

К 90-ЛЕТИЮ ХИМИЧЕСКОГО  
ФАКУЛЬТЕТА МГУ

УДК 546541.01

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ  
ИМЕНИ ПРОФЕССОРА В.Ф. ЛУГИНИНА

© 2019 г. А. И. Дружинина<sup>а</sup>, Л. А. Тифлова<sup>а</sup>, А. С. Монаенкова<sup>а</sup>, А. А. Горюнков<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\* e-mail: aag@thermo.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 20.03.2019 г.

После доработки 30.04.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

В 2019 году исполняется 90 лет одной из самых больших и значимых кафедр химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова – кафедре физической химии. Одной из первых научных лабораторий этой кафедры стала лаборатория термохимии, которая до этого входила в состав Химического отделения физико-химического факультета под названием термическая лаборатория имени проф. В.Ф. Лугинина. Лаборатория с богатыми традициями, в которой работали такие ученые как И.А. Каблуков, В.И. Вернадский, В.А. Свентославский, М.М. Попов, С.М. Скуратов, Г.Л. Гальченко; обучались А.Н. Несмеянов, А.В. Новоселова, Я.И. Герасимов, К.В. Топчиева и другие известные химики. Коротко вспомним основные этапы развития лаборатории с момента возникновения до настоящего дня.

DOI: 10.1134/S0044453719110098

Термохимическая лаборатория химического факультета МГУ была основана в 1891 г. Владимиром Федоровичем Лугининым (1834–1911). В 1991 г. физхимики торжественно отметили вековой юбилей создания термической лаборатории имени проф. В.Ф. Лугинина. Поскольку подробно сведения об истории возникновения термической лаборатории, научных результатах и жизни ее основателя В.Ф. Лугинина представлены в работах [1, 2] и монографии [3] коротко остановимся на основных этапах развития лаборатории и ее руководителях с момента возникновения до 1992 г. Научные результаты, полученные сотрудниками лаборатории после 1992 г. и в настоящее время мы изложим более подробно.

**История лаборатории с основания до 1992 года.** Термическую лабораторию В.Ф. Лугинин основал на свои собственные деньги. Термометрическая аппаратура, аналитические весы, барометры и другие необходимые для работы приборы были получены В.Ф. Лугининым из лучших метрологических учреждений того времени (Международное бюро мер и весов) или известных и надежных фирм. По мнению И.А. Каблукова, по количеству и качеству аппаратуры лаборатория “заняла первое место среди термических лабораторий не только России, но и Западной Европы” [3].

Благодаря набору таких уникальных приборов, лаборатория получила возможность комплексного изучения термохимических свойств

веществ – теплот растворения и химических реакций, теплот испарения, теплот образования сплавов, теплоемкостей и т.д. Но особое внимание в это время В.Ф. Лугинин уделил определению теплот сгорания органических соединений в кислороде в калориметрической бомбе и в итоге опубликовал фундаментальный труд “Описание различных методов определения теплот горения органических соединений” [4]. Эта книга была прекрасным для своего времени руководством по экспериментальным приемам, а таблицы полученных данных в этой книге стали первым справочником по теплотам сгорания и образования органических соединений. Эта книга также была переведена и издана на немецком языке.

После смерти В.Ф. Лугинина в 1911 г. термическую лабораторию в течение четырех лет возглавлял известный русский физик Николай Алексеевич Умов (1845–1915), а с 1915 по 1933 г. лабораторией руководил Иван Алексеевич Каблуков (1857–1942). И.А. Каблуков уделял постоянное внимание развитию термохимии малоизученных галогенорганических соединений, определению теплоемкостей сплавов. В 1931 г. И.А. Каблуков издал учебник “Термохимии” [5], в котором изложены представления об основных термохимических величинах, проанализированы имеющиеся экспериментальные данные для ряда исследованных соединений и дан краткий исторический очерк развития термохимии.

Под руководством Каблукова работал выдающийся польский термохимик Войцех Алоизий Свентославский (1881–1968), который первым в России построил адиабатический калориметр. Совместно с М.М. Поповым он разработал новый метод калибровки калориметров сгорания по эталонному веществу – бензойной кислоте. Этот метод, одобренный и рекомендованный к применению на 2-й Международной конференции ИЮПАК в 1921 г. [6], до сих пор используется как наилучший для бомбовой калориметрии. Под руководством В.А. Свентославского был создан эбуллиометр, прибор для определения температурной зависимости давления насыщенного пара жидкостей.

