Conference Cluster

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

20-24 сентября 2021 г.
Иваново, Россия

КЛАСТЕР КОНФЕРЕНЦИЙ 2021

XIV МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ»

XI МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ»

VI МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

XIII ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ» (КРЕСТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ)

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Российская академия наук
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Ивановский государственный химико-технологический университет

КЛАСТЕР КОНФЕРЕНЦИЙ 2021:

XIV Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах»

XI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»

VI Международная научная конференция по химии и химической технологии

XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения)

20–24 сентября 2021
г. Иваново

Кластер Конференций 2021 проводится при участии и поддержке:

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
	Российская академия наук
	Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
	Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
	Ивановский государственный химико-технологический университет
	ООО «Компания Хеликон»
	ООО «Техноинфо Лтд»
	Компания INTERTECH Corporation
	НПП «Технофильтр»
	ЗАО «ШАГ»
	АО "НПП "Исток" им. Шокина"

Информационная поддержка
Журнал физической химии

КЛАСТЕР КОНФЕРЕНЦИЙ 2021
Организационный комитет

Сопредседатели: чл.-корр. РАН Иванов В.К. (ИОНХ РАН, Москва)
д.х.н. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)

Ученый секретари: к.х.н. Алексеева О.В., ИХР РАН, Иваново
к.х.н. Куликова О.М., ИХР РАН, Иваново
к.х.н. Шмуклер Л.Э., ИХР РАН, Иваново

проф. Агафонов А.В. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Антина Е.В. (ИХР РАН, Иваново)
чл.-корр. РАН Антипин И.С. (КФУ, Казань)
проф. Асланов Л.А. (МГУ, Москва)
чл.-корр. Бачурин С.О. (ИФАВ РАН, Черноголовка)
проф. Бештер-Рогач М. (Университет Любляны, Словения)
д.ф.-м.н. Будков Ю.А. (НИУ ВШЭ, Москва)
акад. РАН Бузник В.М. (ВИАМ, Москва)
проф. Бутман М.Ф. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Бухнер Р. (Университет Регенсбурга, Германия)
проф. Вацадзе С.З. (МГУ, Москва)
проф. Викторов А.И. (СПбГУ, С.-Петербург)
к.х.н. Виноградов В.В. (ИТМО, С-Петербург)
д.т.н. Вошкин А.А. (ИОНХ РАН, Москва)
чл.-корр. РАН Гудилин Е.А. (МГУ, Москва)
чл.-корр. РАН Гусаров В.В. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С-Петербург)
проф. Душкин А.В. (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)
проф. Захаров А.Г. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Идрисси А. (Университет Лилля, Франция)
акад. РАН Иевлев В.М. (МГУ, Москва)
проф. Жариков Е.В. (ИОФ РАН, Москва)
проф. Калиничев А. (Институт горного дела и телекоммуникаций Атлантики, Франция)
чл.-корр. РАН Калмыков С.Н. (МГУ, Москва)
проф. Калугин О.Н. (ХНУ им. В.Н. Каразина, Украина)
проф. Каманина Н.В. (ГОИ им.С.И.Вавилова, С.-Петербург)
проф. Кесслер В. (Шведский сельскохозяйственный университет, Швеция)
проф. Козик В.В. (ТГУ, Томск)
д.х.н. Козюхин С.А. (ИОНХ РАН, Москва)
чл.-корр. РАН Койфман О.И. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Колкер А.М. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Корнышев А. (Имперский колледж, Великобритания)
акад. РАН Кузнецов Н.Т. (ИОНХ РАН, Москва)
акад. РАН Кукушкин В.Ю. (СПбГУ, С.-Петербург)
проф. Кукушкин С.А. (ИПМаш. РАН, С.-Петербург)
проф. Леонюк Н.И. (МГУ, Москва)
проф. Ломова Т.Н. (ИХР РАН, Иваново)
акад. РАН Лысак В.И. (ВолгГТУ, Волгоград)
акад. РАН Ляхов Н.З. (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)
проф. Мамардашвили Н.Ж. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Мартьянов О.Н. (ИК СО РАН, Новосибирск)
проф. Носков С. (Университет Калгари, Канада)
проф. Перлович Г.Л. (ИХР РАН, Иваново)
акад. РАН Ремпель А.А.(Имет УрО РАН, Екатеринбург)
д.х.н. Румянцев Е.В. (ИВГПУ, Иваново)
проф. Сафонова Л.П., (ИХР РАН, Иваново)
акад. РАН Сергиенко В.И. (ДВО РАН, Владивосток)
проф. Соломонов Б.Н. (КФУ, Казань)
проф. Сырбу С.А. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Терехова И.В. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Тетко И. (Институт структурной биологии, Мюнхен)
проф. Усольцева Н.В. (ИвГУ, Иваново)
проф. Федоров П.П. (ИОФ РАН, Москва)
проф. Федорова О.А. (ИНЭОС РАН, Москва)
проф. Федотова М.В. (ИХР РАН, Иваново)
акад. РАН Холькин А.И. (ИОНХ РАН, Москва)
акад. РАН Цивадзе А.Ю. (ИФХ РАН, Москва)
проф. Шилова О.А. (ИХС РАН, С.- Петербург)
проф. Штырлин Ю. Г. (НОЦ фармацевтики КФУ, Казань)
проф. Щеблыкин И. (Университет г. Лунд, Швеция)

Программный комитет

XIV Международная научная конференция
«Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах»

Председатель: д.х.н. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Асланов Л.А. (МГУ, Москва)
проф. Антина Е.В. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Колкер А.М. (ИХР РАН, Иваново)
акад. РАН Кукушкин В.Ю. (СПбГУ, С.-Петербург)
проф. Сафонова Л.П. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Федотова М.В. (ИХР РАН, Иваново)

XI Международная научная конференция
«Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»

Председатель: проф. Мамардашвили Н.Ж.(ИХР РАН, Иваново)
проф. Агафонов А.В. (ИХР РАН, Иваново)
д.х.н. Виноградов В.В. (ИТМО, Санкт-Петербург)
чл.-корр. РАН Гусаров В.В. (ФТИ РАН, С-Петербург)
проф. Душкин А.В. (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)
проф. Перлович Г.Л. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Шилова О.А. (ИХС РАН, С.- Петербург)

VI Международная научная конференция по химии и химической технологии

Председатель: чл.-корр. РАН Иванов В.К. (ИОНХ РАН, Москва)
д.т.н. Вошкин А.А. (ИОНХ РАН, Москва)
акад. РАН Лысак В.И. (ВолгГТУ, Волгоград)
акад. РАН Ляхов Н.З. (ИХТТМ, Новосибирск)
акад. РАН Сергиенко В.И. (ДВО РАН, Владивосток)
акад. РАН Холькин А.И. (ИОНХ РАН, Москва)

XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения)

Председатель: к.х.н. Манин А.Н. (ИХР РАН, Иваново)
к.х.н. Антина Л.А. (ИХР РАН, Иваново)
к.х.н. Бичан Н.Г. (ИХР РАН, Иваново)
д.ф.-м.н. Будков Ю.А. (НИУ ВШЭ, Москва)
к.х.н. Ксенофонтов А.А. (ИХР РАН, Иваново)
к.ф.-м.н. Ходов И.А. (ИХР РАН, Иваново)

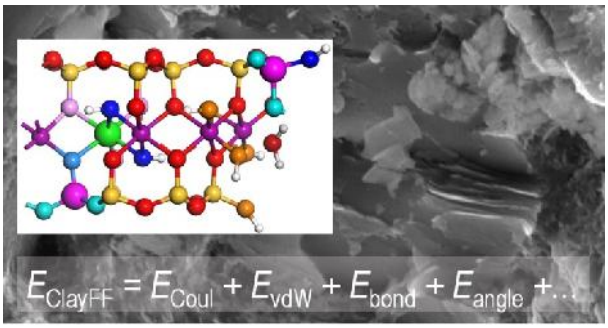
ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ

Баско А.В. (ИХР РАН, Иваново)
Белов К.В. (ИХР РАН, Иваново)
Ефремова Л.С. (ИХР РАН, Иваново)
Иванов К.В. (ИХР РАН, Иваново)
Каликин Н.Н. (ИХР РАН, Иваново)
Калягин А.А. (ИХР РАН, Иваново)
Носков А.В. (ИХР РАН, Иваново)
Одинцова Е. Г. (ИХР РАН, Иваново)
Потемкина О.И. (ИХР РАН, Иваново)
Пуховский Ю.П. (ИХР РАН, Иваново)
Рамазанова А.Г. (ИХР РАН, Иваново)
Трусова Т.А. (ИХР РАН, Иваново)

НОВЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА МИНЕРАЛ-РАСТВОР С ПОМОЩЬЮ СИЛОВОГО ПОЛЯ CLAYFF

Kalinichev A.G.[1,2]
[1]*Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 - Institut Mines-Télécom Atlantique, Université de Nantes, CNRS/IN2P3) Nantes, France*
[2]*Международная лаборатория суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа НИУ ВШЭ, г. Москва, Россия*
kalinich@subatech.in2p3.fr

Для детального понимания на фундаментальном молекулярном уровне и надежного предсказания термодинамических, структурных и транспортных свойств "связанной" воды в нанопорах и на поверхностях раздела глин и других природных и синтетических нанопористых материалов методы атомистического компьютерного моделирования часто играют незаменимую роль. Такие материалы имеют очень много важных геохимических, технологических и экологических приложений, а их экспериментальное изучение и характеризация на нанометровом масштабе не только не всегда возможно, но и результаты возможных измерений чаще всего не поддаются однозначной интерпретации для извлечения и количественной оценки вкладов поверхностей и нанопорового пространства в суммарные свойства материала на основе таких данных и требуют дополнительного построения каких-либо молекулярных моделей (обычно – чисто качественных и довольно умозрительных). Методы атомистического компьютерного моделирования служат здесь незаменимым подспорьем и существенно дополняют данные измерений, даже если таковые имеются.



Однако построению точных и реалистичных молекулярных моделей таких сложных материалов, как гидратированные глины, цементные системы и т.п. препятствует великое разнообразие их составов, и значительный вклад структурного и композиционного беспорядка. Силовое поле ClayFF [1] изначально было разработано для преодоления именно этих трудностей в компьютерном моделировании таких материалов и адсорбции различных неорганических и органических молекул на их поверхностях. В лекции будет дан краткий обзор расширенных возможностей применения новой параметризации ClayFF для атомистического компьютерного моделирования упомянутых материалов с особым акцентом на самые новейшие результаты, позволяющие строить и количественно изучать более совершенные модели в самых различных областях применения [2-5].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2019-2021 годах.

1. R.T. Cygan, J.-J. Liang, A.G. Kalinichev. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 1255-1266.
2. M. Pouvreau et al. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 14757-14771.
3. M. Pouvreau et al. *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 11628–11638.
4. R.T. Cygan, J.A. Greathouse, A.G. Kalinichev. *J. Phys. Chem. C*, 2021, **126**, (in print).
5. A.G. Kalinichev. *AIPEA Educational Series*, **3**, p.1-36, 2021, (in print).

DESIGN AND SYNTHESIS OF NEW FUNCTIONAL MATERIALS AND MOLECULAR DEVICES ON THE BASE OF TETRAPYRROLIC MACROCYCLIC COMPOUNDS

Mamardashvili N.Zh.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
ngm@isc-ras.ru

An important problem of modern chemistry is a design of new hybrid organo-inorganic materials on the base of macrocyclic architectures with well-defined geometries and functional properties. Porphyrins, calix[4]pyrroles, calix[4]arenes, oxacalix-[2]-arenes-[2] and resorcinarenes are extremely useful for this purpose. Their unique properties are the result of the unusual geometric and electronic structure of the macrocycles containing a developed aromatic conjugated system. Selective chemical modification of porphyrins by fragments of other classes of compounds makes it possible to synthesize molecular systems different in their nature and positions of

the reaction centers relative to each other. The lecture discusses last advances in the field of synthesis and functional properties of porphyrins modified by other macrocyclic compounds, and molecular fragments containing bulky fragments of different generations capable to form inclusion complexes with substrates of different nature. It analyses the dependence of the spectral-luminescence properties, binding ability and photo-activity of selectively modified porphyrins on the number and position of the substituents, as well as on the presence of cations and anions in the reaction system. It is shown how the functional properties of the porphyrin based materials depend on the conformation mobility of substituents and the possibility of formation of intramolecular cavities and channels of various shapes in them, and how the selectivity and high sensitivity of porphyrins to low-energy effects provide the possibility for controlling the chemical processes occurring with the participation of these compounds. These characteristics together with easily tunable shapes of molecules turn the considered porphyrin-based molecular devices and functional materials into ideal receptors for extraction, directional transport and sustained release of substances of different nature, catalysts for redox processes, photosensitizers for photodynamic therapy of cancer, sensitive elements of solar cells, and sensors for analyzing the composition of exhaled air. The presented material is quite relevant to researchers whose work is associated with preparation of novel "chemo-sensitive" (i.e., selectively interacting with other chemical substances as receptors, sensors or photo-catalysts) or "size-responsive" (i.e., capable of separating, storing, and transporting aggressive, toxic or explosive chemical species of different nature) multifunctional materials with the desired, and practically useful properties.

