

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции

22 – 25 мая 2019 г.



Томск 2019

что формирование пористой структуры в результате выщелачивания исходного двухфазного стекла существенно снижает величину HV образцов (от ~ 4 ГПа до ~ 0,9 ГПа). Микротвердость полностью спеченного ПС близка к значению HV двухфазного ЩБС стекла.

Работа выполнена в рамках темы проекта, поддержанного грантом РФФИ (№ 18-03-01206).

Список литературы

1. Антропова Т.В. Неорганические функциональные стеклообразующие материалы на основе ливизирующих щелочноборосиликатных систем // В кн. «ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии». Под общей редакцией академика В.Я. Шевченко. СПб.: Арт.-Экспресс, 2016. 340 с. ISBN: 978-5-4391-0197-9. С.117–137.
2. Патент RU 2605711. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварццидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н. и др.; № 2015117713; заявл. 12.05.15; опубл. 10.12.2016, Бюл. № 34.
3. Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф. Влияние состава и температуры тепловой обработки пористых стекол на их структуру и светопропускание // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. №. 6. С. 755–766.
4. Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A.. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // Journal of Luminescence. 2018. Vol. 193. P. 29–33.
5. Антропова Т.В., Дроздова И.А., Василевская Т.Н. и др. Структурные преобразования в термически модифицированных пористых стеклах // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 2. С. 154–170.
6. Цыганова Т.А., Маякин С.В., Курындин И.С., Рахимова О.В. Влияние условий получения на функциональный состав поверхности высококремнеземных пористых стекол // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 94–97.
7. Kreisberg V.A., Antropova T.V. Changing the relation between micro-and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. Vol. 190. № 1. P. 128–138.

УДК 535.37, 541.14

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ КОНКУРЕНЦИИ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ QUANTUM-CHEMICAL MODEL OF STUDYING COMPETITION OF PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROCESSES

Артюхов В.Я., Базыль О.К., Майер Г.В.
Artykhov V.Ya., Bazyl O.K., Mayer G.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: victor.art@rambler.ru

It is known that the methods of quantum chemistry in many cases allow to give a theoretical interpretation of the mechanisms of primary photophysical processes. This report presents a quantum-chemical model for studying competition of photophysical and photochemical processes during dissociation of single chemical bonds in excited molecule. To refine the model, we used the results of experimental studies of monomolecular photoreactions, in which spectral-luminescent properties of molecules were studied in the most detailed way and the primary stages of actual chemical reaction were proposed. Quantum-chemical researchs have shown that in the studied heteroaromatic molecules, photolysis of chemical bonds is carried out according to the mechanism of predissociation, mainly in the triplet state T, which is localized on the broken bond.

Известно, что методы квантовой химии позволяют во многих случаях дать теоретическую интерпретацию механизмов первичных фотофизических процессов.

С точки зрения теоретической химии реакционная способность химических соединений анализируется в двух аспектах: термодинамической (химическое равновесие, состав продуктов реакции) и кинетической (вероятность, скорость превращения реагентов). Из такого разделения ясно, что термодинамическое рассмотрение имеет дело со

стационарными состояниями, кинетическое – с явлениями, зависящими от времени. При протекании фотохимической реакции добавляется еще одна нестационарность, связанная с тем, что реакция происходит в возбужденной молекуле.

Именно поэтому А.Н. Теренин объединил в фотонике органических соединений взаимосвязанные фотофизические и фотохимические процессы [1]. «Будет наблюдаться или нет данная фотохимическая реакция, зависит ... от соотношений между константами скорости этой реакции и константами конкурирующих процессов диссипации энергии» [2].

Нами была поставлена задача разработки квантово-химической модели изучения конкуренции фотофизических и фотохимических процессов при диссоциации одиночных химических связей в возбужденной молекуле. Для отработки модели были использованы результаты экспериментальных исследований мономолекулярных фотореакций, в которых наиболее детально изучены спектрально-люминесцентные свойства молекул и предложены первичные стадии собственно химической реакции.

Квантово-химический подход к исследованию фотолиза органических соединений, основан на следующих исходных положениях [3-6]:

- процесс разрыва химической связи должен затрагивать σ -электроны электронной оболочки, образующие остов молекулы;
- вероятность разрыва химической связи определяется, во-первых, степенью локализации энергии возбуждения на разрываемой связи, во-вторых, снижением прочности связи при возбуждении.
- энергия фотодиссоциативного состояния должна быть выше энергии диссоциации связи;
- эффективное заселения фотодиссоциативного состояния либо непосредственным возбуждением данного состояния, либо путем внутримолекулярных процессов релаксации энергии электронного возбуждения.

Природа электронно-возбужденного состояния, степень локализации энергии электронного возбуждения на связи, заселенности связей и изменения их при возбуждении определялись в рамках квантово-химического расчета. В качестве характеристики, отвечающей за прочность связи, использовались заселенности связи между атомами А и В (по Малликену). На основе оценки констант скорости делались выводы о протекании фотофизических процессов в молекуле, формировании ее спектрально-люминесцентных свойств, возможности заселения фотодиссоциативных синглетных и триплетных состояний.

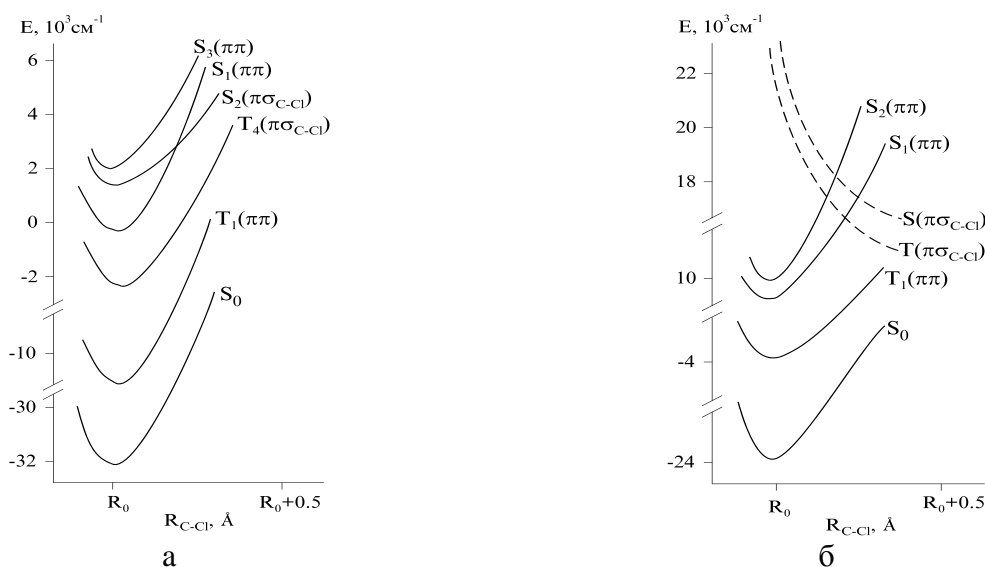


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии электронно-возбужденных состояний 1-хлорнафталина (а) и 1-хлорметилнафталина (б) при варьировании длины связи C-Cl

На следующем этапе на основе квантово-химических расчетов с варьированием длины разрываемой связи строились потенциальные кривые электронно-возбужденных состояний с использованием для основного состояния потенциала Морзе. По форме потенциальной кривой можно судить о возможности разрыва исследуемой связи в конкретном электронно-возбужденном состоянии молекулы (рис. 1).

Анализ на основе предложенной модели показал, что в исследованных гетероароматических молекулах фотолиз осуществляется по механизму преддиссоциации преимущественно в триплетном состоянии $T(\pi\sigma^*)$, молекулярная орбиталь σ^* которого локализована на разрываемой связи.

Список литературы

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Ленинград : Наука, 1967. 616 с.
2. Барлтроп Дж., Коил Дж. Возбужденные состояния в органической химии. Москва : Мир, 1978. 446 с.
3. Майер Г.В., Базыль О.К., Артюхов В.Я., Харитонова С.В. Квантово-химическое исследование механизма реакции фотодиссоциации хлорзамещенных нафталина // Химия высоких энергий, 1994. Т. 28. № 4. С. 297–301.
4. Майер Г.В., Базыль О.К., Артюхов В.Я. Квантово-химическое моделирование фотолиза 2,5-дифенил-оксазола. // Химия высоких энергий, 1996. Т. 30. № 3. С. 165–168.
5. Базыль О.К., Чайковская О.Н., Артюхов В.Я. Влияние комплексообразования на спектрально-люминесцентные свойства и фотолиз метил[(4-аминофенил)сульфонил]карбамата // Оптика и спектроскопия, 2005, Т. 98, № 6, С. 925–930
6. Артюхов В.Я. Базыль О.К., Майер Г.В. Исследование спектрально-люминесцентных свойств и фотохимии многоатомных молекул методами квантовой химии // Химия высоких энергий, 2006, Т. 40, № 3, стр. 195–200.

УДК 544.777

АНТИМИКРОБНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ANTIBACTERIAL POLYMERIC COMPOSITES ON THE BASIS OF POLYVINYL ALCOHOL

Багдасарян П.Г.^{1,3}, Казазян А.Г.², Григорян О.Р.³, Саакян А.Э.³
Baghdasaryan P.G.^{1,3}, Ghazazyan A.G.², Grigoryan O.R.³, Saakyan A.E.³

¹ Шушинский Технологический Университет, г. Шуши, НКР

² МЗ РА филиал «Референс лабораторного центра» ГНКО «Национальный центр по контролю и профилактике заболеваний», г. Ереван, Армения

³ МЗ НКР ГТПИ ГНКО «Центр эпидемиологии и гигиены», г. Степанакерт, НКР
e-mail: petros1950@mail.ru

Polyvinyl alcohol-based polymer composites and microcrystalline cellulose in the form of solid gel are obtained, consisting of a molecular complex of iodine with polyvinyl alcohol and argentum iodide nanoparticles, exhibiting high bactericidal activity

Применение водорастворимых полимеров в качестве активной матрицы для получения бактерицидных препаратов, применяемых в терапевтических и дезинфицирующих целях, привело к созданию новых макромолекулярных форм, обладающих значительными преимуществами перед низкомолекулярными формами. Ранее нами были получены полимер-неорганические композиты, представляющие собой гелевый аналог препарата «Йодиол», нанесенный на поверхность оксида алюминия и содержащие наночастицы йодида серебра и показана их высокая бактерицидная активность [1].

Целью данной работы является получение молекулярных комплексов ПВС