В течение многих лет Михаил Михайлович Попов (1890–1956) был заместителем и ближайшим помощником И.А. Каблукова, а в 1934–1956 гг. был заведующим лабораторией. В трудные годы после революции и гражданской войны М.М. Попову удалось не только сохранить лугинскую лабораторию, но и оснастить ее новым прецизионным оборудованием. Под его руководством в лаборатории были определены теплоты сгорания в кислороде и теплоты растворения целых семейств соединений, изучена энергетика смешанных кристаллов, измерена скрытая энергия деформации в сплавах, выполнены работы для различных отраслевых институтов. В послевоенные годы М.М. Попов активно занимался изучением термодинамических свойств соединений актинидного ряда, были определены теплоты образования и теплоемкости основных оксидов и галогенидов урана, плутония, разработаны промышленные образцы калориметров для определения содержания  $\alpha$ - и  $\beta$ -радиоактивных веществ по мощности тепловыделения.

М.М. Попов был талантливым экспериментатором и блестящим знатоком термохимического эксперимента. Ему принадлежит идея и первая в мире конструкция калориметра с движущейся бомбой, разработанная им совместно с П.К. Широких [7]. Калориметры с движущимися (обычно вращающимися) бомбами в настоящее время являются обязательной принадлежностью любой крупной термохимической лаборатории. М.М. Поповым и его учениками были разработаны и построены калориметры для измерения теплоемкости при высоких (до 1200 К) и низких (от 60 до 300 К) температурах, калориметры для определения теплот растворения солей, массивный калориметр и ряд других приборов. Большую роль в подготовке квалифицированных кадров термохимиков сыграла монография М.М. Попова “Термометрия и калориметрия” [8], представлявшая собой уникальное руководство по этим областям знания.

С 1956 по 1968 г. лабораторией руководил Сергей Михайлович Скуратов (1905–1968 гг.) – человек неутомимой энергии, талантливый ученый и организатор научных работ. В связи с переездом химического факультета в новое здание на Ленинских горах (1953 г.) он уделял особое внимание переоборудованию лаборатории современными приборами. В годы его руководства начался новый этап жизни коллектива и появились другие направления исследований. Были разработаны новые варианты бомбовой калориметрии с использованием электрической микроречи для нагрева компонентов реакции (вплоть до 1000–1300°C) с точным контролем электрической энергии, затраченной на нагрев. Была сконструирована самоуплотняющаяся калориметрическая бомба “перевернутого” типа, разработана модель высокочувствительных измерений. Это позволило существенно повысить точность определения энергий сгорания, обнаруживать и изучать весьма тонкие энергетические эффекты (взаимное влияние атомов и групп атомов, различие в свойствах изомеров и т.п.).

Под руководством С.М. Скуратова, сотрудниками лаборатории В.П. Колесовым, Т.С. Папиной, Л.С. Ивановым, Г.М. Славуцкой и др. были продолжены исследования термохимических свойств галогенорганических соединений в калориметрах с вращающимися бомбами. Также были возобновлены работы по измерению теплоемкости при низких температурах в интервале 60–300 К (В.П. Колесов, В.Н. Воробьев, Е.А. Саржина, Д.А. Жогин, С.М. Скуратов). Для изучения термодинамики реакций полимеризации в 1950 г. С.М. Скуратовым был изготовлен двойной калориметр, позволяющий измерять теплоту полимеризации и изучать кинетику реакций полимеризации по мощности тепловыделения (А.К. Бонечкая, О.Б. Саламатина, М.А. Кравченко и др.). В 1950–1960 гг. Сергей Михайлович стал инициатором созыва Всесоюзных калориметрических конференций, выполняющих огромную работу по их организации. Конференции способствовали повышению уровня калориметрических исследований и расширению их географии. В работе этих конференций принимали активное участие ведущие термохимики мира: Ф. Россини, Э. Веструм, Г. Ваддингтон, А. Навроцкая, В. Паркер, М. Френкель (США), Дж. Пэдли (Англия), С. Суннер (Швеция), Х. Суга (Япония) и др., которые в дальнейшем часто посещали нашу лабораторию. Исследования, проводимые в лаборатории, приобрели международный характер, а сама лаборатория под руководством С.М. Скуратова стала общепризнанным лидером термохимиков. Сергей Михайлович был прекрасным педагогом. На протяжении многих лет читал лекции на биолого-почвенном факультете МГУ, в I Московском мединституте, в Пекинском государствен-

ном университете (Китай). В 1964 г. вышел учебник С.М. Скуратова “Термохимия” в соавторстве с В.П. Колесовым и А.Ф. Воробьевым [9].