Acknowledgements. *This work received support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (№ 075-15-2021-579) and employed the equipment of the Shared Facilities Center "Upper Volga Regional Center of Physicochemical Studies".*

SURFACE ACTIVE IONIC LIQUIDS: MYTHS AND REALITY

Bešter-Rogač M.
Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Slovenia
marija.bester@fkkt.uni-lj.si

In recent years, surface active ionic liquids (SAILs) have proven to be excellent model systems to study the influence of cation and anion structure, such as alkyl chain length [1,2], and isomerism [3, 4].

In many aspects, the micellization behavior of SAILS is identical to that of "classical" cationic surfactants: the critical micelle concentration decreases with the length of the hydrophobic chain and exhibits a minimum in the temperature dependence. In general, the micellization process is endothermic at low temperatures and exothermic at high temperatures, but the influence of counterions plays an extremely important role.

It was found that the hydrophobicity of counterions obviously contributes to the change of heat capacity related to the removal of the water-accessible surface group from contact with water in the micellization process, when the nonpolar groups are buried in micelles. It was confirmed that hydrophobic anions (as for example trifluoromethanesulfonate and trifluoroacetate) are partially incorporated into the micelles [5].

While the isomerism of the anion (such as ortho-, meta-, and par a-hydroxybenzoate) affects the micellization process of 1-dodecyl-3-methylimidazolium cation in water crucially [3], the isomerism of the cation, studied on N-dodecyl-(2, 3, or 4)-methylimidazolium bromides in water, has little observable effect [4].

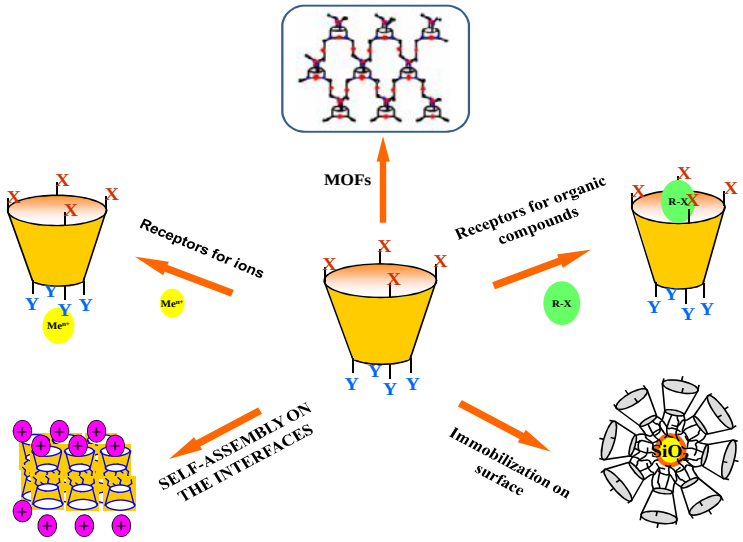
Despite the fact that SAILs behave similarly to conventional surfactants, they offer many more opportunities to study self-assembly processes in solutions due to possible variations in chain length and counterions. Even more, SAILs can serve as an excellent model system to study aggregation processes in water, covering the whole compositional range, i.e., from self-assembly to confined systems. In the talk, some preliminary results on the system 1-butyl-3-methylimidazolium octanoate + water will be presented.

1. B. Šarac, Ž. Medoš, A. Cognigni, K. Bica, L.-J. Chen, M. Bešter-Rogač. *Colloid Surf. A,* 2017, **532**, 609–617
2. I. Čobanov, B. Šarac, Ž. Medoš, M. Vraneš, S. Gadžurić, N. Zec, M. Bešter-Rogač. *J. Mol. Liquids,* 2018, **271,** 437–442.
3. I. Čobanov, B. Šarac, Ž. Medoš, A. Tot, M. Vraneš, S. Gadžurič , M. Bešter-Rogač. *J. Mol. Liquids,* 2020, **301**, 112419.
4. I. Čobanov, B. Šarac, Ž . Medoš, A. Tot, M. Vraneš, S. Gadžurič , M. Bešter-Rogač. *J. Mol. Liquids, 2021*, **337**, 116353.
5. S. Friesen, T. Buchner, A. Cognini, K. Bica, R. Buchner, *Langmuir*, 2017, **33**, 9844-9856.

SUPRAMOLECULAR SYSTEMS BASED ON CALIX[4]ARENES: A PLATFORM FOR NANOMATERIALS DESIGN BY SELF-ASSEMBLY

Antipin I.S.[1,2], Solovieva S.E.[1,2], Burilov V.A.[1], Ovsyannikov S.A.[2]
[1]*Kazan Federal University, Kazan, Russia*
[2]*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia*
iantipin54@yandex.ru

Lower rim thiacalix[4]arenes derivatives in *cone* and *1,3-alternate* conformations have many advantages to create a wide range of precursors for the design of very sophisticated supramolecular architectures.



These compounds can be considered as technological platform for nanomaterials design by self-assembly method. Particular attention will be paid to the application of calixarene derivatives for the construction of various supramolecular and nanosystems, devices and smart materials: colloid nanoparticles, catalytic systems, metal-coordinated networks, Langmuir-Blodgett nanolayers, molecular magnets etc.

The authors gratefully acknowledge of the RSF (19-13-00095 and 19-73-20035) for the financial support.

MOLECULAR THERMODYNAMICS FOR MICELLE-MEDIATED SEPARATION OF BIOCOMPONENTS

Safonova E.A., Iakovleva E.A., Gotlib I.Yu., Victorov A.I.
St Petersburg State University, St Petersburg, Russia
victorov_a@yahoo.com

In chemical and biomolecular engineering, micelle mediated separation has become an important tool that is widely used for cloud-point extraction, purification, controlled release and delivery of chemicals [1,2]. Examples are numerous and include applications of micelles formed by surfactants and their formulations as well as block copolymer micelles in cosmetics, pharmacy, medicine, oil industry, etc. [3,4]

Whereas a substantial amount of knowledge has mainly been amassed from experimental experience and voluminous empirical data, the development of a rigorous statistical mechanical theory has been hampered, owing to structural complexity of micellar systems that are strongly nonuniform on the scale of a single aggregate and are not well-suited for coarse graining and application of the theoretical approaches developed for macromolecular systems, including self-consistent field techniques.

Molecular simulations have progressed tremendously within the last 20 years and helped to establish peculiar microscopic features of quite a number of specific micellar systems yet simulations remain generally too time-consuming to be applied for engineering applications. Therefore, the molecular-thermodynamic approaches that have been first proposed in the early nineties and combine accurate empirical correlations with the elements of rigorous statistical mechanics remain the most effective approach for correlating experimental data and predicting the aggregation behavior of micellar systems from the molecular characteristics of components [5].

The core problem is to model the distribution of solute molecules between the micelle and the surrounding solvent depending on the shape (sphere, wormlike, vesicle or other) and size distribution of the aggregates. Description of the liquid-liquid phase split and of the cloud-point curves for a micellar solution is another hard problem that includes modeling of intermicellar interactions and the development of the osmotic equations of state. Theoretical description of the details of solute partitioning in such systems is a particularly challenging task.

In this work we overview the molecular-thermodynamic approaches available for describing the partitioning of solutes in micellar systems formed by surfactants and their mixtures, including classical molecular-thermodynamic aggregation models, mean-field models of block copolymer micelles, COSMOmic [6], single-chain self-consistent field approach [7] and versions of the molecular-thermodynamic models developed in our group. We discuss recent trends in the field and summarize model limitations and challenges.

This work was supported by the Russian Science Foundation, grant # 20-13-00038.

1. C. Solans, H. Kunieda. Industrial applications of microemulsions. Surfactant Sci. Ser., v66, NY, 1997.
2. T. Tadros Applied surfactants: principles and applications, Wiley, 2008.
3. N. Nasongkla et al. *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2427–2430.
4. A. Attia et al. *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, 2011, **16**, 182–194.
5. R. Nagarajan Self-Assembly: From Surfactants to Nanoparticles, Wiley, 2019.
6. A. Koneva et al. *Colloids and Surfaces A*, 2018, **538**, 45–55.
7. R. Nap et al. *Biophys. J.*, 2014, **107**, 1970–1979.

HYDRATION AND COUNTERION-BINDING OF SOME COMMON NEUROTRANSMITTERS

Buchner R.[1], Friesen S.[1], Fedotova M.V.[2], Kruchinin S.E.[2], Bešter-Rogač M.[3],
[2]*Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Regensburg, Germany*
[2]*Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*
[3]*Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Slovenia*
richard.buchner@chemie.uni-regensburg.de

Neurotransmitters (NTs) are a class of small, biologically active molecules essential for signal propagation in living organisms as they transmit signals across the synaptic cleft connecting two neurons or joining a muscle cell and a neuron. In this process the excitation potential moving along the presynaptic nerve triggers NT release from storage vesicles at the end of the axon into the synaptic cleft. The NT then diffuses across this gap and, by binding to specific receptors on the postsynaptic neuron, excites or inhibits the electrical signal carrying information further. Obviously, NT action arises from specific interactions with their receptors. However, in the synaptic cleft these molecules interact with water and other dissolved molecules and ions, which affects their binding behavior, metabolism and reuptake [1,2].

In this contribution, we compare the hydration and -where appropriate- counterion binding of three common neurotransmitters, namely acetylcholine (ACh^+, as chloride salt), γ-aminobutyric acid (GABA), and glutamate (Glu^-, as sodium salt [3]). These three NTs have similar size and shape but either carry a single positive charge (ACh^+), are zwitterions (GABA) or combine a zwitterionic moiety with an additional negative charge (Glu^-). Aqueous solutions at natural pH up to the saturation limit were studied with broadband dielectric relaxation spectroscopy (DRS), statistical mechanics at the 1D-RISM and 3D-RISM level, and dilute-solution conductivity measurements (AChCl only).

For all three NTs DRS-detected effective total hydration numbers, Z_t (ACh^+ ~11, GABA ~11, Glu^- ~40 at $c \to 0$), decrease with increasing solute concentrations. Whilst for ACh^+ and GABA this decrease is linear up to the respective solubility limits (~0.6 and ~6.2 M), that for Glu^- (solubility ~1.8 M) is bimodal with a clear break at ~0.25 M. Interestingly, the high-concentration data for Glu^- extrapolate to $Z_t(0) \approx 15$ and thus are again comparable to ACh^+ and GABA. It was possible to split Z_t into contributions of Z_s moderately bound and Z_{ib} "frozen" water molecules hydrating the solute. Except for Glu^- at $c < 0.25$ M, where apparently also the second hydration shell is affected, comparison of Z_s and Z_{ib} with coordination numbers deduced from RISM suggests that both fractions of DRS-detected bound water are mainly interacting with the ester moiety of ACh^+ or the carboxylate groups of GABA and Glu^-. This is corroborated by the effective solute dipole moments obtained from the relaxation strengths of ACh^+, GABA and Glu^-.

With regard to counterion binding by the ionic species ACh^+ and Glu^-, it appears that the formation of $[Na^+Glu^-]^0$ ion pairs is negligible. On the other hand, with a standard-state association constant of $K_A° = 2.5\ M^{-1}$ at room temperature, the formation of $[ACh^+Cl^-]^0$ contact ion pairs is weak but not clearly negligible.

1. C. Zhao, S.Y. Noskov. *Biochemistry*, 2011, **50**, 1848-1856.
2. P.A. Postila, T. Róg. *Mol. Neurobiol*., 2020, **57**, 910-925.
3. S. Friesen, M.V. Fedotova, S.E. Kruchinin, R. Buchner. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 1590-1600.

ION MOBILITY AND SOLVATION DYNAMICS IN ION-MOLECULAR SYSTEMS: FROM PHENOMENOLOGY TO MICROSCOPIC UNDERSTANDING

Kalugin O.N.
V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine
onkalugin@gmail.com

The study of the transport properties of electrolyte solutions, such as electrical conductivity, viscosity, and diffusion, has historically been one of the central problems of classical physical chemistry. At least two factors determine special attention to these phenomena. First, it is their extreme practical importance, especially in light of the intensive development of Li(Na)-ion batteries and supercapacitors based on non-aqueous electrolyte solutions.
Secondly, this is a significant gap between a huge amount of experimental material accumulated over more than a century of the physical chemistry of solutions, and the deficiency of existing theoretical concepts, which could not only to interpret the established empirical laws, but also would be able to predict the transport properties of liquid ion-molecular systems on based on information about their composition and given thermodynamic parameters of state.
On the other hand, the dynamics of a solvated ion in a polar medium is closely related to the phenomenon of the dynamics of ion-molecular interactions, or, in other words, to the dynamics of ionic solvation. From this point of view, ionic mobility makes it possible to obtain quantitative characteristics of the structure and dynamics of ionic solvation that are unique in their availability, reliability, and information content.
It should also be noted that the intensive development of computer modeling of condensed disordered systems, primarily by the molecular dynamics method, has made it possible to take a fresh look at the microscopic interpretation of the dynamics of a solvated ion and the dynamics of ionic solvation in an electrolyte solution. In addition, ionic conductivities are among the few kinetic characteristics that can be reliably determined in both real physical and machine experiments, which, naturally, has increased interest in these quantities in recent years.
The present work is an attempt to generalize the existing models and theoretical concepts of the limiting ionic conductivity at infinite dilution in terms of the ion friction coefficient. The most well-known approaches are considered, ranging from the simplest hydrodynamic models to the latest achievements based on the use of non-equilibrium statistical mechanics. A special attention has been paid to recent achievements of microscopic (molecular) theories including the mode-coupling theory. A place of Samoylov's kinetic theory of ion hydration within the contemporary concept of ion solvation dynamics has been shown. Generalization of Samoylov's theory for non-aqueous electrolyte solutions has been proposed on the basis of principal results of contemporary theories of ion mobility.

STATE OF THE ART IN PREDICTION OF CHEMICAL REACTIONS USING MACHINE LEARNING AND AI

Tetko I.V.[1,2,3]
[1]*A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*
[2]*Institute of Structural Biology, Helmholtz Zentrum München, Germany*
[3]*BIGCHEM GmbH, Germany*
i.tetko@helmholtz-muenchen.de

The presentation will overview the recent developments in the prediction of chemical reaction. To synthesize an organic compound is like to solve a puzzle. The difficulty is that many pieces in this puzzle can be missing but hopefully can be substituted with similar ones. Corey et al [1] were the first who triggered the development of computer programs aiming to find appropriate ways to synthesize a molecule, which was recognised by Nobel prize. Their approach was based on templates approach (rule, synthon), which were manually curated by experts. This approach, however, required excellent expertise and significant human resources.
During the few recent years new approaches based on Deep Learning methods such as Natural Language Processing (NLP), Graph Convolutional Neural networks revolutionized the field. Their development to the large extent was triggered by appearance of large public databases of chemical reactions, such as USPTO, [2] which allowed scientists to develop and test their methods with hundred thousands of reactions.
In this report I will overview the main tendencies and approaches, which are actively developed in this field. In particular I will cover the progress with Transformer architecture, which allowed us to achieve the top scoring results for direct and retro-synthesis [3]. I will show how the data augmentation, a technique, which is actively used for image processing, dramatically improves the accuracy of models by preventing their overfitting, i.e., memorization of data instead of developing predictive rules.

Last and not least the active developments in the field to predict reaction constants as well as yield of chemical reaction will be exemplified. A use of Condensed Graph of Reaction (CGR) to increase the data quality as well as to provide a compact representation for chemical reactions will be shown by prediction of reaction constants [4]. The challenges with prediction of multi-step chemical reactions and future perspectives for the development of the field will be discussed.

Acknowledgement. The report received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. 075-15-2021-579.

1. E.J. Corey, A.K. Long, S.D. Rubenstein. *Science*, 1985, **228**, 408-18.
2. L. Daniel, Chemical reactions from US patents (1976-Sep2016), **2017**.
3. I.V. Tetko, P. Karpov, R. Van Deursen, G. Godin. *Nat. Comm.* 2020, **11,** 1-11.
4. T. Gimadiev, T. Madzhidov, I. Tetko, R. Nugmanov, I. Casciuc, O. Klimchuk, A. Bodrov, P. Polishchuk, I. Antipin, A. Varnek. *Mol. Inform.* 2019, **38,** e1800104.

MOLECULAR MECHANISMS IN ALKOXIDE SYNTHESIS OF THERMODYNAMICALLY CHALLENGING OXIDE MATERIALS

Kessler V.G.[1], Seisenbaeva G.A.[1], Svensson F.G.[1], Uchiyama H.[2]
[1]*Department of Molecular Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, Box 7015, 75007 Uppsala, Sweden, vadim.kessler@slu.se*
[2]*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering Department of Chemistry and Materials Engineering, Kansai University, Osaka, Japan*

Alkoxide route is an attractive approach to complex materials with unusual complex structure and composition. In or recent studies we have addressed two extremely challenging systems potentially capable to deliver attractive physicochemical properties, titanium molybdate, $TiMoO_5$ and Rare Earth Element (REE) doped TiO_2. Titanium molybdate has been identified as potentially attractive anode material for alkali metal ion batteries. It has, however, not been really produced experimentally until this work in the view of extremely different thermodynamic characteristics of monometallic oxides, TiO_2 and MoO_3. A series of bimetallic Ti-Mo alkoxides were produced by reaction of homometallic species in 1:1 ratio. Thermal solution reduction with subsequent re-oxidation by dry air offered in minor yields $Ti_2Mo_2O_4(OMe)_6(O^iPr)_6$(**1**) from reaction of $Ti(O^iPr)_4$ with $MoO(OMe)_4$ and $Ti_6Mo_6O_{22}(O^iPr)_{16}(iPrOH)_2$(**2**) from $Ti(O^iPr)_4$ and $MoO(O^iPr)_4$. An attempt to improve the yield of **2** by micro hydrolysis, using addition of stoichiometric amounts of water, resulted in formation with high yield of a different complex $Mo_7Ti_{7+x}O_{31+x}(O^iPr)_{8+2x}$(**3**). Controlled thermal decomposition of **1**-**3** in air produced $TiMoO_5$(**4**) phase with orthorhombic structure, Space group Pnma, determined by Rietveld refinement. It possesses relatively simple structure with octahedrally coordinated Ti and tetrahedrally – Mo atoms. Electrochemical characteristics of **4** were investigated showing its potential as promising anode material for Li-ion batteries (see Fig. 1) [1].

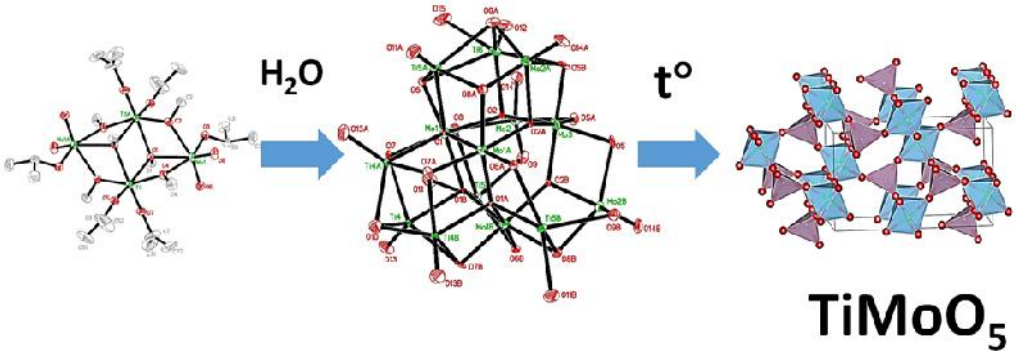


Fig. 1. Single-source precursor approach to $TiMoO_5$ phase [1].

Another interesting material is REE doped titania attractive as visible light photocatalyst. Extreme difference in size of Ti(IV) and REE(III) cations is obstacle for its preparation. We have applied for this purpose solution combustion synthesis using titanium alkoxides and $REE(NO_3)_3$ as precursors. The structure and reactivity of the intermediates $REE(NO_3)_2Ti_2(OR)_9$(**5**) were investigated along with photocatalytic characteristics of resulting $REE:TiO_2$ [2].

1. H. Uchiyama, G.A.Seisenbaeva, V.G. Kessler et al. *Inorg. Chem.*, 2021, **60**, 3593–3603.
2. F.G. Svensson, G.A.Seisenbaeva, V.G. Kessler et al. *to be published*.

STATISTICAL FIELD THEORY OF ION-MOLECULAR SOLUTIONS AND ITS APPLICATIONS

Budkov Yu.A.[1,2]
[1]*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Science, Ivanovo, Russia*
[2]*HSE University, School of Applied Mathematics, Moscow, Russia*
ybudkov@hse.ru

I will summarize my theoretical developments in the statistical field theory of salt solutions of zwitterionic and multipolar molecules. Based on the Hubbard–Stratonovich integral transformation, I will represent configuration integrals of dilute salt solutions of zwitterionic and multipolar molecules in the form of functional integrals over the space-dependent fluctuating electrostatic potential. In the mean-field approximation, for both cases, I will derive integro-differential self-consistent field equations for the electrostatic potential, generated by the external charges in solutions media, which generalize the classical Poisson–Boltzmann equation. Using the obtained equations, in the linear approximation, I will derive for the both cases a general expression for the electrostatic potential of a point-like test ion, expressed through certain screening functions. I will derive an analytical expression for the electrostatic potential of the point-like test ion in a salt zwitterionic solution, generalizing the well known Debye–Hueckel potential. In the salt-free solution case, I will obtain analytical expressions for the local dielectric permittivity around the point-like test ion and its effective solvation radius. For the case of salt solutions of multipolar molecules, I will find a new oscillating behavior of the electrostatic field potential of the point-like test ion at long distances, which is caused by the nonzero quadrupole moments of the multipolar molecules. I will obtain a general expression for the average quadrupolar length of a multipolar solute. Using the random phase approximation (RPA), I will derive general expressions for the excess free energy of bulk salt solutions of zwitterionic and multipolar molecules and analyze the limiting regimes resulting from them. I will generalize the salt zwitterionic solution theory for the case when several kinds of zwitterions are dissolved in the solution. In this case, within the RPA, I will obtain a general expression for the solvation energy of the test zwitterion. Finally, I will demonstrate how to take a systematic account of the excluded volume correlations between multipolar molecules in addition to their electrostatic correlations.
As an additional application of the developed theory, I will present a new quantitative molecular theory of the liquid-phase dipolar polymer gels. I will model monomer units of the polymer network as a couple of charged sites separated by a fluctuating distance. Within the RPA, I will obtain an analytical expression for the electrostatic free energy of the dipolar gel. Depending on the coupling parameter of dipole-dipole interactions and the ratio of the dipole length to the subchain Kuhn length, I will describe the gel collapse induced by electrostatic interactions in the good solvent regime as a first-order phase transition. This transition can be realized at reasonable physical parameters of the system (temperature, solvent dielectric constant, and dipole moment of monomer units). The obtained results could be potentially used in modern applications of the stimuli-responsive polymer gels and microgels, such as drug delivery, nanoreactors, molecular uptake, coatings, superabsorbents, toys production, *etc.*
Acknowledgements: The research was supported by the Russian Science Foundation project No. 21-11-00031.

О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФОТОХИМИЮ ГЕКСАГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Глебов Е.М., Плюснин В.Ф.
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
glebov@kinetics.nsc.ru

Фотохимия комплекса $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ таит в себе немало сюрпризов, одним из которых является странная зависимость фотохимических свойств от природы растворителя в ряду вода – хлороформ – ацетонитрил – простые спирты.
В водных растворах происходит цепная реакция фотоакватации [1], в которой переносчиками цепи являются интермедиаты Pt(III). Аналогичные цепные фотопроцессы протекают в хлороформе [2]. В ацетонитриле также наблюдается цепная фотосольватация, однако, в отличие от воды и хлороформа, главную роль играет процесс переноса электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс [3]. Наконец, в простых спиртах (метанол, этанол, изопропанол) наблюдается комбинация нецепных процессов фотосольватации [4] и фотовосстановления, при этом перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс играет ключевую роль [5]. Таким образом, растворители по отношению к фотохимии комплекса $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ классифицируются следующим образом: вода подобна хлороформу, от них несколько отличается по свойствам ацетонитрил, и особняком стоят спирты. Трудно представить, что эта последовательность может коррелировать с какими-то свойствами растворителей.

В экспериментах по сверхбыстрой (длительность возбуждающего импульса короче 100 фс) кинетической спектроскопии в воде, простых спиртах и ацетонитриле был зарегистрирован один и тот же интермедиат с характерным временем жизни, лежащем в интервале 200 – 300 пс. Этот интермедиат может быть идентифицирован как первичная Адамсоновская радикальная пара $[Pt^{III}Cl_5^{2-}\ldots Cl^{\bullet}]$ [4].
В работе на основе данных экспериментов по стационарному фотолизу, наносекундному лазерному импульсному фотолизу и сверхбыстрой кинетической спектроскопии [6] показано, что влияние растворителя на фотохимию комплекса $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$определяется величинами констант скорости сверхбыстрых реакций с участием первичного интермедиата Pt(III) – предположительно, первичной Адамсоновской радикальной пары, и медленных реакций с участием комплексов Pt(III) – потенциальных переносчиков цепи в цепном процессе фотосольватации.
Работа поддержана РФФИ (грант № 20-03-00708).

1. I.V. Znakovskaya, Yu.A. Sosedova, E.M. Glebov, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin. *Photochem. Photobiol. Sci*., 2005, 4, 897-902.
2. S.G. Matveeva, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, D.B. Vasilchenko, E.M. Glebov. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2018, **359**, 80-86.
3. S.G. Matveeva, I.P. Pozdnyakov, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, A.S. Mereshchenko, A.A. Melnikov, S.V. Chekalin, E.M. Glebov, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2016, **325**, 13-21.
4. И.П. Поздняков, Е.М. Глебов, С.Г. Матвеева, В.Ф. Плюснин, А.А. Мельников, С.В. Чекалин. *Изв. АН, Сер. Хим.*, 2015, № 8, 1784-1795.
5. V.P. Grivin, I.V. Khmelinski, V.F. Plyusnin. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*., 1990, **51**, 379-389.
6. Е.М. Глебов, В.Ф. Плюснин. *Химия высоких энергий*, 2021, **55**, 206-214.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С БЕЛКАМИ И ДНК: ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Гамов Г.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
ggamov@isuct.ru

Флуоресцентная спектроскопия – могучий инструмент, применяемый в разных областях человеческой деятельности. Ее используют для оценки качества питьевых или сточных вод, мониторинга поведения наночастиц в растворе, визуализации *in vivo*, анализа лекарственных препаратов и пищевых продуктов и т.д. В химии она также широко применяется для исследования взаимодействий между малыми молекулами и белками или ДНК.
Несмотря на свою кажущуюся простоту, спектрофлуориметрия – весьма требовательный метод анализа, таящий множество нюансов, которые необходимо учитывать, и множество ловушек, в которые легко попасть. К примеру, упоминавшийся выше эффект внутреннего фильтра подчас забывают учесть; его величина и проявление зависит от конструкции прибора [1], и есть несколько способов принять его во внимание, выбор которых зависит от конкретного дизайна эксперимента [2, 3].
Однако, недостаточно только получить точные и надежные экспериментальные данные; зарегистрированные спектры также должны быть корректно обработаны, чтобы из них возможно было определить стехиометрический состав продуктов и рассчитать константы равновесия. К сожалению, для этой цели до сих пор зачастую применяются устаревшие графические методы, восходящие еще к уравнению Бенеши-Гильдебранда, выведенному в докомпьютерную эру. Но и уравнение Бенеши-Гильдебранда, и методы построения графиков в двойных обратных координатах неточны, ненадежны и в ряде случаев не дают никакой информации об исследуемой системе.
Чтобы в очередной раз продемонстрировать недостатки распространенных в литературе устаревших подходов к обработке экспериментальных данных, настоящая работа описывает расчет констант связывания по спектрофлуориметрическим данным с использованием простых графических методов и специализированного программного обеспечения, основанного на подходе максимального правдоподобия. Проанализированы следующие популярные случаи взаимодействий: 1) белок-малая молекула; 2) белок-металлокомплекс; 3) ДНК-малая молекула; 4) ДНК-металлокомплекс. Продемонстрирована неспособность графических методов возвратить корректные результаты во всех случаях, кроме простейшего (единственная реакция с образованием нефлуоресцентного продукта). Возможность определения наиболее вероятной стехиометрической модели с использованием метода максимального правдоподобия (МНК как частного случая ММП) обсуждена в контексте ограничений метода.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2020-0009) при поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (проект № 14.Z56.20.2026-MK)

1. A.V. Fonin, A.I. Sulatskaya, I.M. Kuznetsova, K.K. Turoverov. *PLoS ONE*, 2014, **9**, e103878.
2. S.K. Panigrahi, A.K. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2019, **41**, 100318.
3. T. Wang, L. Zeng, D. Li. *Appl. Spectr. Rev.*, 2017, **52**, 883-908.

НАНОСТРУКТУРА И СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЯДА ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Седов И.А., Магсумов Т.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
igor_sedov@inbox.ru

Для ряда протонных ионных жидкостей характерна структура, которая представляет собой взаимно проникающую сеть из двух доменов: полярного, состоящего из заряженных атомов и групп, и неполярного, в который входят алкильные цепи и прочие малополярные фрагменты. Такая структура была названа наногетерогенной. Выводы о ее существовании были сделаны по данным экспериментов с использованием нейтронного и рентгеновского рассеяния, а также молекулярно-динамического моделирования [1]. Очевидно, что наличие доменной структуры должно влиять на сольватационные свойства протонных ионных жидкостей, которые сравнительно слабо изучены.

Нами были экспериментально определены предельные коэффициенты активности и энергии Гиббса сольватации алканов, ароматических углеводородов и предельных спиртов в нитратах, гидросульфатах и роданидах пропил-, бутил-, 2-гидроксиэтил- и 2-метоксиэтиламмония. Методом молекулярной динамики изучена структура этих растворителей и сольватных оболочек углеводородов. Наличие неполярных доменов в солях пропил- и бутиламмония приводит к предпочтительной сольватации углеводородных цепей в этих доменах и низким энергиям Гиббса сольватации. В солях 2-метоксиэтиламмония наблюдались несколько более высокие значения энергий Гиббса сольватации углеводородов, что связано с нарушением доменной структуры, а в солях 2-гидроксиэтиламмония, характеризующихся отсутствием доменной структуры – гораздо более высокие. Атом кислорода в составе катиона ионной жидкости стабилизирует сетку водородных связей и препятствует образованию неполярных доменов. Наличие сетки водородных связей приводит к возникновению сильных сольвофобных эффектов, высоким энергетическим затратам на образование полости в растворителе и, как следствие, плохой растворимости углеводородов. Следует отметить, что экспериментальные данные о величинах предельных коэффициентов активности можно использовать как индикатор наличия или отсутствия доменной структуры.

Исследование выполнено при поддержке гранта Президента РФ МД-1444.2021.1.3.

1. R. Hayes et al. *Chem. Rev.* 2015, 115, **13**, 6357–6426.

THE THERMODYNAMIC OF INTERACTION BETWEEN NANOCLUSTERS AND LOW-MOLECULAR SUBSTANCES – RELATION WITH DIELECTRIC CONSTANT AND POLARIZABILITY: CONSEQUENCES AND MAGIC NUMBERS

Ostroushko A.A., Grzhegorzhevskii K.V., Zakharova A.P., Terziyan T.V., Adamova L.V.
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
alexander.ostroushko@urfu.ru

In the scientific literature, two main approaches to the consideration of the physicochemical properties of liquids determined by intermolecular interactions can be distinguished. An approach based on evaluating the interactions of neighboring molecules outside the content of their presence in a liquid medium, as a phase with certain properties, can be called non-continual. The so-called local dielectric constants play a role here. On the other hand, the continuum approach considers the behavior of interacting molecules in a continuous liquid medium, where macroscopic dielectric constant plays a significant role. The literature also considers descriptor functions [1], which determine such physicochemical properties as boiling point, enthalpy of evaporation, density of liquids, etc. from the point of view of contributions of various types of interactions: dispersion, dipole-dipole, dipole-induction and specific. A great role is given to such a characteristic of molecules as polarizability. There are ideas about the group properties of different classes of compounds (hydrocarbons, alcohols, acids, etc.), within those the similar properties' dependencies are observed.

A study of the interactions of nanocluster molybdenum-containing polyoxometalates (POM) with organic liquids and their vapors [2] showed that the dependence of overall sorption has a fracture near the dielectric permittivity values **ε** 15-20 of organic compounds, and the dependence of the enthalpy of the interaction in liquid medium passes through zero in this point from positive to negative values. Here is the maximum polarizability of the molecules of mentioned compounds. Found dependencies can be transferred on the different classes of organic compounds and their properties.
The analogue consideration liquid organic compounds' thermodynamic characteristics as function of their **ε** value showed the presence of extremums near the "magic point" 15-20 (e.g. for such parameters [3]: boiling and freezing temperatures, boiling and melting enthalpy, heat capacity and even formations enthalpy). This range of **ε** value can be considered as transient for the applicability of different intermolecular interaction models, hypothetically. After "magic point" up to 190, there is no extreme behavior of thermodynamic functions: the enthalpy of POM interaction with organic substances has a gradual course, in particular. Also, we found the similar behavior of thermodynamic parameters' dependencies on dielectric constant for groups of substances. These dependency have the same type but they shift on absolute value of **ε** when going between different class of compounds (acids, alcohols, etc.). The obtained results look important and need to discuss carefully to develop common approach in describing of thermodynamics properties through the correlation with dielectric constant.

1. Nikolaev V.F., Ismagilova G.I. *Physics and Chemistry of Liquids*, **49(4)**, 470–481.
2. Grzhegorzhevskii K.V., Adamova L.V., Ostroushko A.A. *Dalton Trans.*, 2021, DOI: 10.1039/D0DT04067C.
3. Database (http://www.chemister.ru/Database/Tables/dielectric.php*).*

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ АСПЕКТЫ СРУКТУРЫ РАСТВОРОВ ПРИ МД-МОДЕЛИРОВАНИИ

Медведев Н.Н.[1,2], Аникеенко А.В. [1], Кадцын Е.Д.[1,2], Ничипоренко В.А.[1,2]
[1]*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет*
nikmed@kinetics.nsc.ru

Метод молекулярной динамики стал неотъемлемым инструментом изучения растворов. Современное развитие вычислительной техники, разработка полей сил и доступность пакетов моделирования сделали возможным получать надежные модели различных растворов в широком интервале концентраций. Зная координаты атомов в последовательные моменты времени рассчитывают различные структурные свойства, в результате формируется представление о растворе на молекулярном уровне. Однако компьютерные модели также поднимают новые вопросы, которые меняют наши представления о строении растворов, сложившиеся за долгие годы традиционных исследований.
Важным аспектом, необходимым для понимания строения растворов, является т.н. *эффект исключенного объема (excluded volume)*, т.е. учет непроницаемости растворенных молекул. Вызванные им закономерности расположения в пространстве проявляется не только в плотной упаковке непроницаемых частиц, но и в относительно разреженных системах, в частности, это влияет на ассоциацию растворенных молекул уже при небольших концентрациях. Без его учета невозможно правильно интерпретировать вклад физико-химических взаимодействия в формирование структуры раствора. В качестве системы сравнения здесь выступает система твердых случайных сфер. Однако возникает задача, как правильно соотнести исследуемый химический раствор с такой системой.
Другим новым аспектом является использование представления о собственном объеме компонента в растворе. Такая характеристика кажется естественной и способной установить мост между термодинамическими свойствами раствора и его молекулярной структурой, поскольку она напрямую связана с расположением молекул в растворе. Под собственным объемом понимается объем, состоящий из объема всех молекул данного компонента и части объемов межмолекулярных пустот ближайших к ним. Для МД моделей можно рассчитать эти реальные геометрические характеристики для всех компонентов и явно выразить через них наблюдаемые объемные свойства раствора, которые являются термодинамическими характеристиками по своей природе.

СМЕШАННОЛИГАНДНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НИКЕЛЯ (II) С АМИНОКИСЛОТАМИ И ОЛИГОПЕПТИДАМИ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Никитина М.Г., Кувалакова С.Э., Пырэу Д.Ф.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
nikmariyaa@gmail.com

Тройные системы, включающие катионы 3d-металла, аминокислоты, такие как гистидин, лизин, орнитин, и олигопептиды традиционно изучаются методами потенциометрии и спектрофотометрии. В отличие от различных видов спектроскопии и специфики их использования, анализ термодинамических характеристик равновесий комплексообразования является универсальным. Поскольку изучение тройных систем Ni(II) – His, Cys – GlyGly, GlyGlyGly ранее проводилось в основном с использованием потенциометрического метода и структурный аспект в большинстве работ ограничивается только анализом констант равновесия, то представляло интерес уточнить ионный состав растворов и выявить особенности координации лигандов в смешанных комплексах на основе сравнительного анализа термодинамических параметров.

В данной работе было изучено смешаннолигандное комплексообразование никеля (II) с L-гистидином и простейшими олигопептидами, содержащими остатки глицина – ди- и триглицином. Состав и устойчивость комплексов определяли потенциометрически. Была проведена серия pH-метрических титрований растворов ($Ni(NO_3)_2$ + HHis·HCl + HGG (HGGG)) раствором NaOH при 25ºC и ионной силе 0,5 (KNO_3) при соотношениях Ni : His : GG (GGG) = 1:1:1, 1:1:2 и 1:2:1. Обработку экспериментальных данных pH-потенциометрических измерений осуществляли по программе PHMETR. Согласие между рассчитанной кривой и экспериментом при соотношении Ni : His : GG = 1:1:1 достигалось при учете образования наряду с комплексом NiHisGG смешанных комплексов состава $NiHHisGG^+$ и $NiHisGGH_{-1}^-$. В остальных случаях было выявлено образование в растворе смешанных комплексов состава $NiHisGG_2^-$, $NiHHisGG_2$, $NiHisGG_2H_{-1}^{2-}$ и $NiHisGGH_{-2}^{2-}$, а также $NiHis_2GG^-$ и $NiHHis_2GG$. В случае триглицина удалось выявить образование в растворе частиц состава NiHisGGG, $NiHHisGGG^+$, $NiHisGGGH_{-1}^-$ и $NiHisGGGH_{-2}^{2-}$. При соотношении Ni : His : GGG = 1:2:1 наряду с указанными выше в растворе присутствуют комплексы состава $NiHis_2GGG^-$ и $NiHHis_2GGG$.

По мере установления состава смешанных комплексов были рассчитаны полные термодинамические параметры процессов их образования с использованием термохимических данных. Измерения тепловых эффектов были выполнены на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой и термистерным датчиком температуры. Обработку калориметрических данных проводили по программе HEAT.

Полученные данные наряду с данными спектрофотометрии позволяют предложить наиболее вероятный тип координации аминокислотных остатков в смешанных комплексах. Установлено, что смешанные комплексы с диглицином сохраняют октаэдрическую симметрию, в то время как спектральные изменения, происходящие в системе Ni – His – GGG с ростом pH, свидетельствуют о постепенном переходе от октаэдрического к плоско-квадратному или тетрагонально-искаженному окружению катиона Ni(II). В то же время комплексы $NiHis_2GGG^-$ и $NiHHis_2GGG$ сохраняют октаэдрическое окружение. Установлена симбатность в изменении констант устойчивости смешанных комплексов в системах Ni – His – GGG и Ni – Gly – GGG и сходный характер изменений в спектрах их растворов.

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ (II) С ОРНИТИНОМ И ГИСТИДИНОМ

Никитина М.Г., Пырэу Д.Ф.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
nikmariyaa@gmail.com

Изучение систем, включающих наряду с катионом металла два остатка аминокислот основного типа (His, Lys, Orn) или с полярными боковыми группами (Ser, Thr, Cys), сталкивается с проблемой определения типа координации аминокислотного остатка в составе анионной и цвиттер-ионной форм. Только лишь данные pH-потенциометрии здесь не дают нужной информации и необходимо привлечение данных других методов, чаще всего, спектральных. Поскольку изучение тройной системы Ni(II) – His – Orn ранее проводилось в основном с использованием потенциометрического метода, представляло интерес уточнить ионный состав растворов и выявить особенности координации лигандов в смешанных комплексах на основе сравнительного анализа термодинамических данных.

В данной работе изучено смешаннолигандное комплексообразование никеля (II) с природными L-орнитином и L-гистидином. В ходе работы была проведена серия pH-потенциометрических титрований

растворов ($Ni(NO_3)_2$ + HOrn·HCl + HHis) раствором NaOH при 25°C и ионной силе 0,5 (KNO_3) при соотношениях Ni : His : Orn = 1:1:1, 1:1:2 и 1:2:1. Обработку экспериментальных данных pH-потенциометрических измерений осуществляли по программе PHMETR. Согласие между рассчитанной кривой и экспериментом при соотношении Ni : His : Orn = 1:1:1 достигалось при учете образования наряду с комплексом NiOrnHis смешанных комплексов состава $NiHOrnHis^{+}$, $NiOrnHisH^{-}_{-1}$ и $NiH_2OrnHis^{2+}$. В остальных случаях было выявлено образование смешанных комплексов состава NiH_nHis_2Orn и $NiH_nHisOrn_2$ (n=0, 1) (заряды опущены).
Поливариантный характер координации изучаемых аминокислот делает выявление состава смешанных комплексов с анионными и цвиттер-ионными формами аминокислот достаточно сложной задачей, требующей привлечения данных разных методов. По мере установления состава смешанных комплексов были рассчитаны полные термодинамические параметры процессов их образования с использованием термохимических данных. Измерения тепловых эффектов были выполнены на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой и термистерным датчиком температуры. Обработку калориметрических данных проводили по программе HEAT.
Полученные термодинамические характеристики наряду с данными спектрофотометрии позволяют предложить наиболее вероятный тип координации аминокислотных остатков в смешанных комплексах. В частности, изменения в спектрах растворов согласуется с данными термодинамики, свидетельствующими о насыщении координационной сферы никеля и координации третьего аминокислотного остатка в смешанных комплексов состава NiH_nHis_2Orn и $NiH_nHisOrn_2$ (n=0, 1) (заряды опущены) не приводящей к увеличению числа координированных атомов азота, а лишь перераспределению дентатности лигандов.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОНОЭТАНОЛАМИНА

Кононова Е.Г.[1], Солонина И.А.[2], Родникова М.Н.[2]
[1]*Институт элементоорганических соединений им. Н.А.Несмеянова*
Российской академии наук, Москва, Россия
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова*
Российской академии наук, Москва, Россия
rodnikova@igic.ras.ru

Методом ИК-спектроскопии и квантово-химическими расчетами (DFT B3LYP) изучена система моноэтаноламин (МЭА) - вода. Установлено, что пространственные сетки водородных связей, как воды, так и моноэтаноламина непрерывно перестраиваются в зависимости от содержания компонентов системы. Молекулы воды встраиваются в сетку МЭА, а молекулы МЭА – в сетку воды, образуя тем самым смешанную сетку водородных связей.
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта №19-03-00215.

PROBING THE BINDING OF L-CARNOSINE WITH NICOTINIC ACID IN WATER AND BUFFER SOLUTION BY CALORIMETRY AND SPECTROSCOPY METHODS

Mezhevoi I.N., Tyunina E.Yu., Stavnova A.A.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian academy of sciences, Ivanovo, Russia
tey@isc-ras.ru

Of great importance in pharmacology, supramolecular chemistry and physical chemistry is the study of binding drugs to proteins. The interaction between a drug and protein is crucial for the formation and stability of the molecular associate formed. An understanding of the molecular forces that govern the interaction and complex formation is fundamental for the design of delivery systems. This necessitates preliminary studies to evaluate and determine the driving forces of the interaction between a drug and a protein. Amino acids and peptides are the building blocks of the proteins. The study of their interactions with some drugs is useful for understanding the physiological systems. The present study focuses on the interactions between the model compounds of the protein and the drug which are of great importance in various biochemical and biomedical applications, particularly, understanding of mechanisms and driving forces of the complexes formation, the transport of drugs, and their delivery to target cells.
In this work, we present results of complex formation study of L-carnosine (Car) with nicotinic acid (NA) in the pure water (*pH* 5.4) and in the buffer solution (*pH* 7.4). A mixture of NaH_2PO_4/ Na_2HPO_4 was used as a buffer

solution. The aim of this study was to determine the influence of *pH* of the media on the complex formation between Car and NA. For our studies we used calorimetric and spectroscopic methods.
Measurements of the thermal effects of dissolution of crystalline samples of the peptide in the solutions were performed at 298.15 K using a precise hermetic isoperibol ampoule-type calorimeter. The relative combined uncertainty in the measurements of the enthalpies of dissolution was not more than 0.7%. The complexation thermodynamic functions (lgK_c, ΔG_c, ΔH_c, ΔS_c) were calculated by using the HEAT computer program. The formation of medium-strength molecular complexes between Car and NA was established. The electronic absorption spectra of Car solution in the presence of NA were obtained by UV-viz spectroscopy (Specord M-40, Germany). The interaction of the reagents was studied at the λ_{max} of ligand (concentration of Car was $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, concentration of NA was in range $2.5 \cdot 10^{-4} \div 2.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L). The binding constants and stoichiometric composition of the complexes obtained have been determined using the FTMT computer program.
The results of this work demonstrated that the Car is able to form with NA the 1:2 complexes for both water (at *pH* 5.4) and buffer solution (at *pH* 7.4). The complexes of NA with the Car in water are mainly enthalpically stabilized, while those of NA with Car in buffer are mainly stabilized by entropic contribution to the free Gibbs energy. It was shown that the formation constants and thermodynamic parameters are sensitive to the change in *pH* value. The peptide gives the stronger binding toward ligand at *pH* 5.4 than at *pH* 7.4: $lgK_{pH\ 5.4} > lgK_{pH\ 7.4}$. The more efficient stabilization of complex between Car and NA in the *pH* 5.4 region as compared to buffer (*pH* 7.4) may be explained by the changing of ionic state of the reagents.
Acknowledgements *The reported research was funded by Russian Foundation for Basic Research and the government of the Ivanovo region of the Russian Federation, grant № 18-43-370018.*

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ NaCl И Na_2SO_4 В МЕЖСЛОЕВОМ ПРОСТРАНСТВЕ ЭТТРИНГИТА

Тарарушкин Е.В.[1,2], Писарев В.В.[1], Калиничев А.Г.[1,3]
[1]*Международная лаборатория суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа НИУ ВШЭ, г. Москва, Россия*
[2]*Российский университет транспорта, Москва, Россия*
[3]*Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 - Institut Mines-Télécom Atlantique, Université de Nantes, CNRS/IN2P3) Nantes, France*
evgeny.tararushkin@yandex.ru

Эттрингит, гидросульфоалюминат кальция ($Ca_6[Al(OH)_6]_2[SO_4]_3 \cdot nH_2O$, n=24-27), является одной из важных минеральных фаз, образующихся при гидратации портландцемента. Изучение его физических и химических свойств имеет важное значение для химии цемента, поскольку эттрингит выступает в качестве источника сульфатной коррозии цементных бетонов. Кристаллы эттрингита имеют столбчатую структуру, и сцепление столбиков между собой обеспечивается водородными связями между гидроксильными группами, молекулами воды и тетраэдрами сульфат-анионов.
Для классического моделирования цементных материалов на атомистическом уровне хорошо подходит силовое поле ClayFF [1], которое позволяет моделировать методом классической молекулярной динамики различные свойства таких систем в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными [2]. Новая модификация ClayFF, учитывающая в явном виде колебания углов между атомом металла и гидроксилом (M–O–H) в структуре материалов [3], позволяет теперь более точно моделировать как базальные поверхности слоистых материалов, так и края составляющих эти материалы наночастиц. Анализ результатов моделирования кристаллов эттрингита и взаимодействия водных растворов NaCl и Na_2SO_4 с их поверхностью показал, что явный учет взаимодействий M–O–H в системе приводит к формированию более сильных водородных связей, большей локализации атомов кристаллической фазы и атомов растворов в приповерхностной зоне. Кроме того, изменились относительные доли внутресферной и внешнесферной адсорбции ионов Na^+, Cl^-, $(SO_4)^{2-}$. Также изменения коснулись и диффузионный подвижности ионов Na^+, $(SO_4)^{2-}$, в приповерхностном слое: подвижность ионов Na^+ увеличилась для двух типов растворов, а подвижность ионов $(SO_4)^{2-}$ снизилась для раствора Na_2SO_4. В то же время, рассчитанные кристаллографические параметры решетки и плотность эттрингита остались практически неизменными между старой и новой версиями силового поля ClayFF, но точность воспроизведения упругих констант кристалла заметно увеличилась.
Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2019-2021 годах. Расчеты выполнялись на высокопроизводительном вычислительном кластере ВШЭ "cHARISMa".

1. R.T. Cygan, J.-J. Liang, A.G. Kalinichev. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 1255-1266.
2. A.G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick. *Chem. Mater*., 2002, **14**, 3539-3549.
3. M. Pouvreau, J.A. Greathouse, R.T. Cygan, A.G. Kalinichev. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 14757-14771.

ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЖИДКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИОЛОВ И АМИНОСПИРТОВ

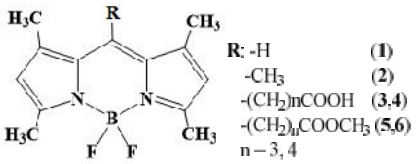
Солонина И.А.[1], Киселев М.Р.[2], Хорошилов А.В.[1], Родникова М.Н.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*
rodnikova@igic.ras.ru

Проведено исследование низкотемпературных процессов: переохлаждение, кристаллизация и стеклование в системах, обладающих пространственной сеткой водородных связей. Для исследования были выбраны, широко применяемые в криобиологии водные растворы диолов и аминоспиртов.
Исследования проводили на установках дифференциально-сканирующей калориметрии INTERTECH DSC Q100 и Mettler DSC30. В ходе проделанной работы выявлено, что системы на основе растворителей с пространственной сеткой Н-связей переохлаждаются при медленном охлаждении и стеклуются при быстром охлаждении, минуя кристаллизацию образца.
Существование переохлажденной жидкой фазы, при медленном охлаждении, связано с устойчивостью пространственных сеток водородных связей – это способность передавать возмущение на весь объем. Полученные результаты и определенные закономерности в переохлаждении и стекловании жидкой фазы растворителей, обладающих пространственной сеткой водородных связей объясняются, как величиной энергии водородных связей, так и топологией смешанных сеток водородных связей, которая в свою очередь зависит от природы, строения и конформации молекул исследованных аминоспиртов и диолов.
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта №19-03-00215.

МЕЗО-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ BODIPY ЛЮМИНОФОРЫ КАК НОВЫЕ БИОМАРКЕРЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ

Гусева Г.Б., Антина Е.В., Березин М.Б.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
gbg@isc-ras.ru

Семейство BODIPY красителей приобретает все большую популярность у биохимиков и медиков благодаря своим превосходным практическим характеристикам. Низкомолекулярные малополярные дипиррометенаты бора(III) способны легко проникать через липидные фрагменты клеточных мембран и специфично окрашивать органеллы клеток. Поэтому в настоящее время одним из актуальных направлений является создание на BODIPY платформе новых эффективных маркеров для биовизуализации. В связи с этим нами синтезирована серия 3,3',5,5'-тетраметилзамещенных дипиррометенатов бора(III) **1**–**6** с *мезо*-R: H, CH_3, $(CH_2)_nCOOH$ или $(CH_2)_nCOOCH_3$ (n = 3, 4) группами.



Изучено влияние *мезо*-заместителя на спектрально-люминесцентные свойства, липофильность и фотостабильность хелатов в растворителях разной полярности, протоно- и электронодонорной способности. Спектральные исследования показали, что комплексы интенсивно поглощают (ε = ~$1\cdot10^5$ л/моль·см) и испускают с φ до ~100% в видимой области спектра при 494–503 и 508–520 нм, соответственно, что делает их легко обнаруживаемыми в биосредах с использованием флуоресцентной микроскопии. Квантовый выход флуоресценции (φ) комплексов максимален (~100%) в неполярных и ароматических растворителях (циклогексан, толуол, бензол) и немного снижается (до ~80–97%) в протонодонорных хлороформе и спиртах. Увеличение значений φ соединений **2**–**6** в последовательности: этанол, 1-пропанол, 1-бутанол, 1-октанол, очевидно, вызвано уменьшением подвижности *мезо*-заместителя с ростом вязкости среды. Заметное (до ~73%) тушение флуоресценции люминофоров наблюдается в электронодонорных ДМСО, ДМФА, Ру, что, вероятно, обусловлено высокими полярностью и сольватирующей способностью среды. Установлено, что по сравнению с *мезо*-незамещенным аналогом (**1**) введение в *мезо*-спейсер CH_3 и $(CH_2)_n$-$COOCH_3$ заместителей почти в ~1.3 раза увеличивает гидрофобность люминофоров **2**, **5** и **6**, в то время, как наличие в *мезо*-спейсере остатков бутановой и пентановой кислот почти в ~2 раза увеличивает гидрофильность соединений **3** и **4**. Кроме того, подтверждена достаточно высокая фотостабильность красителей **2**–**6**. Время полураспада

комплексов **2**–**6** в зависимости от особенностей их структуры варьируется в диапазонах ~30.4–82.5 часов в октаноле и 46.0–90.6 часов в циклогексане. Эффективность фотодеструкции в толуоле и ДМСО увеличивается почти в ~3 и ~10 раз, соответственно, по сравнению с циклогексаном, что обусловлено высокой полярностью среды и особенностями сольватационных взаимодействий. Независимо от свойств среды, замена в *мезо*-спейсере BODIPY атома водорода на алифатические *мезо*-заместители способствует стабилизации красителей **2**–**6** почти в ~2–3 раза по сравнению с *мезо*-незамещенным аналогом **1**.

Проведены биологические исследования, показавшие возможность применения люминофоров **5, 6** для специфического окрашивания органелл клеток.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 20-63-47026.

SPECIFICITY OF ANIONS OF ALKYLIMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS IN AGGREGATION AND PARTITION BEHAVIOUR OF AQUEOUS OR AQUEOUS-SALT SOLUTIONS

Korchak P.A., Safonova E.A.
Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, Russia
e.a.safonova@spbu.ru

Ionic liquids (ILs), which comprise organic salts with melting temperatures below 100°C, have been intensely developed since the 1990s. Firstly, ILs were considered as alternative “green” solvents. They differ from common molecular solvents in their ionic nature and structural peculiarities. For many years, the problem of their toxicity has been stayed in a focus of debates. This problem can be solved by varying their chemical structure. Among the structurally modified ILs, the amino acid ILs (AAILs) attract much attention due to their low toxicity in comparison with conventional ILs [1]. The ILs composed of imidazolium cations and amino acid anions have been first synthesized by Fukumoto et al. [2]. These AAILs are now considered as a novel class of chiral ILs with the unique acid-base behavior, biological significance, and potential applications in chemical synthesis, homogeneous catalysis, chiral solvents, electrochemistry and separation processes [3]. In particular, aqueous biphasic systems containing water-miscible ILs/AAILs and kosmotropic salt are considered for liquid-liquid extraction of bioactive materials.

Surface-active ionic liquids (SAILs) which are capable of self-aggregation in solution can be used as environmentally friendly surfactants designed for task-specific purposes with a simple change in the structure of their anions/cations.

In terms of hydrophobicity and chaotropic nature, we discuss the effects of cation/anion of 1-alkyl-3-methylimidazolium ILs [$C_n$mim]X (n - number of carbon atoms in the alkyl chain, anions X = Cl, Br, L-leucinate, L-valinate, L-lysinate etc.) on their aggregation characteristics (critical micelle concentration, cmc, degree of counterion binding) in water as well as on the phase behavior (binodal, tie-lines [4]) of the aqueous biphasic systems with kosmotropic salt. For such aqueous biphasic systems, we systematically study the partitioning of L-tryptophan, taken as a model solute. In case of halogen anions of ILs, a substantial specific effect is only observed when the salting-out effect of inorganic salt is most pronounced.

Acknowledgements. Scientific research was partly performed at the Research park of St. Petersburg State University (Center for Chemical Analysis and Materials Research, Center for Magnetic Resonance, Center for Thermogravimetric and Calorimetric Research).

This work was supported by the Russian Science Foundation [grant number 20-13-00038].

1. Egorova K. S. et al. *Toxicology Research*, 2015, **4**, 152-159.
2. K. Fukumoto et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 2398–2399.
3. S. Kirchhecker, D. Esposito. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2016, **2**, 28–33.
4. Korchak P. A. et al. *Fluid Phase Equilibria*, 2020, **525**, 112789.

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ГИДРОГЕЛЕЙ ПЕКТИНА НА КИНЕТИКУ АДСОРБЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С ТЕОФИЛЛИНОМ

Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
sva@isc-ras.ru

Работа выполнена в рамках системных исследований взаимосвязи между химическим строением и сорбционными свойствами полиуронидов из перспективных видов растительного сырья [1-4]. В докладе представлен комплексный подход к моделированию надмолекулярной структуры пектиновых веществ в составе луба, паренхимы и ксилемы льняного стебля во взаимосвязи с закономерностями проявления

полиуронидами сорбционных свойств в отношении теофиллина, выбранного в качестве модели азагетероциклических микотоксинов.

Предложен ферментативно-экстракционный метод выделения пектиновых веществ с сохранением их нативной структуры. Оценка степени полимеризации пектинов и соотношения форм галактуронатных звеньев проведена с использованием методов вискозиметрии и ИК-спектроскопии. Предложены модели последовательного расположения мономерных звеньев в полимерной цепи и блочно-ячеистого строения пространственной сетки полиуронидов в структуре сорбирующего зерна. Методом стационарной сорбции из ограниченного объема исследовано поглощение теофиллина из разбавленных водных растворов при температуре 40°C и варьируемых значениях pH 2,0; 3,5; 4,5 и 6,5. Выявлены корреляции между значениями равновесной сорбции теофиллина и параметрами надмолекулярной структуры пектинового зерна.

Анализ результатов сорбционных исследований осуществлен с применением диффузионных моделей Бойда, Морриса-Вебера и гелевой диффузии. Графическая интерпретация данных в координатах $-lg(1-F) = f(t)$ и $F = f(t^{1/2})$ позволила выявить смешанно диффузионный режим протекания массопереноса, определить длительность начальной стадии сорбции, осложненной внешней диффузией, и сопоставить значения константы скорости диффузии для стадий внешне- и внутридиффузионного лимитирования. С применением модели гелевой диффузии определены значения эффективного коэффициента диффузии теофиллина в объеме гидратированных частиц пектина, изменение которых согласуется с представлениями о формировании надмолекулярной структуры полиуронидов и специфике гидратационного окружения галактуронатных звеньев в незамещенной, метоксилированной и кальций-пектатной формах.

Обосновано применение кинетической моделей Лагергрена для описания сорбции теофиллина при pH 2,0 и кинетической модели Хо и Маккея при протекании сорбционного процесса в растворах с pH 4,5 и 6,5. Получена корреляционная модель для прогнозирования предельной сорбционной емкости пектиновых сорбентов в отношении алкалоидов на основании данных о долевом соотношении форм галактуронатных звеньев. Результаты исследований позволяют оптимизировать дозировку льносодержащих кормовых добавок и обеспечить решение актуальных задач по предупреждению микотоксикоза жвачных животных многочисленными видами азагетероциклических микотоксинов.

1. S.A.Koksharov, S.V. Aleeva, O.V. Lepilova. *Molecular liquids*, 2019, **283**, 606-616.
2. С.В. Алеева, О.В. Лепилова, С.А. Кокшаров. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2021, **57**, 1, 41-49.
3. О.В. Лепилова, С.А. Кокшаров, С.В. Алеева. *Ж. прикл. химии*, 2018, **91**, 1, 68-73.
4. С.В. Алеева, Чистякова Г.В., Лепилова О.В. и др. *Ж. физ. химии*, 2018, **92**, 1308-1315.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПРОФИЛЕЙ РАССЕЯНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТ ОЛИГОМЕРНЫХ БЕЛКОВЫХ СМЕСЕЙ ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ С ОНЛАЙН ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКОЙ

Конарев П.В.[1], Волков В.В.[1], Jeffries C.M.[2], Graewert M.[2], Свергун Д.И.[2]
[1]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника РАН, Москва, Россия*
[2]*Европейская Молекулярная Биологическая Лаборатория, Гамбург, Германия*
konarev@ns.crys.ras.ru

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) является универсальным структурным методом исследования биологических макромолекул в растворе [1]. МУРР позволяет восстанавливать форму макромолекул в монодисперсных системах при разрешении около 10-20 Å. В последнее время в экспериментах МУРР широко применяется встроенная онлайн хроматографическая колонка (SEC-SAXS, где SEC – Size Exclusion Chromatography, SAXS – Small-angle X-ray Scattering или МУРР), что помогает в ряде случаев выделить сигнал от индивидуальных компонент в белковых смесях или переходных комплексах. Однако, даже при использовании SEC-SAXS подхода остаются случаи, когда компоненты не удается полностью разделить друг от друга и такие данные трудно интерпретировать.

Сушествуют разные подходы к решению задачи восстановления профилей рассеяния отдельных компонент по данным МУРР, в частности это использование хемометрических методов [2] и факторного анализа (EFA - Evolving Factor Analysis) [3,4]. На основе последнего алгоритма нами была разработана программа EFAMIX, которая позволяет обрабатывать наборы SEC-SAXS данных от белковых олигомерных смесей и восстанавливать профили рассеяния отдельными компонентами смеси. Работа программы была протестирована на ряде теоретических примеров, исследована зависимость эффективности восстановления профилей рассеяния от степени зашумленности данных. Показано, что по мере увеличения числа компонент смеси увеличивается пороговое значение шума, выше которого

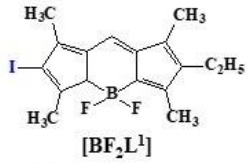
восстановление профилей становится затруднительным. С помощью программы EFAMIX был также проведен анализ экспериментальных SEC-SAXS данных (бычий сывороточный альбумин, альдолаза, глюкозоизомераза), результаты восстановления профилей рассеяния компонент хорошо согласуются с кривыми, полученными путем интерактивной обработки SEC-SAXS данных программой CHROMIXS [5].

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

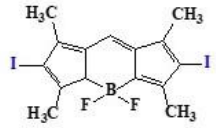
1. D.I. Svergun, M.H.J. Koch, P.A. Timmins, R.P. May. 2013, “Small angle x-ray and neutron scattering from solutions of biological macromolecules”, Oxford University Press, 358 pp.
2. F. Herranz-Trillo, M. Groenning, A. van Maarschalkerweerd, R. Tauler, B. Vestergaard, P. Bernado. *Structure*, 2017, **25**, 5–15.
3. H.R. Keller, D.L. Massart. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1992, **12**, 209-224.
4. J.B. Hopkins, R.E. Gillilan, S.J. Skou. *J. Appl. Cryst*., 2017, **50**, 1545–1553.
5. A. Panjkovich, D.I. Svergun. *Bioinformatics*, 2018, **34**, 1944-1946.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ И СВОЙСТВ СРЕДЫ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ, ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ ИОД- И БРОМЗАМЕЩЕННЫХ BODIPY

Нуранеева Е.Н.[1,2], Гусева Г.Б.[2], Антина Е.В.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
vhk-90@bk.ru



[BF_2L^1]



[BF_2L^2]

[BF_2L^3]

[BF_2L^4]

Новый перспективный класс фотосенсибилизаторов, наделенных эффективной фосфоресценцией, высокими квантовыми выходами генерации синглетного кислорода и низкой цитотоксичностью представляют люминофоры на основе галогензамещенных дипиррометенатов бора(III) (BODIPY). В связи с этим влияние особенностей молекулярного строения и свойств среды на фотохимию и фотофизику галогензамещенных BODIPY требует систематического изучения. Целью работы стали синтез и сравнительный анализ спектральных, генерационных характеристик и фотостабильности серии иод- и бромзамещенных дипиррометенатов бора(III) ([$BF_2L^{1–4}$]) в зависимости от структурных факторов и свойств среды.

Анализ спектральных свойств [$BF_2L^{1–4}$] в широком ряду индивидуальных органических растворителей различной полярности показал, что галогенирование не влияет на типы спектров поглощения и испускания [$BF_2L^{1–4}$], заметно (до 35 нм) смещая их в красную область в сравнении с алкилзамещенными аналогами. Наряду с интенсивными хромофорными свойствами красители [$BF_2L^{1–4}$] флуоресцируют с квантовым выходом (φ^{fl}) от 1 до 60% в зависимости от структурных факторов и свойств среды. Результаты исследований показали, что все четыре комплекса [$BF_2L^{1–4}$] проявляют фосфоресценцию в ближней к ИК области. Максимумы полос в спектрах фосфоресценции (77 K) люминофоров [$BF_2L^{1–4}$] находятся при 788, 792, 802 и 795 нм соответственно. Квантовый выход фосфоресценции минимален (φ^{ph}=0.006) для 4,4′-дибромзамещеного хелата [BF_2L^4] и увеличивается в 30 раз при переходе к 5,5′-дибромзамещенному аналогу [BF_2L^3] (φ^{ph}=0.018). Наибольшее увеличение φ^{ph} (до 100 раз) дает симметричное замещение атомами йода по 4,4′-позициям пиррольного остова хелата [BF_2L^2] (φ^{ph}=0.6) в сравнении с [BF_2L^1], [BF_2L^3] и [BF_2L^4] люминофорами. Оценка фотостабильности дипиррометенатов [$BF_2L^{1–4}$] проведена при УФ облучении в растворах *ц*-C_6H_{12}, бензола, ДМСО и октанола-1. Установлено, что фотодеструкция [$BF_2L^{1–4}$] включают начальные стадии дегалогенирования люминофоров и имеет природу фотосенсибилизированного процесса, эффективность которого зависит от особенностей молекулярного строения и свойств среды. В изученных органических средах величина периода полураспада $\tau_{1/2}$ понижается (до 6 раз) в последовательности соединений [BF_2L^4], [BF_2L^3], [BF_2L^1], [BF_2L^2]. Сравнительный анализ эффективности генерации синглетного кислорода (ФΔ) проведен в растворах этанола и октанола-1. Величины ФΔ для хелатов [BF_2L] достаточно высоки и составляют 60–70% для бромзамещенных [BF_2L^{3-4}] и 89–98% для иодзамещенных [BF_2L^{1-2}] и слабо зависят от свойств среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-60052 «Перспектива»

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ, МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА

Медведева А.А., Кошкин А.В.
"Центр фотохимии" Российская академия наук, Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российская академия наук, Москва
Medvedeva.mipt@gmail.com

Золь-гель синтез является самым простым способом получения силикатных гидрогелей с супрамолекулярными комплексами флуоресцентных красителей. В нашей работе для получения твердой силикатной матрицы использовалось водорастворимое исходное соединение тетракис – 2 гидроксиэтил – ортосиликат (THEOS) [1], поскольку в течение синтеза не требуется добавлять никаких катализаторов, которые негативно сказываются на количестве комплексов в конечном материале. Таким образом, были получены силикатные гидрогели, содержащие комплексы β – циклодекстрина с полиароматическими и иными органическими соединениями.
Например, комплексы β – циклодекстрина и прирена, полученные в воде, либо в воде с небольшим количеством спирта, добавленные к исходному соединению THEOS – сохраняются в конечном силикатном материале. Это видно по соотношению интенсивности пиков I_3/I_1 спектра флуоресценции рис.1.

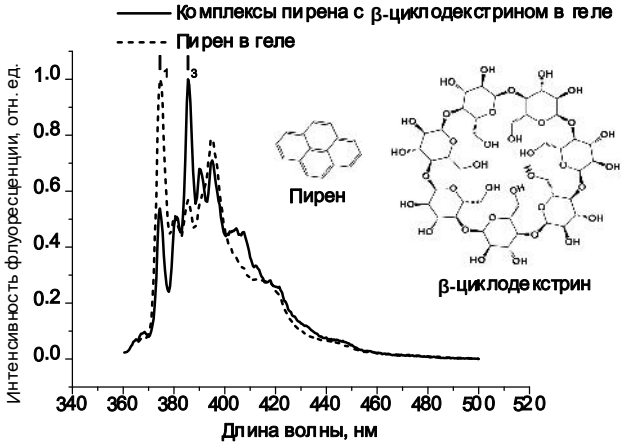


Рис.1 Нормированные спектры флуоресценции пирена и комплексов пирена с β-циклодекстрином в силикатном гидрогеле на основе THEOS

Поскольку силикатные гидрогели – это сложные гетерофазные системы, которые описываются множеством параметров (pH, поверхностный потенциал, пористость, прозрачность и т.д.), влияющими на свойства оптических материалов на их основе с добавлением органических флуоресцентных красителей. В данной работе показана принципиальная возможность ограничить число факторов, влияющих на свойства таких материалов, используя супрамолекулярные комплексы органических красителей.

1. Yurii A. Shchipunov, Tat'yana Yu. Karpenko, Irina Yu. Bakunina, Yuliya V.Burtseva, Tat'yanaN.Zvyagintseva. *J. Biochem. Biophys. Methods*, 2004, **58**, 25–38.

FEATURES OF INTERACTION OF SMALL MOLECULES MEFENAMIC ACID WITH POPC BY SOLID STATE NMR SPECTROSCOPY

Khodov I.A.[1], Scheidt H.A.[2], Huster D.[2]
[1]*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo, Russia*
[2]*Institute for Medical Physics and Biophysics, University of Leipzig, Leipzig, Germany*
iakh@isc-ras.ru

Nonsteroidal anti-inflammatory drugs have been used for a long time to treat pain and inflammation due to their cyclooxygenase-inhibitory ability. However, use of same anti-inflammatory drugs leads to certain side effects; evaluation of many drugs is hampered by the multiple splicing variant of the Cyclooxygenase (COX) gene. Revealing the latter fact has led to discovery of many novel COX inhibitors, since alternative splicing of the gene product yields two forms of the enzyme. This is especially prominent for selective COX-2 inhibitors of the phenamate family (e.g., mefenamic acid).
Some of the adverse effect cannot result from the action of the anti-inflammatory drugs on COX. It is known that COX is responsible for production of prostaglandin H2 from arachidonic acid. Arachidonic acid is formed

during metabolism of membrane phospholipids (after reperfusion damage), and its concentration if relatively high in the presence of COX inhibitors. It is feasible to suggest that COX inhibitors interact with phospholipid membranes and thus may influence metabolism and production of arachidonic acid. Understanding of processes of this kind depends directly on the peculiarities of interactions between small molecules of drugs and phospholipid membranes. Thus, investigation of these processes is an important problem, and studies on this topic are quite promising.

Needed information can be obtained with the aid of solid-state ^{1}H nuclear Overhauser spectroscopy (NOESY) at magic-angle spinning (MAS)[1]. Obtained experimental values are proportional to the probability of contacts between molecular segments. Therefore, they provide a perfect instrument to study intermolecular interactions within membranes. Furthermore, broad-line NMR of isotopes ^{31}P and ^{2}H can give information on the changes of structure and dynamics upon binding to the drug molecules.

In the proposed work spectral data will be used to reveal structural features and dynamics of the lipid membrane based on POPC in a complex with the nonsteroidal anti-inflammatory drugs mefenamic acid of the phenamate series. This information will form a basis for understanding their mechanism of action, different from the cyclooxygenase inhibition, on the molecular level, and will facilitate seeking the ways of improving the mentioned drug compounds.

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Russia (contracts No. 01201260481 and No. 0120095082), by the Russian Foundation for Basic Research (MK., grant No. 18-29-06008, № 20-43-370011) and Council for Grants of the President of the Russian Federation, Russia (IK, project MK-662.2021.1.3). The NMR spectroscopy experiment was performed using the molecular fluid spectroscopy facility (http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/) of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS) (Russia).

1. L.E. Nikitina, R.S. Pavelyev, V.A. Startseva, S.V. Kiselev, et.al. Journal *of Molecular Liquids*, 2020, **301**, 112366.

FLUORESCENT BSA LABELLING WITH BODIPY DYES

Ksenofontova K.V.[1], Kerner A.A.[1], Rumyantsev E.V.[1,2], Marfin Yu.S.[1]
[1]*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*
[2]*Ivanovo State Politechnical University, Ivanovo, Russia*
kvk@isuct.ru

Detection, tracking, and imaging of proteins is an important task of modern science. Fluorescent labelling is an effective approach for solving this problem. Fluorescent markers allow to image various biochemical processes including protein interactions with other biomolecules, protein localization, protein dynamics, enzyme activity, etc. One of the most popular group of fluorescent markers is a family of boron-dipyrromethene (BODIPY) fluorophores. This class of dyes possesses a range of practically valuable properties, such as high molar extinction coefficient, excellent quantum yield, relatively small Stokes shift, sharp excitation and emission peaks. All of these features along with its great amenability to structural modification open up possibilities for synthesis of new fluorescent compounds with predesigned properties.

In this work, we have successfully synthesized two reactive BODIPY dyes: succinimidyl ester of 4-(2,6-diethyl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacene-8-yl)-benzoic acid bearing amine-reactive N-hydroxysuccinimide (NHS) ester group (see Figure 1(a)) and N-(2-(2-iodoacetamido)-ethyl)-4-(2,6-diethyl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacene-8-yl)-benzamide bearing thiol-reactive iodoacetamide group (see Figure 1(b)).

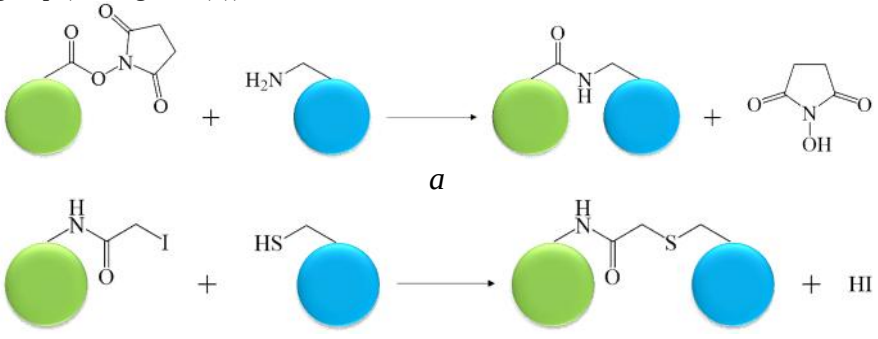


Figure 1 – Scheme of interactions of (a) BODIPY with NHS-ester group and amino group of protein; (b) BODIPY with iodoacetamide group and thiol group of protein

The reactive BODIPY dyes synthesized were utilized for *in vitro* fluorescent labelling of a bovine serum albumin (BSA) – transport protein of blood. The process was based on the standard protein labelling protocol [1]. Purification of protein after reaction was performed by dialysis. Labelled BSAs were investigated by means of absorbance and steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopy.
Financial support for the research is provided by Council for Grants of the President of the Russian Federation (scholarship SP-2910.2021.4).
1. G.T. Hermanson “Bioconjugate Techniques”, 2013, 395-463.

HYDRATION OF NEUROTRANSMITTERS: HOW THIS PROCESS AFFECT ON THEIR BINDING WITH THE CELLULAR TARGETS–RECEPTORS

Fedotova M.V.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
hebrus@mail.ru

The intercellular neurotransmitters (NTs) are involved in the transmission of nervous excitation in both the peripheral and central nervous systems [1]. The transmission process, which regulates a variety of senses and functions, for instance, motivation, memory, learning, muscle contraction, *etc.*, is of fundamental importance for living organisms. The disruptions in this transmission can lead to various neurological diseases such as Parkinson’s and Alzheimer’s ones, epilepsy, muscular dystrophy, mental retardation, the disease states such as depression. The action of NTs originates from their binding with the receptors located on the cell membranes [2]. Among the factors governing this binding is the NT hydration defining by interactions of NTs with water environment in the synaptic cleft where after a release the NTs diffuse to the receptor proteins to bind. The interactions of NTs with the components of the cleft fluid have a drastic impact on the NT structure and functions, and, thus, on their biological activity.
In this contribution the results of a study with relation to the NT hydration are presented using the example of two well-known excitatory NTs such as acetylcholine (ACh) and glutamate (Glu). The integral equation method in the 1D- and 3D-RISM (reference interaction site models) approaches was used to describe their hydration structure on atom-atom and molecular-atom levels, respectively. The effects of NT concentration and inorganic ions on the NT hydration features are considered. A link between the conformational flexibility as well as the features of NT hydration and the biological activity of NTs in relation to the receptors is discussed.
This work was partly supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 18-43-370003-r_a).

1. B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, P. Walter (Eds.). *Molecular biology of the cell*, 4th ed., Garland Science: New York, 2002, 1616 p.
2. L. Squire, D. Berg, F.E. Bloom, S. Du Lac, A. Ghosh, N.C. Spitzer (Eds.). *Fundamental Neuroscience*, Academic Press: San Diego, 2012, 1280 p.

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ КЕТОПРОФЕНА В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЗОВАННЫХ СРЕДАХ

Поляков Н.Э., Мастова А.В., Селютина О.Ю., Бабенко С.В., Круппа А.И., Лешина Т.В.
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия
polyakov@kinetics.nsc.ru

Фототоксические побочные эффекты кетопрофена (КП) и других нестероидных противовоспалительных средств связаны с действием свободных радикалов, однако информации о природе этих радикалов недостаточно. Короткоживущие парамагнитные частицы, образующиеся при УФ-облучении кетопрофена в гомогенных растворах, а также в организованных средах, моделирующих биологическую среду - в мицеллах и бицеллах, были изучены с использованием методов ЯМР и химической поляризации ядер (ХПЯ). ЯМР-исследование подтверждает эффективное проникновение кетопрофена в мицеллы и липидные наночастицы. Фотолиз КП в организованных средах (комплексы включения, мицеллы и бицеллы) показал существенное влияние природы среды на механизм фотолиза. Если в гомогенном растворе основным каналом фотолиза КП является мономолекулярный распад, то в присутствие жирных кислот или липидов равновесие смещается в сторону бимолекулярной реакции фотовосстановления КП. Эта реакция ускоряется в присутствие кислорода, приводя к необратимому повреждению липидной мембраны за счет образования окисленных продуктов и инициации циклической радикальной полимеризации липидов. На примере аминокислоты триптофана показано, что при сравнимых концентрациях радикальная реакция КП с триптофаном идет более эффективно, чем с молекулами липидов. Сравнение выхода продуктов окисления липидов в реакции S-КП с L- и D-

триптофаном указывает на стереоселективность реакции. 2Д ЯМР эксперимент ROESY показал наличие связывания между молекулами КП и триптофана в основном состоянии в липидной мембране. Учитывая, что природные клеточные мембраны включают большое количество пептидов (ионные каналы, рецепторы и т.д.), данный результат является важным для понимания возможных механизмов фотоиндуцированной цитотоксичности КП. Все перечисленные каналы реакции (мономолекулярный распад, отрыв атома водорода от молекулы липида или аминокислоты с образование кетильного радикала) приводят к образованию свободных радикалов – источников фототоксичности КП, а также широкого набора продуктов фотолиза – источников его фотоаллергичности. Отметим, что исследованные в настоящей работе системы, глицирризиновая кислота и липидные наночастицы, исследуются также как перспективные средства доставки лекарственных молекул. Использование средств доставки особенно актуально для малорастворимых лекарственных соединений, поскольку позволяет значительно увеличить их растворимость и биодоступность. В ряде случаев использование этого подхода позволяет и увеличить стабильность включенного соединения, в частности окислительную стабильность и фотостабильность. В случае КП, значительного повышения фотостабильности удалось достичь при помещении молекулы КП в мицеллу глицирризиновой кислоты. В тоже время, помещение молекулы КП в мицеллу линолевой кислоты или липидную наночастицу, напротив, приводит к увеличению скорости фотораспада.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00047-П).

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ С ФОТОИНДУЦИРОВАННЫМ ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА НА ОСНОВЕ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ) ЦИНКА(II)

Ксенофонтов А.А., Антина Е.В., Березин М.Б., Вьюгин А.И.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
ivalex.09@mail.ru

В настоящее время исследования в области создания и описания свойств люминофоров на основе координационных соединений дипиррометенов проводятся очень интенсивно. Особое внимание уделяется поиску путей применения флуоресцентных сенсоров и гибридных материалов на их основе в различных областях науки и техники, включая экологический и медико-аналитический мониторинг. Успешное решение современных задач флуоресцентной сенсорики требует создания новых высокочувствительных, селективных и экономически выгодных экспресс-методов детектирования в различных средах *in vitro* и *in vivo* микро- и ультрамикроколичеств токсичных и биологически значимых аналитов, в том числе, N- и O-содержащих и ароматических органических растворителей, аминов, спиртов, диуретиков, стероидов, аминокислот и др. В этой связи одной из наиболее перспективных платформ для создания полифункциональных флуоресцентных сенсоров представляется новый класс люминофоров на основе координационных соединений цинка(II) с тетрадентатными *бис*(дипиррометеновыми) лигандами (H_2**L**).

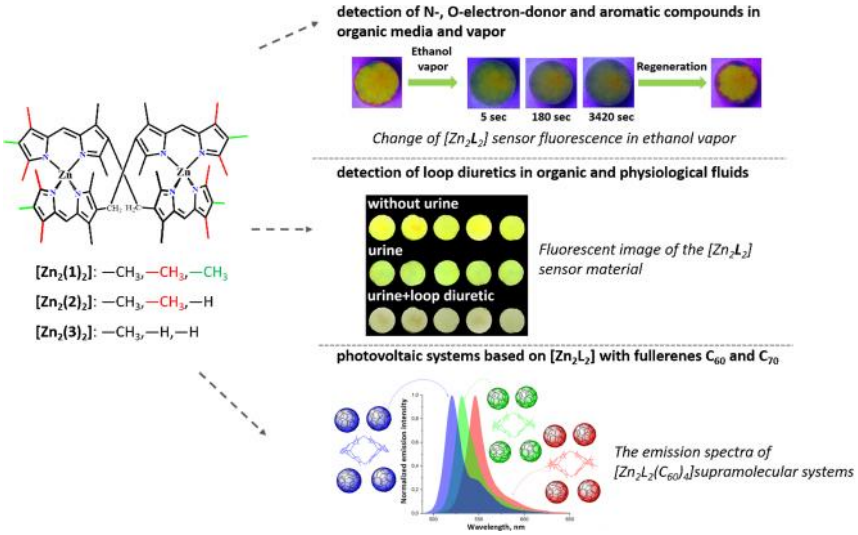


Рис. 1. Области практического применения [Zn_2**L**$_2$]

В рамках доклада будут представлены результаты исследования молекулярных систем на основе уникальных флуорофоров – бис(дипиррометенатов) цинка(II) с лигандами различной природы в срезе их

использования в области флуоресцентной сенсорики (Рис. 1). К настоящему времени удалось достичь больших успехов в понимании механизмов спектральных откликов реакций бис(дипиррометенатов) цинка(II) с широким кругом молекулярных лигандов и развитии таких перспективных направлений их использования, как: 1. флуоресцентное детектирование N-, O-электронодонорных и ароматических соединений в органических средах и парах; 2. флуоресцентное определение петлевых диуретиков в органических и физиологических жидкостях; 3. разработка фотовольтаических систем на основе бис(дипиррометенатов) цинка(II) с фуллеренами C_{60} и C_{70}.

СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ HCl − ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ И РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ СИСТЕМЫ

Майоров В.Д.[1], Тараканова Е.Г.[2], Волошенко Г.И.[1], Кислина И.С.[1]
[1]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
vproton@bk.ru

Исходя из закономерностей образования комплексов с водородными связями в бинарных системах [1], методом теории функционала плотности рассчитаны строение, энергетические и спектральные параметры фрагментов растворов C_3H_7OH–HCl разных составов. Показано, что в системе C_3H_7OH–HCl (1:0–6:5) можно выделить шесть концентрационно-структурных зон. Жидкий изопропиловый спирт состоит из циклических гексамеров $(C_3H_7OH)_6$. Растворы каждой из пяти последующих зон содержат циклические фрагменты двух видов, средние энергии H-связей в которых (~30–74 ккал/моль) в 5–10 раз больше, чем в гексамере $(C_3H_7OH)_6$. Основные взаимодействия между компонентами в системе C_3H_7OH–HCl происходят внутри таких фрагментов (практически изолированных друг от друга алкильными группами молекул C_3H_7OH). В них образуются не известные ранее комплексы с двумя квазисимметричными мостиками – Cl···H···O и O···H···O, имеющими общий атом кислорода, – сопряженные сольваты протона. В концентрированных растворах помимо сопряженных сольватов протона присутствуют также фрагменты состава 2:2, каждый из которых содержит четыре мостика Cl···H···O с близкими параметрами. Полученные из расчета данные о структуре растворов C_3H_7OH–HCl и строении образующихся в них комплексов позволили объяснить, почему максимальная плотность этих растворов и предельное значение растворимости в них HCl соответствуют мольному соотношению компонентов, близкому к 6:5, и интерпретировать все особенности их ИК спектров.

1. E.G. Tarakanova, G.V. Yukhnevich, I.S. Kislina, V.D. Maiorov. *Phys. Wave Phenom.*, 2020, **28**, 168-175.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ИОНОВ ