретает задача стабилизации J-агрегатов нерастворимых в воде порфиринов с заданным размером частиц в тонких полимерных пленках и установление взаимного влияния компонентов на спектральные и фотохимические свойства получаемых пленок и покрытий.

Нами была предложена методика получения J-агрегатов амфифильных производных тетрафенилпорфирина в подкисленных водных растворах в присутствии анионных ПАВ в домицеллярной области концентраций. В этих условиях формируются ионные ассоциаты порфирин-ПАВ, одновременно снижающие электростатическое отталкивание между дипротонированными мономерами порфиринов и способствующие их самоорганизации с образованием агрегатов J-типа, стабилизированных молекулами детергента. По данным УФ-, КД- и флуоресцентной спектроскопии, образующиеся структуры обладают фотофизическими свойствами, характерными для J-агрегатов порфиринов, и имеют динамический радиус 50-200 нм.

Проведение методики в растворе поли-N-винилпирролидона (ПВП) с последующим нанесением образца на полированную кварцевую подложку и испарением растворителя позволяет получать тонкие полимерные пленки с иммобилизованными в них J-агрегатами порфиринов. Преимуществами данного подхода является стабильность получаемых пленок, а также возможность варьирования их толщины, микромеханических и реологических свойств в зависимости от характеристик используемой полимерной матрицы и соотношения компонентов в ней. Для полученных пленок на основе ПВП обнаружена темновая и фотопроводимость.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-03-03591).

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИОПУРПУРИНИМИДА И НАНОРАЗМЕРНОГО КРЕМНЕЗЕМА: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

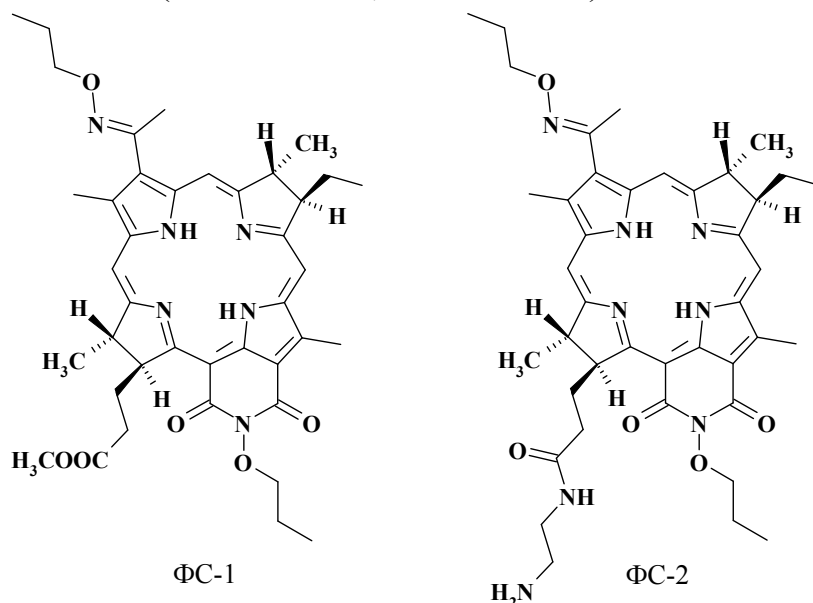
Лобанов А.В.¹, Грин М.А.², Пантюшенко И.В.², Островерхов П.В.²,
Миронов А.Ф.², Мельников М.Я.³

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской
академии наук, e-mail: avlobanov@mail.ru

²ФГБОУ ВПО Московский государственный университет тонких
химических технологий им. М.В. Ломоносова

³ФГБОУ ВО Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

В работе описан синтез производных бактериопурпуринамида, осуществлена их иммобилизация на нанодисперсных частицах кремнезема (НЧ) диаметром 60 нм и определены фотофизические свойства модифицированных хромофоров. В качестве фотосенсибилизаторов (ФС) было выбрано соединение ФС-1, ранее хорошо зарекомендовавшее себя в ходе биологических испытаний, а также его аналог с остатком этилендиамина ФС-2 ($\lambda_{\text{abs}} = 804$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 817$ нм).



Для полученных водорастворимых супрамолекулярных комплексов бактериопурпуринамида и НЧ (ФС-НЧ-1 и ФС-НЧ-2), были определены время жизни возбужденных триплетных состояний (48-56 мкс), а также значения квантового выхода генерации синглетного кислорода (0.41-0.44). Таким образом, была показана фотохимическая активность наноструктурированных фотосенсибилизаторов как потенциальных средств для фотодинамической терапии и диагностики новообразований.

Работа поддержана грантами РФФИ № 15-03-03591, № 14-03-00503, № 13-03-00577.

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Лукова Г.В.¹, Милов А.А.², Васильев В.П.¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

² Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону

E-mail: gloukova@mail.ru

В настоящей работе объединенными фотофизическими методами в приближении Липперта-Матага, МакРа (F_{MR} показан на рис.) и т.д. и квантово-химическими расчетами набором методов DFT и MP2 оценены дипольные моменты (μ) в S_0 и T_1 -состояниях, а также изменение ($\Delta\mu$) представительных цирконоценов в широком диапазоне растворителей, типичных для катализа и металлоорганического синтеза.

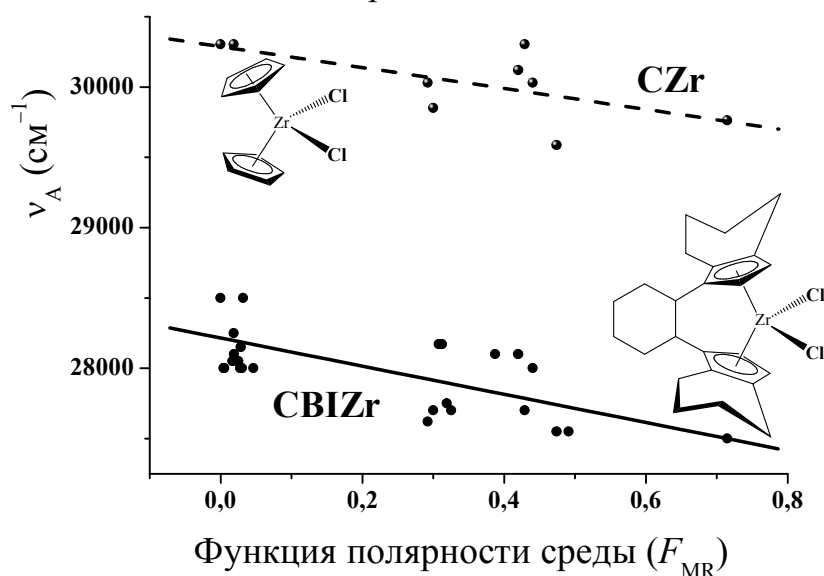


Рис. Экспериментальные зависимости энергии максимума ПЗЛМ Cp_2ZrCl_2 и $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{IndH}_4)\text{ZrCl}_2$ от функции полярности растворителей МакРа.

Показано, что наилучшее соответствие с экспериментальными данными дают DFT-методы расчета. Данные *ab initio* расчетов на уровне MP2 имеют существенно худшую сходимость. Обнаружено, что теоретические, равно как и экспериментальные величины μ и $\Delta\mu$ представительных металлокомплексов существенно зависят от параметров среды.

Работа выполнена в рамках госзадания, при финансовой поддержке Программы № 35 Президиума РАН и РФФИ (проекты № 14-03-32014 и 15-03-08003). Исследование выполнено в рамках работ НОЦ по химии высоких энергий Химического ф-та МГУ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ рац- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ МЕТОДОМ ХАРТРИ-ФОКА

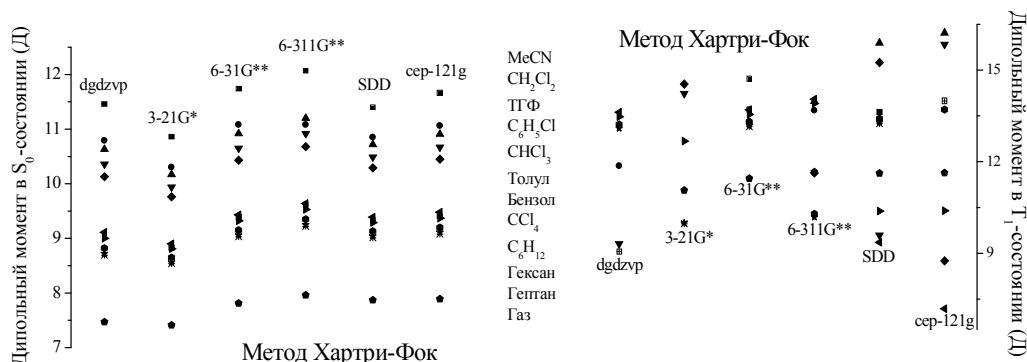
Милов А.А.², Лукова Г.В.¹, Васильев В.П.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону

e-mail: gloukova@mail.ru

Определение электрического дипольного момента растворенного вещества в основном (μ_g) и возбужденном (μ_e) состояниях представляет особый интерес, поскольку предоставляет информацию о распределении электронной плотности молекулы в соответствующем состоянии, а также об особенностях сольватации соединения в той или иной среде. В настоящей работе квантово-химическими расчетами (Метод Хартри-Фока) оценены дипольные моменты d^0 металлоценового комплекса (на примере $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$) в S_0 и излучательном T_1 состояниях в 11 органических растворителях и газовой фазе.



Среда	$\Delta\mu, D$					
	HF/ dgdzvp	HF/ 3-21G*	HF/ 6-31G**	HF/ 6-311G**	HF/ SDD	HF/ ср-121g
Газ	-	3.65	3.64	3.70	3.75	3.74
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	4.37	1.44	4.12	0.93	4.24	-
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	-	1.43	4.12	-	4.24	-
C ₆ H ₁₂	4.40	-	4.16	0.94	4.28	4.51
CCl ₄	4.47	3.86	4.23	4.38	1.09	1.02
C ₆ H ₆	-	-	4.31	-	-	4.58
Толуол	4.51	-	4.27	4.41	-0.03	-2.30
CHCl ₃	-	4.78	-	0.95	4.96	-1.70
C ₆ H ₅ Cl	-1.05	4.29	-	-	-0.90	5.17
ТГФ	-	-	-	2.78	5.17	5.31
CH ₂ Cl ₂	1.07	-	2.23	2.60	-	-
MeCN	-	-	2.97	-	2.22	-

Работа выполнена в рамках госзадания, при финансовой поддержке Программы № 35 Президиума РАН и РФФИ (проекты № 14-03-32014 и 15-03-08003). Исследование выполнено в рамках работ НОЦ по химии высоких энергий Химического ф-та МГУ.

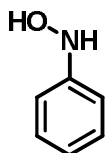
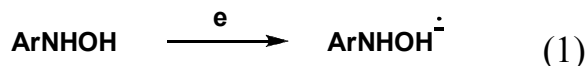
РЕАКЦИЯ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ГИДРОКСИД-АНИОНА ИЗ АНИОН-РАДИКАЛОВ АРИЛГИДРОКСИЛАМИНОВ

Михайлов М.Н.¹, Мендкович А.С.¹, Сыроешкин М.А.¹, Русаков А.И.²

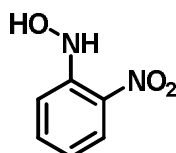
¹ФАНО России ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), Москва, asm@free.net

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль

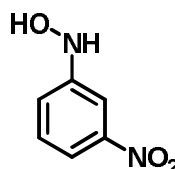
Ранее нами было показано [1], что ключевой стадией многостадийного процесса электровосстановления нитросоединений до аминов является образование анион-радикалов (АР) соответствующих гидроксиламинов (реакция 1), которые подвергаются разрыву связи с элиминированием гидроксид-аниона (реакция 2). Поскольку данный процесс имеет большое практическое значение [2], представляло интерес исследовать методами квантовой химии как реакцию образования этих АР, так и реакцию разрыва связи N-OH в них. В качестве объекта исследования были выбраны соединения **1-4**. Для расчета использовались: DFT/ B3LYP/6-311++G(d,p) и CSC-PCM.



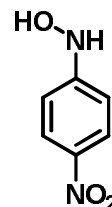
1



2



3



4

Результаты расчетов показали, что стационарные точки, отвечающие АР изолированных молекул **1-4** присутствуют на ППЭ всех исследованных соединений, в том числе и **1**, хотя его адиабатическое сродство к электрону имеет отрицательное значение. Сольватация этих АР приводит к значительному повышению их термодинамической стабильности, что проявляется в увеличении сродства к электрону исходных молекул. Так, например, в растворах с диэлектрической постоянной, близкой к характерной для ДМФА и ацетонитрила, сродство к электрону **2-4** в 2-3 раза выше, чем в вакууме. В то же время, в отличие от газовой фазы, АР **1** в растворе не существует в качестве кинетически независимой частицы, и на соответствующей ППЭ отсутствует

стационарная точка, отвечающая этому АР. Таким образом, можно полагать, что в растворе диссоциативный перенос электрона на молекулу **1** может протекать по синхронному механизму с одновременным переносом электрона и разрывом связи N-O, тогда как в случае **2-4** этот процесс должен быть двухстадийным, (1)-(2). Последнее согласуется с экспериментальными данными, полученными [Ошибка! Залка не определена.] нами для **4**.

Энергия активации реакции (2) зависит от взаимного расположения функциональных групп и составляет для **2**, **3** и **4** соответственно 10.7, 16.0 и 5.3 ккал·моль⁻¹. Трехкратное отличие в энергии активации АР **3** и **4** обусловлено, по-видимому, отличием в топологии низших разрыхляющих орбиталей (рис. 1). Как видно из рисунка, в случае АР **3** плотность неспаренного электрона на гидроксильной группе практически отсутствует и связь N-O не дестабилизируется. В частности, увеличение длины этой связи при образовании АР **3** и **4** составляет соответственно 0.03 и 0.11 Å.

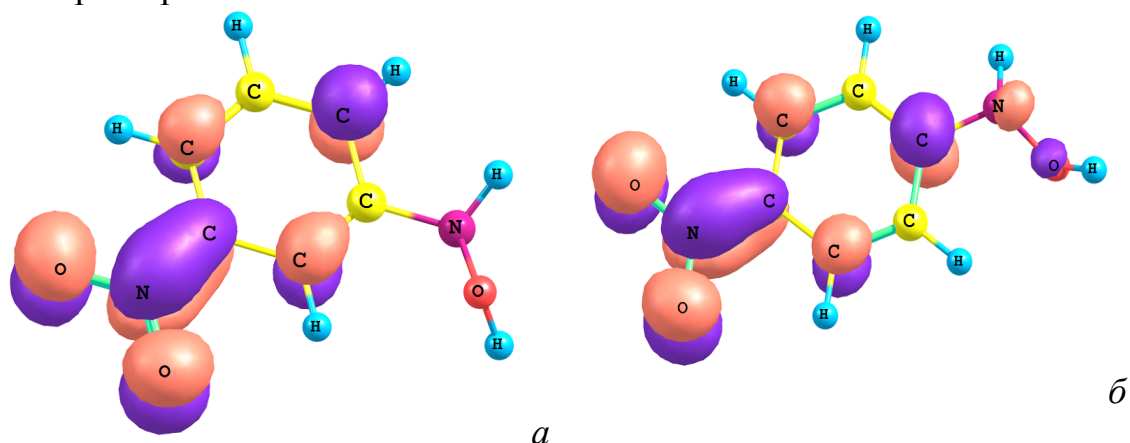


Рис.1 Структура однократно занятых орбиталей в анион-радикалах **3** (а) и **4** (б)

Исследование ППЭ показало, что первичным продуктом реакции (2) являются не гидроксид-анион и свободный радикал, а мало стабильная ион-радикальная пара. Образование такого рода пары наблюдалось нами ранее [3] для реакции элиминирования нитрит-аниона из АР 1-фенил-2нитроэтанола.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00034 а.

1. A.S. Mendkovich, M.A. Syroeshkin, D.V. Ranchina, M.N. Mikhailov, V.P. Gulyai, A.I. Rusakov, J. Electroanal. Chem., 2014, 728, 60.
2. H. Lund, in Organic Electrochemistry, 4th edn., eds. H. Lund and O. Hammerich, Marcel Dekker, New York, 2001, ch. 9.
3. A.S. Mendkovich, D.V. Ranchina, M.A. Syroeshkin, D.V. Demchuk, M.N. Mikhailov, M.N. Elinson, V.P. Gul'tyai, A.I. Rusakov, Acta Chim. Slov., 2014, 61, 246.

СВЕРХБЫСТРЫЕ ФОТОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Надточенко В.А.

МГУ, химический факультет. 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,
строение 3, ГСП-1

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
химической физики им. академика Н.Н. Семенова Российской академии
наук. 199991, Москва, ул. Косыгина 4

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
проблем химической физики Российской академии наук. 1142432,
Черноголовка, пр. Семенова 1

Рассмотрены последние достижения в исследовании в фемтосекундном- пикосекундном диапазоне времени кинетики реакций фоторазделения зарядов в реакционном центре фотосистемы 1 и фотосистемы 2 природного фотосинтеза и реакции изомеризации ретиналя в ретиналь содержащих белках. Обсуждается роль когерентности электронных и колебательных состояний в динамике сверхбыстрого химического превращения.

Приведены экспериментальные доказательства, полученные методами фемтосекундной лазерной спектроскопии о быстрой (не более 100 фс) реакции фоторазделения зарядов между первичным донором электрона P700 и первичным акцептором электрона A0 (димер хлорофилла). Приведены данные о динамике первичных процессов переноса энергии и электрона в РЦ ФС1 *Synechocystis sp.* PCC 6803 мутантных штаммов ANL/BNL, ANM/BNM, ANH/BNH; Установлено, что во всех мутантах на ранних временах задержки ~ 100 фс наблюдаются спектральные признаки образования первичной ион-радикальной пары

$P700^+A0^-A1$, форма дифференциальных спектров имеет одинаковый мотив. На больших временах задержки ~ 500 пс во всех мутантах, где мутацией была затронута ветвь В дифференциальные спектры мутантов близки по форме и интенсивности к спектрам дикого типа. Напротив, в мутантах, где мутация возмущает Хл первичного акцептора $A0$ в ветви А, дифференциальные спектры существенно отличаются от спектра дикого типа. Эти факты интерпретируются в предположении асимметрии переноса электрона по ветвям А и В в *Synechocystis sp.* PCC 6803 и различного выхода вторичной ион-радикальной пары $P700^+A0A1^-$.

Дан анализ данных о быстрой реакции изомеризации ретиналя в ретиналь-содержащих белках: зрительном родопсине, бактериальном родопсине и Na^+ насос родопсине. Обсуждаются структурные и спектральные особенности перечисленных родопсинов, влияние белкового окружения на скорость реакции изомеризации и характер изомеризации ретиналя. Демонстрируется проявление когерентности колебательных состояний возбужденного ретиналя и первичного продукта фотоизомеризации. Обсуждается роль колебательного когерентного волнового пакета в элементарном акте изомеризации ретиналя.

Работа поддержана частично проектом РФФИ 13-04-40298-Н КОМФИ и в части исследования роли конформационных движений белка в регуляции динамики процессов переноса электрона в фотосинтетических реакционных центрах грантом РНФ 14-14-00789.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДОМ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ЭПОКСИД СТИРОЛА – АМИН – КИСЛОТА И ЭПОКСИД СТИРОЛА – ГИДРОХИНОН – КИСЛОТА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Петров Л.В., Соляников В.М.

Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка, sol@icp.ac.ru, plv@icp.ac.ru

Результаты изучения кислотно-каталитических реакций гетеролитического раскрытия эпоксидных циклов с участием воды (гидролиз), спиртов (алкоголиз), а также аминов и фенолов составляют капитальный вклад в химию эпоксидов. Двадцать лет назад по поглощению кислорода обнаружено радикалообразование при кислотно-каталитическом превращении эпоксида стирола. Недавно установлено, что ароматические амины и бисфенол гидрохинон, реагируя с эпоксидом стирола в подкисленных полярных растворах, ускоряют низкотемпературное окисление (343 К) двойной системы ДС_(ЭС+ТСК); ЭС – эпоксид стирола, ТСК – *para*-толуолсульфокислота. При этом третьи компоненты (амины или гидрохинон) различно влияют на окисление ДС: добавление анилина или α -нафтиламина в растворах ацетонитрила ускоряет поглощение кислорода, амины при этом подвергаются окислению. В присутствии амина заметно снижается выход бензальдегида, продукта окисления ДС_(ЭС+ТСК), и практически полностью подавляется образование фенилацетальдегида, продукта кислотно-каталитической конверсии эпоксида стирола.

Введение гидрохинона в окисляемую ДС_(ЭС+ТСК) в растворителе БУХ (90 % об. трет-бутанола + 10 % об. хлорбензола) увеличивает и скорость поглощения кислорода, и скорость накопления бензальдегида. Соотношение скоростей реакций поглощения кислорода и брутто-расходования ЭС в присутствии гидрохинона ($V_{O_2}/V_{ЭС}$) = 0.24, что в 4 раза выше аналогичного показателя ДС_(ЭС+ТСК).

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ОБРАЗОВАНИЯ АФК ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ Fe_2O_3 С
МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ В АТМОСФЕРЕ
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СОЛНЕЧНОЙ РАДИАЦИИ**

Пешкова Т.В.

Оренбургский государственный университет, Оренбург, radislavy@mail.ru

В настоящее время известно, что межмолекулярные комплексы воды или иона гидроксония с газовыми составляющими атмосферы могут приводить к изменению радиационного баланса атмосферы, к разрушению озонового слоя, к возникновению парникового эффекта.

В атмосфере загрязненных промышленных районов с выбросами железа происходит образование Fe_2O_3 . Представляет интерес исследовать, может ли атом железа в составе Fe_2O_3 способствовать образованию соединений, инициирующих генерацию таких АФК, как OH , HO_2 , H_2O_2 , $^1\text{O}_2$. Эти высокореакционные частицы могут негативно влиять на здоровье человека и в присутствии иона гидроксония способствовать изменению экологической обстановки промышленных районов.

Генерирование активных форм кислорода в процессе протекания в газовой фазе реакции взаимодействия оксида железа Fe_2O_3 с молекулами H_2O не исследовалось.

Методом DFT/ROB3LYP/6-31(1p,1d) исследована возможность образования активных форм кислорода (АФК) HO_2 , H_2O_2 и $^1\text{O}_2$ при взаимодействии оксида железа Fe_2O_3 с молекулами H_2O в газовой фазе. Рассчитаны геометрические, электронные и спектральные свойства, образующихся метастабильных продуктов и барьеры активации двух каналов генерирования АФК.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ АККУМУЛЯЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ БАКТЕРИЯМИ РОДА *Bacillus*

Пешков С.А.

Оренбургский государственный университет, Оренбург,
Darvin156@mail.ru

На основе анализа экспериментальных данных полученных методами атомно-адсорбционной спектрофотометрии (АСФ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), ИК-спектроскопии и рентгенно-флуоресцентного анализа (РФА) исследованы механизмы биоаккумуляции ионов металлов (Cd, Co, Pb, Zn) бактериями рода *Bacillus* (в частности *B. licheniformis* штамм ВКПМ В 7038). Показано, что на поверхности бактерий, при культивировании в жидкой питательной среде содержащей соли металлов, Cd, Co, Pb, Zn накапливаются в разной степени (сканирующая АСМ). Накопление металлов биомассой бактерий подтверждено так же методами АСФ и РФА.

Квантовохимическое моделирование предложенного механизма биоаккумуляции ионов цинка внутри и на поверхности бактерий *Bacillus* проведено на основе исследований комплекса Ala-Zn-Ala в присутствии воды и ее отсутствии, методом DFT B3LYP/6-31G**(p,d).

Исходя из квантово-химических расчетов построены сечения ППЭ реакции распада комплекса $\text{Ala-Zn-Ala} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + \text{продукты}$. Определены энергии диссоциации комплекса Ala-Zn-Ala без молекул воды на фрагменты Ala+Ala+Zn.

Согласно проведенным теоретическим исследованиям, механизм накопления цинка внутри бактерий предположительно связан, либо с образованием фрагментов аминокислот и Zn(OH)_2 , когда две молекулы аланина находятся на относительно большом расстоянии (5-6 Å) друг от друга в комплексе Ala-Zn-Ala+2H₂O (в присутствии двух молекул воды), либо с образованием устойчивого комплекса Ala-Zn-Ala+2H₂O, в котором молекулы воды не могут образовать Zn(OH)_2 , вследствие сферического затруднения, когда две молекулы аланина находятся на малом расстоянии друг от друга (3-4 Å).

Проведен анализ и сравнение экспериментальных и теоретических ИК-спектров аланина, комплекса Ala-Zn-Ala, комплекса Ala-Zn(OH)₂-Ala и экспериментальных ИК- спектров жидкой питательной среды без солей цинка и бактерий, а так же супернатанта с солями после 36 часов инкубирования с бактериями.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКЛАСТЕРОВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Разумов В.Ф.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

В настоящее время коллоидные квантовые точки (ККТ) находят применение в светоизлучающих диодах, солнечных батареях, хемо- и биосенсорах, оптических усилителях, лазерах и др. ККТ – это полупроводниковые наночастицы, получаемых методами коллоидной химии. ККТ эффективно поглощают световую энергию в широком спектральном диапазоне и излучают ее в виде узкой симметричной полосы люминесценции с высоким квантовым выходом, положение которой можно варьировать путем изменения размера наночастицы. Особо привлекательным является простота и доступность коллоидных методов получения ККТ.

В большинстве приложений ККТ используются в виде плотноупакованных слоев или тонких пленок на твердой подложке, при этом важную роль играют коллективные эффекты взаимодействия ККТ, такие как ферстеровский резонансный перенос энергии (FRET) электронного возбуждения и транспорт зарядов. Эти процессы, в конечном счете, определяют эффективность преобразования и использования энергии света в соответствующих функциональных устройствах.

В данном докладе рассматриваются возможности новой стратегии при создании различных функциональных оптических наноматериалов на основе коллоидных квантовых точек (ККТ), заключающаяся в том, что, из определенного набора ККТ, обладающих определенным комплексом свойств, конструируются новые нанообъекты – нанокластеры, которые имеют новый комплекс свойств и характеристик, необходимых для создания заданного наноструктурированного функционального материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 14-13-01426.

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА

Смирнов В.А., Васильев В.П., Денисов Н.Н., Дубовицкий В. А.

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка
e-mail: vas@icp.ac.ru

Изучены вольт-амперные характеристики в пленках оксида графена (ОГ) толщиной 100 – 500 нм при исследовании протонной проводимости пленок в парах воды в зависимости от их начальной влажности. Было обнаружено несколько явлений, влияющих на электрические свойства пленок: 1 - начальный период после помещения пленки ОГ в пары воды возникает поляризационный ток (рис. 1), обусловленный наличием в пленке свободной воды; 2 - в процессе измерения тока при постоянных условиях эксперимента (напряжение, температура) наблюдается уменьшение тока, что было объяснено изменением морфологии пленки ОГ в процессе электроизмерения.

Показано, что в пленке может находиться свободная вода (ток поляризации) и связанная вода, полностью удаляемая в вакуумных условиях. Уменьшение тока со временем (рис. 1) при постоянном напряжении связано с удалением воды из пленки при отсутствии электрохимических процессов.

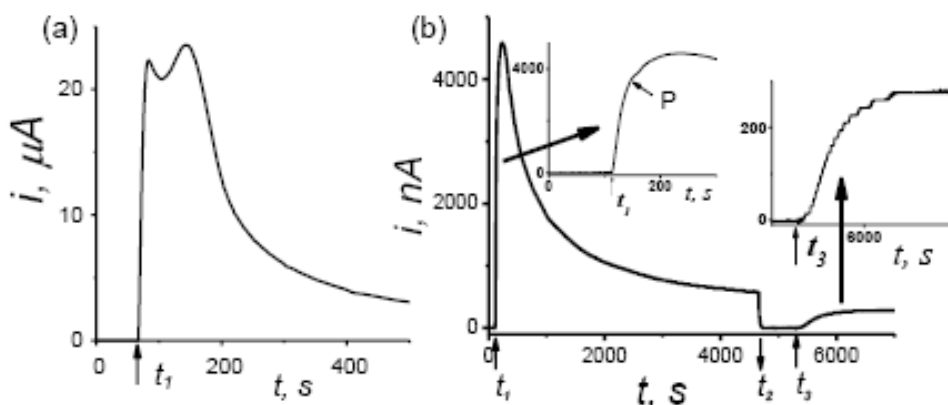


Рис. 1. (а) – поведение тока в пленке ОГ после сушки на воздухе, $U=10\text{В}$: t_1 - помещении ячейки в пары воды (100% отн.). (б) - поведение тока в пленке ОГ после сушки над CaCl_2 в течение одного часа, $U=10\text{В}$: t_1 - помещении ячейки в пары воды (100% отн.); t_2 - ячейка извлечена на воздух; t_3 - ячейка вновь помещена в пары воды. Р – точка перегиба поляризационной составляющей тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00696) и Президиума РАН.

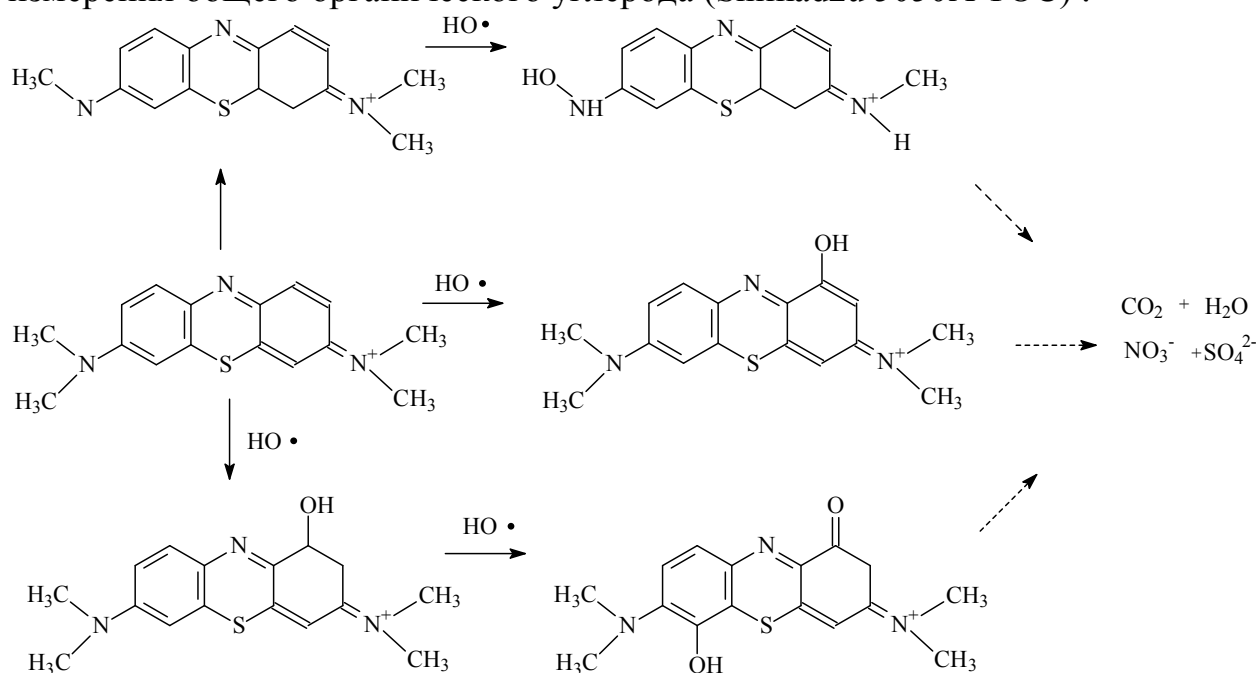
ИНТЕРМЕДИАТЫ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ФОТО-ФЕНТОН РЕАКЦИИ

Стрижевская А.А., Кадирова З.Ч.

Национальный Университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Ташкент, gauge_valera@list.ru
Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент,
zuhra_kadirova@yahoo.com

Важнейшим преимуществом фотокаталитических методов очистки воды является разложение органических загрязнителей с полной минерализацией вредных соединений до углекислого газа и воды в результате реакций окислительной деструкции и минерализации органических поллютантов, инициированных гидроксильными радикалами.

При разложении водных растворов метиленового синего в присутствии растворов Fe(II, III), щавелевой и лимонной кислот при облучении УФ- и солнечным светом в течение 120 мин, pH 3-4 происходит генерирование гидроксидрадикалов и полное обесцвечивание раствора. Процесс образующихся интермедиатов при окислении гидроксидрадикалами в растворе изучали с помощью ВЭЖХ-МС с ионной ловушкой (Agilent 1100), минерализация красителя доказывалась путем измерения общего органического углерода (Shimadzu 5050A TOC).



ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАСТОХИНОЛА С ЦИТОХРОМНЫМ КОМПЛЕКСОМ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОЙ ЦЕПИ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА

Тихонов А.Н., Трубицин Б.В., Фролов А.Е.

Физический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва; an_tikhonov@mail.ru

Данное сообщение посвящено исследованию электронного и протонного транспорта в хлоропластах высших растений – энергопреобразующих органеллах растительной клетки. Будут рассмотрены следующие вопросы биофизики и биохимии фотосинтеза.

1. Структурно-функциональная организация фотосинтетической цепи электронного транспорта хлоропластов: строение и функционирование пигмент-белковых комплексов фотосистемы 1 (ФС1) и фотосистемы 2 (ФС2), цитохромный b_6f комплекс.
2. Природа лимитирующей стадии в цепи переноса электронов между ФС2 и ФС1. Диффузионно-контролируемые стадии переноса электронов. Окислительно-восстановительные превращения пластохинона в хлоропластах.
3. Окисление пластохинола внутри цитохромного b_6f комплекса – лимитирующая стадия в цепи переноса электронов между ФС2 и ФС1. Результаты экспериментальных (ЭПР-спектроскопия) и теоретических (расчеты методом функционала плотности) исследований.

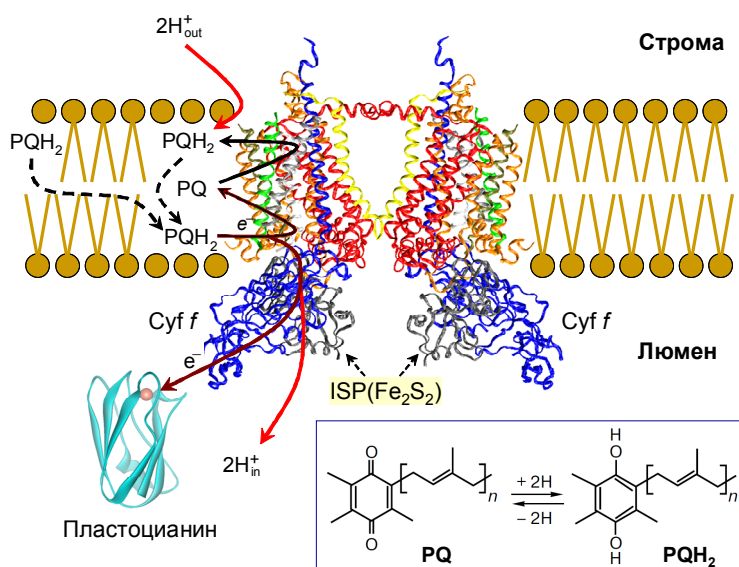


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая взаимодействие пластохинола (PQH_2) и пластохинона (PQ) с цитохромным b_6f комплексом.

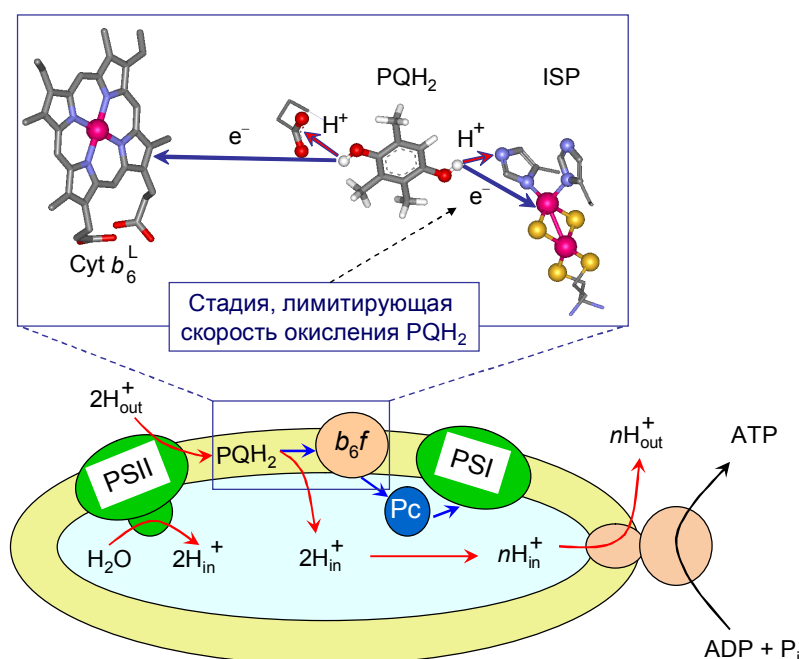


Рис. 2. Окисление пластохинола цитохромным b_6f комплексом – стадия, лимитирующая скорость переноса электронов в фотосинтетической цепи электронного транспорта.

4. Механизмы рН-зависимой регуляции фотосинтетического транспорта электронов и защиты растений от светового стресса. Явление фотосинтетического контроля: влияние внутритилакоидного рН на скорость окисления пластохинола цитохромным b_6f комплексом.
5. Энергетические аспекты сопряжения протонного транспорта с реакциями синтеза АТФ в хлоропластах.

1. Фролов А.Е., Тихонов А.Н. (2009) Окисление пластохинола цитохромным b_6f -комплексом. Исследование методом функционала плотности. – *Журнал физической химии*, т.83, № 3, стр.593-595.
2. Tikhonov A.N. (2013) pH-Dependent regulation of electron transport and ATP synthesis in chloroplasts. – *Photosynthesis Research*, v.116, pp.511-534.
3. Tikhonov A.N. (2014) The cytochrome b_6f complex at the crossroad of photosynthetic electron transport pathways. – *Plant Physiology and Biochemistry*, v.81, pp.163-183.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РАСЧЕТА СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ GeO

Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Каплунов И.А.

ФБГОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь, e-mail:
turtsma@tversu.ru

В настоящее время современные численные методы позволяют находить свойства кристаллических тел, кластеров и больших молекул с приемлемой степенью точности. Однако данные расчеты очень ресурсоемки, поэтому выбор адекватной квантовохимической модели должен производиться на более простых соединениях.

Кристаллы германия применяется в оптике, полупроводниковой технике, фотонике. При этом в них всегда содержатся фоновые примеси, такие как кислород. Наличие кислорода приводит к образованию дислокаций и микродефектов, что влияет на время жизни неравновесных носителей заряда. Наиболее простое соединение, на котором можно провести предварительную калибровку методов, является оксид германия GeO.

Поиск равновесной длины связи $r_e(\text{Ge-O})$, дипольного момента d и гармонической частоты (волнового числа) ω был проведен с использованием программы ADF [1]. Все вычисления сделаны в базисах слетеровских функций, как с учетом релятивистских поправок (ZORA), так и без. Были использованы следующие функционалы: LDA, OPBE, M06L, TPSSH, PBEsol, revTPSS, B3LYP, X3LYP, TPSS, HTBS, B1LYP, OLYP, BP, PW91, PBE, mPW, M06, mPBE, MPW1PW, B1PW91, PBE0, revPBE, RPBE, BLYP, OPBE0, M06-2X, O3LYP, M06-HF, BHandHLYP, MPW1K, LCY-BLYP, BHandH, KMLYP, CAMY-B3LYP, LCY-PBE, LCY-BP86. Оценка погрешности модели проводилась с помощью суммарной квадратичной относительной ошибки воспроизведения выбранных свойств r_e , d и ω . Также была изучена зависимость погрешности свойств от размера базиса. Наилучшее согласие при сравнении с экспериментом (r_e , d и ω) показали функционалы M06L, TPSSH, LDA, TPSS, OPBE. Если включения релятивистских поправок не требуется, то можно ограничиться функционалами OPBE, M06L, TPSSH.

Проведенное исследование дало возможность оценить применимость различных методов теории функционала плотности к расчету свойств GeO и рекомендовать указанные выше функционалы при изучении свойств больших молекулярных кластеров и кристаллов.

1. ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.

КОМПЛЕКСЫ Ti и Zr - КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКЕНОВ: СТРУКТУРА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ

Устынюк Л.Ю.

Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова, Москва; e-mail: leila_ust@mail.ru

Современные представления о строении активных центров и детальном механизме реакций полимеризации алкенов на металлокомплексных катализаторах стали результатом многолетних усилий большого числа исследователей, как экспериментаторов, так и теоретиков. Среди этих работ особое место занимают экспериментальные исследования А.Е. Шилова и соавторов [1,2]. Ими были заложены представления о ионной природе каталитического центра полимеризации алкенов, впоследствии распространённое на большое число каталитических систем гомогенного, гетерогенного и нанесённого типа, а именно о том, что активный центр полимеризации имеет структуру $[L_nMR]^+$, где L – лиганд, M – переходный металл (например, Ti, Zr, Hf), R – растущая полимерная цепь. Предполагалось, что анион A^- , образованный с участием сокатализатора-активатора (обычно соединение Al) и компенсирующий положительный заряд катиона, на свойства активного центра влияет слабо.

Развитие методов квантовой химии и прогресс вычислительной техники в последние десятилетия позволили моделировать реакции полимеризации алкенов на металлокомплексных катализаторах [3]. Наибольшей популярностью пользуются различные приближения в рамках метода DFT, которые позволяют получать хорошее соответствие результатов расчёта экспериментальным данным для достаточно больших молекул при сравнительно небольших затратах машинного времени. Наибольшее число публикаций относится к катализаторам металлоценового типа, реакции полимеризации с участием которых изучены очень подробно. Наиболее важным достижением в этой области стало понимание того, что взаимодействие катионного центра $[L_nMR]^+$ с его ближайшим окружением, в первую очередь, противоаноном A^- , оказывает решающее влияние на энергетический профиль реакции полимеризации. Только учёт этого влияния позволил построить адекватные модели активных частиц, позволяющие получить хорошее соответствие между рассчитанными и экспериментальными свойствами каталитических систем, в частности, предсказывать относительную

активность в рядах близких по структуре комплексов и молекулярную массу образующегося полимера (в частности, [4] и ссылки в ней).

В самые последние годы появилось много публикаций, посвящённых моделированию реакций полимеризации с участием так называемых пост-металлоценовых комплексов Ti и Zr. Предполагалось, что активные центры в этих системах также, как и в случае металлоценовых катализаторов, имеют ионную природу. Тем не менее, полученные в работах [5,6] данные свидетельствуют о том, что в некоторых случаях они могут иметь структуру, значительно более близкую к активным центрам в классических системах Циглера-Натта на основе $TiCl_4$. В состав последних кроме $TiCl_4$ и активатора входит также $MgCl_2$, а также внутренние и внешние доноры. В работе [7] наблюдалось промотирующее действие $MgCl_2$ в реакциях полимеризации этилена с участием пост-титаноценовых комплексов с одним лигандом салигенинового типа (L), механизм которого оставался неясным.

Работы [5,6] посвящены моделированию с использованием метода функционала плотности влияния хлоридов магния, а также лития, цинка и кальция на каталитическую активность комплексов титана состава $LTiCl_2$ (**1**) в реакциях полимеризации этилена. Показано, что активирующее действие хлоридов металлов связано с образованием вторичных комплексов между **1** и хлоридами металлов. Квантово-химические расчёты предсказывают, что каталитические центры, образующиеся в системе, содержащей $MgCl_2$, обладают более высокой реакционной способностью по отношению к молекуле этилена, чем образующиеся в системе, содержащей $LiCl$, что находится в хорошем согласии с данными экспериментальных исследований [7]. Прогнозируется высокая каталитическая активность системы, содержащей $CaCl_2$. Предложены несколько структур потенциальных каталитических центров, представляющие собой биядерные и триядерные соединения Ti, Mg (или Li, или Zn, или Ca) и Al и характеризующихся близкой реакционной способностью по отношению к молекуле этилена.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 14-03-00603а).

1. Зефирова А.К., Шилов А.Е. Докл. АН СССР. 1961. Т.136. № 3. С.599-602.
2. Dyachkovskii F.S., Shilova A.K., Shilov A.E. J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp. 1967. N.16. P.2333-2339.
3. Niu S., Hall M.B. Chem. Rev. 2000. V.100. N.2. P.353-405.
4. Ustynyuk L.Yu., Fushman E.A., Lalayan S.S., Nifant'ev I.E. J. Organomet. Chem. 2012. V.700. P.166-179.
5. Ustynyuk L.Yu., Bulychiev B.M. Mend. Comm. 2015. V.25. N.1 P.24-26.
6. Ustynyuk L.Y., Bulychiev B.M. J. Organomet. Chem. 2015. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.02.035.
7. Соловьёв М.В., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А. и др., Изв.АН, Сер.Хим. 2011. Т.60. №11. С.2185-2194.

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Чернова Е.М.¹, Туровцев В.В.^{1,2}, Орлов Ю.Д.¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

²ГБОУ ВПО «Тверской государственный медицинский университет»
chernova_elena_m@mail.ru

Свободные радикалы ($R^\bullet$) являются важнейшими составляющими различных биологических, технологических и природных процессов. Свойства и строение радикалов определяют скорость течения реакции, ее направление и выход конечных продуктов. Энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$) относится к ключевым термохимическим характеристикам соединений. В связи с тем, что $R^\bullet$ являются высокоактивными веществами, экспериментальное определение их свойств затруднено. Значения $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)$ чаще всего рассчитывают на основании данных по энтальпиям разрыва связей $D(R-X)$ в молекулах RX , используя термохимическое соотношение

$$\Delta_f H^\circ(R^\bullet) = D(R-X) - \Delta_f H^\circ(X) + \Delta_f H^\circ(RX)$$

Дефицит данных по энтальпиям образования исходных молекул (RX) зачастую является сдерживающим фактором на пути определения новых значений $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)$. При этом энтальпии образования RX могут быть определены с использованием различных экспериментальных и расчетных методов, в том числе и аддитивно-групповых схем.

В настоящей работе определены $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)$ ароматических углеводородных радикалов с использованием литературных данных $D(R-H)$ и представленного выше соотношения. Значения $\Delta_f H^\circ(RH)$ заимствовались из базы данных NIST, определялись в рамках аддитивно-группового подхода, либо оценивались методом мароинкрементирования.

В рамках представленного метода были рассчитаны 57 значений $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)$, которые ранее не встречались в литературных источниках и базах данных, что увеличило фонд $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)$ указанной категории радикалов до 142.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧЕРНИЛ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И РАССЛОЕННОГО УЛЬТРАЗВУКОМ ГРАФИТА

Шульга Ю.М.,^{1,2} Баскаков С.А.,¹ Шульга Н.Ю.²

¹Институт Проблем химической физики РАН, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Россия

yshulga@gmail.com

Прямые печатные технологии являются особенно привлекательными для изготовления портативных устройств хранения и превращения энергии. Несомненной сильной стороной этих технологий является естественное вовлечение в технологический процесс наноразмерных объектов. Компания Graphene 3D Lab показала первый в мире аккумулятор на основе графена, распечатанный на 3D принтере [1]. Очень важная деталь: распечатанные на 3D принтере аккумуляторы могут принимать практически любую форму, нужную заказчику.

При освоении печатных технологий возникают также интересные научные задачи. Об этом свидетельствует обращения к печатным технологиям таких крупных ученых, как лауреаты нобелевской премии Гейм и Новоселов, которые вместе с соавторами установили [2], что проводимость электрода на основе восстановленного оксида графена существенно возрастает, если напечатанный с помощью продажных чернил [3] электрод подвергнуть механическому уплотнению.

Процитированные работы указывают также на то, что печатные технологии требуют проведение поисковых работ по созданию чернил, соответствующих возникающим задачам. В данном сообщении мы представляем сведения о создании чернил на основе восстановленного оксида графена и расслоенного ультразвуком графита, а также результаты сравнительного исследования некоторых свойств покрытий, полученных с использованием этих чернил методом микрокапельного напыления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-13-00166).

1. <http://autotesla.com/forum/showthread.php?threadid=526>
2. Xianjun Huang, Ting Leng, Xiao Zhang, Jia Cing Chen, Kuo Hsin Chang, Andre K. Geim, Kostya S. Novoselov, and Zhirun Hu. Binder-free highly conductive graphene laminate for low cost printed radio frequency applications. Appl. Phys. Lett. 106, 203105 (2015)
3. www.bluestonegt.com

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ИК-СПЕКТРОВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ $[\text{Val}^- - \text{Me}^{2+}]$, $[\text{Val}^- - \text{Me}^{2+} - \text{Val}^-]$, $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$

Щетин А.С.

Оренбургский государственный университет, Оренбург,
thisiscaster@gmail.com

Механизмы накопления тяжелых металлов в живых клетках до настоящего времени не однозначны. Известно, что при координации к определенным участкам белка катионы тяжелых металлов связываются с функциональными группами аминокислот, изменяя конформацию белка обратимо или необратимо, приводя в последнем случае к его денатурации. Квантово-химическое моделирование таких больших и сложных систем требует специальных методов и больших ресурсов ЭВМ, что вызывает значительные затруднения. Решая один из аспектов данной проблемы, можно провести квантово-химические расчеты геометрической структуры металлокомплексов атома металла и их катионов с одной или двумя различными аминокислотами и оценить прочность связи металл-аминокислота. Теоретические исследования колебательных спектров комплексов и катионов металлов, а также их сравнение с экспериментальными данными ИК-спектроскопии образцов среды бактерий, аккумулирующих металлы, помогут установить и доказать механизм связывания.

В качестве модельной системы связывания металла с белком нами выбрана аминокислота - валин. Теоретические и экспериментальные исследования структуры комплексов с одной молекулой валина и её ионов с катионами металлов Zn^{2+} , Cd^{2+} в газовой фазе не проводились.

Методами функционала плотности (DFT), в рамках самосогласованного поля (ССП) в приближении B3LYP/DZP и учётом поправок к энергии по теории возмущения MP2 рассчитаны геометрические параметры равновесных состояний комплексов валина в нейтральной и ионной формах с катионами цинка (II) и кадмия (II) в газовой фазе. Оценены энергии диссоциации связи Val-Me, $\text{Me} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$. Для комплексов с анионной формой валина $[\text{Val}^- - \text{Me}^{2+}]^{1+}$, $[\text{Val}^- - \text{Me}^{2+} - \text{Val}^-]$, рассчитаны и проанализированы ИК-спектры.

ФОТОНИКА АЗОТ- СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ФЕМТОСЕКУНДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФОТОПРОЦЕССОВ

¹*Peter Portius*, ¹*Mialn Delor*, ¹*Rory Martin Campbell*, ²*Юлия Вайнштейн*,
²*Михаил Мельников*, ³*Фёдор Гостев*, ³*Иван Шелаяев*, ^{2,3,4}*Виктор Надточенко*

¹Department of Chemistry, University of Sheffield Sheffield S3 7HF, UK

²МГУ, химический факультет. 119991, Москва, Ленинские горы, 1-3

³ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской
академии наук. 199991, Москва, ул. Косыгина 4

⁴ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук.
1142432, Черноголовка, пр. Семенова 1

Цель работы – установить спектрально кинетические закономерности фотохимии азидо-комплексов $(\text{Cr})\text{Rh}(\text{PR}_3)(\text{N}_3)_2$, $(\text{Cr})\text{Ir}(\text{PR}_3)(\text{N}_3)_2$, в том числе первичных элементарных фотопроцессов, методами фемтосекундной лазерной спектроскопии УФ-видимого диапазона света. Экспериментально установлена фемтосекундная динамика дифференциальных спектров поглощения 4-х азидных комплексах $(\text{Cr}^*)\text{Rh}(\text{PR}_3)(\text{N}_3)_2$ и $(\text{Cr}^*)\text{Rh}(\text{N}_3)_2$, $(\text{Cr}^*)\text{Ir}(\text{PR}_3)(\text{N}_3)_2$ и $(\text{Cr}^*)\text{Ir}(\text{N}_3)_2$ при возбуждении импульсом длительностью 26 фс на длине волны 380 нм, т.е. вблизи длинноволновой границы спектра поглощения соответствующего комплекса. Определены спектрально-кинетические характеристики анизотропии фемтосекундных дифференциальных спектров поглощения в поляризационных экспериментах с тремя типами взаимных поляризаций поля импульсов возбуждения и зондирования (параллельной, перпендикулярной и под магическим углом 54.7°). В кривых затухания поглощения возбужденных комплексов во временном окне до 300 фс выявлены кинетические признаки когерентного сильно демпфированного волнового пакета. В кинетических кривых анизотропии дифференциального поглощения в этом же временном диапазоне также обнаружены признаки сильно демпфированных осцилляций. Это факт позволил предположить возбуждение когерентного электронного (электронно-колебательного) волнового пакета в комплексах $(\text{Cr}^*)\text{Rh}(\text{PR}_3)(\text{N}_3)_2$ и $(\text{Cr}^*)\text{Rh}(\text{N}_3)_2$, $(\text{Cr}^*)\text{Ir}(\text{PR}_3)(\text{N}_3)_2$ и $(\text{Cr}^*)\text{Ir}(\text{N}_3)_2$ фемтосекундным импульсом. В кривых затухания поглощения возбужденных комплексов также обнаружены быстрые экспоненциальные компоненты затухания поглощения с характерными временами от 600 фс до 3 пс. В кинетических кривых анизотропии подобные изменения не были выявлены. На основании этого сделано заключение, что эти быстрые кинетические компоненты обусловлены процессами колебательной релаксации электронно-возбужденных комплексов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-03-92613.

Для записей