Георгий Лукич Гальченко (1919–1989) руководил лабораторией с 1968 по 1988 гг. В этот период продолжались работы по определению ключевых величин – энтальпий образования наиболее важных веществ, например, высших оксидов Zr, Hf, V, Nb и Ta (А.Н. Корнилов, И.М. Ушакова, Н.В. Человская). В середине 1970-х гг. Э.Г. Лавутом было усовершенствовано калориметрическое оборудование, что позволило повысить точность измерения введенной в калориметр энергии и снизить погрешность определения энтальпий образования. В дальнейшем этот способ был использован для определения энтальпий образования ряда оксидов и хлоридов переходных металлов.

Исследования в области термохимии растворов потребовали разработки новых конструкций герметичных калориметров повышенной точности. В лаборатории были определены энтальпии образования практически всех ионов щелочных, а также ряда щелочноземельных металлов и лантаноидов, развернуты работы по определению энтальпий растворения неорганических электролитов (галогениды, перхлораты, хлораты щелочных и щелочноземельных металлов, хлориды лантаноидов) в тяжелой воде, в неводных и смешанных растворителях (А.Ф. Воробьев, А.С. Мопаенкова, Н.М. Привалова, С.Н. Соловьев, Л.А. Тифлова и др.). Изучено более 80 сложных систем.

В области термохимии органических соединений были определены стандартные энтальпии сгорания и образования для около 100 циклических соединений с высокой удельной энергией сгорания и специфическими термохимическими закономерностями, характерными для циклических соединений (М.П. Козина, Л.П. Тимофеева, В.А. Лукьянова, С.М. Пименова и др.).

Систематические определения энтальпий сгорания борорганических соединений, являющихся перспективным ракетным топливом, были начаты еще в 1960-х гг. и продолжались в течение тридцати лет. Были определены энтальпии сгорания высокоэнергетичных боралкилов, кислород- и азотсодержащих соединений (Г.Л. Гальченко, Е.П. Брыкина, Б.И. Тимофеев, Р.М. Варущенко, Л.Н. Мартыновская, Л.В. Кулакова, Н.Б. Тамм, В.К. Павлович и др.).

Еще одним направлением, успешно развиваемым в лаборатории термохимии, стало изучение термодинамики испарения органических соединений. В 1970 г. Р.М. Варущенко была разработана оригинальная аппаратура для прецизионного определения температурной зависимости давления насыщенного пара жидкостей эбулиометри-

ческим методом при сравнительно небольшом количестве (около 4 см<sup>3</sup>) требуемого для опытов вещества [10]. Несколько позднее, с использованием ячейки испарения фирмы LKB (Швеция), была создана прецизионная калориметрическая установка для определения энтальпий испарения органических веществ при комнатной температуре [11]. Применяя эту аппаратуру, Р.М. Варущенко с сотр. (А.И. Дружинина, Л.Л. Пашенко и др.) исследовали температурную зависимость давления насыщенного пара в диапазоне от 2 до 102 кПа для 90 органических веществ, измерили энтальпии испарения ряда веществ калориметрическим методом при 298 К, а также определили плотности жидкостей в интервале 288–353 К. В результате были получены данные по термодинамическим характеристикам испарения исследованных веществ: нормальным температурам кипения, энтальпиям, энергиям и энтропиям испарения. На основе анализа экспериментальных данных были получены критические параметры и критерии подобия, т.е. исходные величины для расчета теплофизических свойств веществ в широком интервале температур.

С 1988 по 2014 гг. лабораторией термохимии руководил Л.Н. Сидоров. С его приходом связано появление в лаборатории новых научных направлений: исследование ионно-молекулярных равновесий методом высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС), а также химия и термодинамика фуллеренов.

**Развитие лаборатории после 1992 года.** Начиная с 1992 г. переход на новую финансируемую тематику, связанную с быстро развивающимся и востребованным направлением, потребовал существенного расширения научных направлений лаборатории. Новые объекты – фуллерены – нужно было синтезировать, выделять в индивидуальном виде, определять их строение, и только после этого определять термодинамические свойства. Совместно с группой ученых из Нижнего Новгорода (“Фуллерен-Центр”) был разработан метод синтеза фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> [12]. В сотрудничестве с лабораторией адсорбции химического факультета МГУ (В.Я. Давыдов) были развиты методы качественного и количественного анализа фуллеренов.

Методом ВТМС было изучено ион-молекулярное равновесие и определено сродство к электрону фуллеренов C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, а также впервые для высших фуллеренов и их эндодральных производных [12–15]. Фуллерены стали объектами для калориметрических измерений, прежде всего, для калориметрии сгорания, группой В.П. Колесова были уточнены энтальпии образования фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> [16, 17].

В лаборатории термохимии были разработаны методики синтеза разнообразных производных

фуллеренов, на изучение которых были направлены дальнейшие исследования научных групп лаборатории [18–20]. Первыми оказались фториды фуллеренов [21]. Принципиально новый, синтетический аспект, зародившийся в деятельности лаборатории, позволил решить новую задачу – синтез фторпроизводных фуллеренов с чистой, пригодной для термодинамических исследований. В результате произошла эволюция ВТМС от метода термодинамических исследований к методу определения продуктов реакций, проводимых *in situ* в масс-спектрометре [22, 23].

Активное сотрудничество с группой проф. Роджера Тейлора (Roger Taylor, Университет Сассекса, Великобритания), занимавшегося с 1990 года химией фуллеренов и их производных, позволило аспирантам и сотрудникам лаборатории получить новые навыки в области синтеза, методов разделения и спектральной идентификации производных фуллеренов, разработать методики селективного фторирования фуллеренов и впервые получить эти фторпроизводные в индивидуальном виде и установить строение [24, 25]. Это создало уникальную возможность определения термодинамических функций фторпроизводных фуллеренов [26–29], термодинамические исследования коснулись и кристаллического состояния фуллеренов в группе Е.В. Скокана [30].

Этот период характеризуется приходом в лабораторию большого числа студентов, продолживших свою научную деятельность в качестве аспирантов и позже научных сотрудников. Именно молодежь стала основной движущей силой принципиально новых направлений. Выбранное направление исследований оказалось плодотворным, а их результаты получили признание ведущих ученых в области фуллереновой тематики по всему миру.

В настоящее время в термической лаборатории имени В.Ф. Лугинина продолжается активная работа в области изучения физико-химических свойств углеродных наноструктур, а также создания функциональных материалов и устройств на их основе. Инициированное в начале 1990-х гг. исследование термодинамических свойств и физико-химических характеристик индивидуальных и фторированных фуллеренов стимулировало развитие в стенах лаборатории методов синтеза и очистки разнообразных неорганических и органических производных фуллеренов, определения молекулярного и электронного строения, а также их теоретического моделирования.

**Термодинамические исследования.** В последние десятилетия успехи в развитии техники, электроники и в создании новых материалов позволили сконструировать приборы, увеличивающие область и точность калориметрических определе-

ний, а также автоматизировать эти измерения. В лаборатории было обновлено и модернизировано оборудование, что позволило уточнить, расширить некоторые методики и обработку получаемых экспериментальных данных. В настоящее время лаборатория обладает оборудованием, которое позволяет определять термодинамические величины на современном прецизионном уровне, что дает возможность получить полный комплекс термодинамических характеристик, необходимый для решения многих технологических задач.

Методом бомбовой калориметрии сгорания (точность 0.02%) определяются энтальпии сгорания высокоэнергетических, новых соединений и функциональных материалов (В.А. Лукьянова и С.М. Пименова) [29, 31]. Надежные данные по энтальпиям образования необходимы для анализа и оценки закономерностей многих физических, химических и биологических процессов. Этим методом уточнены энтальпии образования некоторых ключевых и эталонных соединений [32].

Методом калориметрии растворения (А.С. Монаенкова и Л.А. Тифлова) проводятся прецизионные определения (погрешность менее 0.1%) термодинамических свойств индивидуальных веществ в состоянии растворов и кристаллическом состоянии. Впервые были определены энтальпии образования различных фаз семейства высокотемпературных сверхпроводников  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  ( $n = 1-6$ ), сверхпроводящей  $\text{Ln}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  керамики, двойных кобальтитов  $\text{Ln}_2\text{BaCoO}_5$  с эффектом гигантского магнитосопротивления ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$  и др.), катодных материалов для источников тока [33–38]. Существенно уточнены ключевые термодинамические величины энтальпий образования ионов кальция, бария, иттрия и празеодима в бесконечно разбавленном растворе и энтальпии образования галогенидов в кристаллическом состоянии [39, 40]. Надежные данные по энтальпиям образования ионов необходимы для определения энтальпий образования неорганических соединений, например, для недавно исследованных двойных солей  $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [41, 42] и неорганического аналога сульфата аммония – сульфамата аммония  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$  [43], являющихся компонентами комплексных удобрений.

Методом вакуумной адиабатической калориметрии проводятся измерения теплоемкости в области температур 5–350 К (точность определения 0.2–0.5%), изучаются фазовые переходы соединений, определяются их характеристики. (А.И. Дружинина). Высокая чувствительность метода позволяет выявить тонкие структурные эффекты, происходящие с ростом температуры [43–45]. На основании полученных данных рас-

считываются основные термодинамические функции и функции образования исследуемых веществ.

Полученные в лаборатории ключевые величины используются в мировых фундаментальных справочниках, базах данных, монографиях для построения термодинамических моделей и оптимизации направленного синтеза в промышленном производстве новых материалов.

**Масс-спектрометрия.** Метод ВТМС незаменим при исследовании газовой фазы в различных процессах, где парциальное давление изучаемого компонента крайне мало и измерение его иными классическими методами затруднено. В группе Н.С. Чилингарова исследуют ионные жидкости — органические ионные соли, жидкие при комнатной температуре [46]. До 2005 г. было принято считать, что они не могут дать измеряемых значений давления насыщенного пара при температурах, ниже температур их разложения. Лишь в конце 2000-х гг. в мировой литературе появились значения давления насыщенного пара и энтальпий испарения для некоторых ионных жидкостей, что привело к активной работе исследователей в этой области по всему миру.

Работа с термически лабильными и легко фрагментирующимися в ходе электронной ионизации производными фуллера потребовала использования ряда современных мягких методов десорбции и ионизации для масс-спектрометрического анализа. С середины 2000-х годов сотрудники лаборатории развивают масс-спектрометрические методики анализа производных фуллеренов с использованием методов МАЛДИ [47, 48] и ИЭР [49, 50].

Другим направлением, ведущимся в группе Н.С. Чилингарова, является исследование поверхностной диффузии атомарного фтора на металлах платиновой группы, обнаруженной в ходе исследования методом ВТМС высших фторидов лантаноидов и комплексных фторидов переходных элементов [51]. Данное явление позволяет осуществлять дефторирование фторида переходного или редкоземельного металла в узких областях неоднородности поверхности металлической платины в результате стока атомарного фтора. Этот эффект позволяет создавать пространственно-локализованные маски фторида металла на поверхности металлической платины.

**Квантово-химическое моделирование.** Необходимость объяснения обнаруженных закономерностей и интерпретации спектральных данных, а также развития направленного дизайна функциональных производных фуллеренов с требуемыми свойствами привели к появлению в лаборатории около 2000 г. квантово-химических расчетных исследований, развиваемых в группе И.Н. Иоффе. Были разработаны методы предсказания наибо-

лее вероятных продуктов полиприсоединения к фуллеренам, которые были верифицированы на экспериментально обнаруженных семействах га-логен- и трифторметилфуллеренов [52]. Впоследствии подобные подходы были расширены и на сложные реакции, для которых оказалось необходимо сопоставлять устойчивость промежуточных продуктов лимитирующих стадий. Одновременно в лаборатории решали задачи по определению структуры синтезированных производных фуллеренов по косвенным экспериментальным данным, например, по данным спектроскопии ЯМР [53]. В связи с этим стали развиваться работы по расчетному моделированию спектральной информации, получаемой из других спектральных методов, таких как ЭПР, ИК и КР, УФ, а также задачи по моделированию окислительно-восстановительных характеристик исследуемых соединений. От расчетов продуктов реакций и региохимических дескрипторов произошел естественный переход к непосредственному расчетному моделированию механизмов реакций, что позволило объяснить, в частности, уникальное явление каркасных перегруппировок, обнаруженных при высокотемпературном хлорировании фуллеренов [54].

Помимо исследований в области фуллеренов, которые из-за своего большого размера ограничены использованием метода функционала плотности, в лаборатории ведется изучение строения поверхностей потенциальной энергии для возбужденных состояний различных органических хромофоров из семейств производных стильбена и азобензола. К этим молекулам применимы как широко употребляемые расчетные методы, подобные времязависимому методу функционала плотности (TDDFT) в варианте линейного отклика, так и *ab initio* методы с явным учетом электронной корреляции, такие как многоконфигурационные методы самосогласованного поля и теории возмущений. С помощью этих методов удалось понять многие особенности механизмов реакций стильбенов и азобензола в возбужденных состояниях и интерпретировать соответствующие экспериментальные данные фемтосекундной спектроскопии, как электронной, так и спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния [55].

**Исследование углеродных наноструктур.** С начала 2000-х гг. наибольшее внимание было сосредоточено на определении строения и свойств хлор- и бромфуллеренов [56, 57] перфторалкильных производных фуллеренов [48, 53, 58], а также развитию и методов синтеза органических производных фуллеренов [59–61]. Такие работы стали возможны благодаря появлению к середине 2000-х гг. в Московском университете приборной базы, позволяющей оперативно проводить спектральные и структурные исследования. Практика центров коллективного пользования позволила

привлекать к исследованию современное масс-спектрометрическое и спектроскопическое оборудование. В лаборатории термохимии была организована работа по полупрепаративному разделению и очистке индивидуальных фуллеренов и их производных методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [62].

Большие успехи в изучении химии фуллеренов, строения новых соединений во многом связаны с применением рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения накопительного кольца BESSY (Берлин, Германия). Использование синхротронного излучения стало возможным благодаря многолетнему сотрудничеству проф. С.И. Троянова с группой проф. Э. Кемница из Берлинского университета Гумбольдтов. За это время проф. С.И. Троянов определил строение более трехсот различных производных фуллеренов, что составляет приблизительно пятую часть всех фуллереновых структур, депонированных в Кембриджском кристаллографическом банке данных.

Разработанные методики хлорирования и трифторметилирования были успешно адаптированы для высших фуллеренов  $C_{78}$ – $C_{108}$ , присутствующих в фуллереновой саже в малых и даже следовых количествах. Во многом благодаря функционализации удалось определить строение многочисленных изомеров высших фуллеренов, в том числе и “гигантских”  $C_{100}$ – $C_{108}$  [63, 64]. Исследования в этой области привели к открытию т.н. “неклассических” структур – производных фуллеренов, в которых в результате каркасных перегруппировок образовались сочлененные пятичленные циклы или за счет выброса фрагмента  $C_2$  образовались семичленные циклы [54, 65, 66].

В настоящее время интерес к фуллеренам и родственным углеродным наноструктурам связан с их применением в органической оптоэлектронике в качестве электроакцепторных полупроводников с электронным типом проводимости. Для определения взаимосвязи между особенностями молекулярного и электронного строения производных фуллеренов, электроакцепторности, а также поведения их ионов и ион-радикалов в конденсированной фазе с 2007 ведется совместная работа с группами проф. Т.В. Магдесиевой и проф. А.Х. Воробьева (химический факультет МГУ) в области электрохимии, спектроскопии ЭПР и *in situ* ЭПР спектроскопии [62, 67, 68]. Наиболее неожиданным результатом работы стало обнаружение производных фуллеренов, в которых идет обратимая трансформация углеродного каркаса в ходе переноса электрона.

В 2010 г. были начаты исследования в области фотовольтаической активности ряда новых производных фуллеренов (совместно с группой

проф. Д.Ю. Парашука, физический факультет МГУ), что позволило выявить ряд перспективных акцепторов на основе фуллеренов [69, 70], перенять опыт конструирования тонкопленочных фотовольтаических устройств и методов их тестирования, а также организовать в стенах лаборатории опытный стенд для создания тонкопленочных оптоэлектронных устройств.

Появление новых экспериментальных направлений значительно расширило диапазон проводимых в лаборатории исследований и позволило осуществить практически весь цикл работ по созданию оптоэлектронных устройств на основе фуллеренов. Он включает в себя дизайн и синтез электроакцепторных производных фуллеренов, экспериментальное определение их электронных и оптических свойств, создание на их основе фотоактивных материалов, конструирование и определение характеристик фотовольтаических устройств.

Развитие знаний об особенностях физико-химических свойств фуллеренов и их производных, а также взаимосвязи между молекулярным и электронным строением и появление новых инструментальных методов, доступных сотрудникам лаборатории, послужили триггером возникновения новой тематики. Она связана с синтезом и исследованием электронных свойств родственных объектов – пирамидализованных полиенов – полиненасыщенных каркасных структур, состоящих из конденсированных пяти- и шестичленных циклов, но, в отличие фуллеренов, не образующих замкнутой клетки. Из-за высокого сродства к электрону и электронному типу проводимости данные соединения являются перспективным материалом для создания тонкопленочных полевых транзисторов и фотовольтаических устройств. Благодаря сотрудничеству с группой К. Амшарова (Университет имени Фридриха-Александра в Эрлангене и Нюрнберге, Германия) был осуществлен полный синтез ряда пирамидализованных полиенов, установлены их молекулярное и электронное строение, и начата работа по созданию фотовольтаических устройств на их основе [71, 72].

Постановка в лаборатории фундаментальных научных исследований всегда привлекала к ней много желающих пройти курс обучения или экспериментальную практику. Систематическое обучение студентов лаборатории было начато еще В.Ф. Лугининым. С тех пор подготовка высококвалифицированных специалистов-термохимиков всегда занимала видное место в работе лаборатории.

Ежегодно в лаборатории выполняется большое количество курсовых работ не только по физической химии, но и по неорганической, аналитической и органической химии, а также по кван-

товой химии. При выполнении курсовых работ студенты имеют возможность использовать современные спектральные методики (спектроскопия ЯМР, ЭПР, ИК, спектроскопия поглощения и люминесценции, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия), а также самостоятельно работать на современном аналитическом оборудовании. Распределяющиеся в лабораторию студенты и аспиранты имеют возможность проходить стажировку в зарубежных институтах в исследовательских группах в рамках проектов международного сотрудничества по научной работе.

Раннее начало научно-исследовательской работы, накопленный опыт и навыки экспериментальной и теоретической работы позволяет старшекурсникам успешно выполнять дипломную работу, которая во многих случаях становится основой их будущих диссертационных исследований и предопределяет их карьеру. За прошедшие годы были подготовлены специалисты как в области классической термодинамики, так и в областях химии новых углеродных структур, масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР, рентгеноструктурного анализа и квантово-химического моделирования. Выпускники лаборатории термодинамики успешно работают во многих городах России и за рубежом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolesov V.P. // Pure Appl. Chem. 1992. V. 64. P. 9.
2. Колесов В.П., Сидоров Л.Н. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 65. С. 577.
3. Зайцева (Баум) Е.А., Любина Г.И. Владимир Федорович Лугинин. 1834–1911. М.: Изд-во МГУ, 2012. 686 с.
4. Лугинин В.Ф. Описание различных методов определения теплот горения органических соединений. М.: Тип. Иноземцева Д.И., 1894.
5. Каблуков И.А. Термохимия. М.-Л.: Госхимтехиздат, 1931.
6. Swientoslawski W. // in: Proc 2th Int. Conf. Chem. Brussels, 1921.
7. Попов М.М., Широких Р.К. // Z. Phys. Chem. 1933. A167. P. 183.
8. Попов М.М. Термометрия и калориметрия. 2-е изд. М.: Изд-во МГУ, 1954. 942 с.
9. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Т. 1. Т. 2. М.: Изд-во МГУ, 1964, 1966.
10. Варущенко Р.М., Дружинина А.И. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 2446.
11. Варущенко Р.М., Гальченко Г.Л., Медведев В.А. // Там же. 1977. Т. 51. С. 992.
12. Boltalina O.V., Sidorov L.N., Borshchevsky A.Ya. et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1993. V. 7. P. 1009.
13. Boltalina O.V., Dashkova E.V., Sidorov L.N. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 256. P. 253.
14. Boltalina O.V., Ioffe I.N., Sorokin I.D., Sidorov L.N. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 9561.
15. Boltalina O.V., Ioffe I.N., Sidorov L.N., Seifert G., Vietze K. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 9745.
16. Kolesov V.P., Pimenova S.M., Pavlovich V.K. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1996. V. 28. P. 1121.
17. Pimenova S.M., Kolesov V.P., Volkov Yu.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 1997. V. 71. P. 1937.
18. Болталинина О.В., Галева Н.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 661.
19. Сидоров Л.Н., Болталинина О.В. // Там же. 2002. Т. 71. С. 611.
20. Горюнков А.А., Овчинникова Н.С., Трушков И.В., Юровская М.А. // Там же. 2007. Т. 76. С. 323.
21. Boltalina O.V., Sidorov L.N., Sukhanova E.V., Sorokin I.D. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 230. P. 567.
22. Boltalina O.V., Goryunkov A.A., Markov V.Y. et al. // Int. J. Mass Spec. 2003. V. 228. P. 807.
23. Kepman A.V., Sukhovkhorov V.F., Tressaud A. et al. // J. Fluor. Chem. 2006. V. 127. P. 832.
24. Boltalina O.V., Markov V.Y., Taylor R., Waugh M.P. // Chem. Commun. 1996. V. 22. P. 2549.
25. Neretin I.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Y. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 3273.
26. Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1999. V. 31. P. 1321.
27. Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 5403.
28. Papina T.S., Lukyanova V.A., Goryunkov A.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 81. P. 1560.
29. Romanova N.A., Papina T.S., Lukyanova V.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 66. P. 59.
30. Skokan E.V., Privalov V.I., Arkhangel'skii I.V., Davydov V.Y. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 2050.
31. Pimenova S.M., Lukyanova V.A., Ilin D.Y. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 132. P. 316.
32. Lukyanova V.A., Pimenova S.M., Druzhinina A.I. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2018. V. 124. P. 43.
33. Alyoshin V.A., Mikhailova D.A., Antipov E.V. et al. // J. Alloys Compd. 1999. V. 284. P. 108.
34. Monayenkova A.S., Popova A.A., Tiphlova L.A. et al. // Thermochim. Acta. 2005. V. 430. P. 83.
35. Efremova M.M., Popova A.A., Monayenkova A.S. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 452. P. 99.
36. Uspenskaya I.A., Tiphlova L.A., Popova A.A. et al. // Ibid. 2009. V. 453. P. 241.
37. Ковба М.Л., Тифлова Л.А., Истомин С.Я., и др. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. С. 387.
38. Ковба М.Л., Монаенкова А.С., Тифлова Л.А. и др. // Там же. 2012. Т. 86. С. 1307.
39. Monayenkova A.S., Lezhava S.A., Popova A.A., Tiphlova L.A. // J. Chem. Thermodyn. 2001. V. 33. P. 1679.
40. Monayenkova A.S., Vorob'ev A.F., Popova A.A., Tiphlova L.A. // Ibid. 2002. V. 34. P. 1777.
41. Kosova D.A., Druzhinina A.I., Tiflova L.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2018. V. 118. P. 206.

42. *Grishchenko R.O., Druzhinina A.I., Tiflova L.A., Monayenkova A.S.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2018. V. 122. P. 194.
43. *Kosova D.A., Druzhinina A.I., Tiflova L.A. et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 132. P. 432.
44. *Krol O.V., Druzhinina A.I., Varushchenko R.M. et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2008. V. 40. P. 549.
45. *Joseph A., Bernardes C.E.S., Druzhinina A.I. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. P. 1918.
46. *Chilingarov N.S., Zhirov M.S., Shmykova A.M. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 122. P. 4622.
47. *Streletskiy A.V., Kouvitcho I.V., Esipov S.F., Boltalina O.V.* // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2002. V. 16. P. 99.
48. *Dorozhkin E.I., Ignat'eva D.V., Tamm N.B. et al.* // *Chem.-Eur. J.* 2006. V. 12. P. 3876.
49. *Drewello T., Frauendorf H., Herzsuh R. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 405. P. 93.
50. *Goryunkov A.A., Mazej Z., Žemva B. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2006. V. 16. P. 159.
51. *Chilingarov N.S., Borschevsky A.Y., Romanovsky B.V., Sidorov L.N.* // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. P. 26372.
52. *Ignat'eva D.V., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Sidorov L.N.* // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. P. 13009.
53. *Dorozhkin E.I., Goryunkov A.A., Ioffe I.N. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2007. P. 5082.
54. *Ioffe I.N., Mazaleva O.N., Sidorov L.N. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 11226.
55. *Quick M., Dobryakov A.L., Ioffe I.N. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2018. V. 122. P. 1049.
56. *Troyanov S.I., Kemnitz E.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2005. P. 4951.
57. *Troyanov S.I., Kemnitz E.* // *Curr. Org. Chem.* 2012. V. 16. P. 1060.
58. *Pimenova A.S., Kozlov A.A., Goryunkov A.A. et al.* // *Chem. Commun.* 2007. P. 374.
59. *Ioutsi V.A., Zadorin A.A., Khavrel P.A. et al.* // *Tetrahedron.* 2010. V. 66. P. 3037.
60. *Ovchinnikova N.S., Ignateva D.V., Tamm N.B. et al.* // *New J. Chem.* 2008. V. 32. P. 89.
61. *Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Khavrel P.A. et al.* // *Chem. Commun.* 2007. P. 704.
62. *Kosaya M.P., Rybalchenko A.V., Lukonina N.S. et al.* // *Chem.-Asian J.* 2018. V. 13. P. 1920.
63. *Wang S., Yang S., Kemnitz E., Troyanov S.I.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 5741.
64. *Fritz M.A., Kemnitz E., Troyanov S.I.* // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 14577.
65. *Ioffe I.N., Goryunkov A.A., Tamm N.B. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 5904.
66. *Ioffe I.N., Chen C., Yang S. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 4784.
67. *Goryunkov A.A., Kornienko E.S., Magdesieva T.V. et al.* // *Dalton Trans.* 2008. P. 6886.
68. *Samoylova N.A., Belov N.M., Brotsman V.A. et al.* // *Chem.-Eur. J.* 2013. V. 19. P. 17969–17979.
69. *Brotsman V.A., Ioutsi V.A., Rybalchenko A.V. et al.* // *Electrochem. Acta.* 2016. V. 219. P. 130.
70. *Brotsman V.A., Rybalchenko A.V., Zubov D.N. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. P. 3278.
71. *Papaianina O., Akhmetov V.A., Goryunkov A.A. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 4834.
72. *Spisak S.N., Li J., Rogachev A.Y., Wei Z. et al.* // *Organometallics.* 2016. V. 35. P. 3105.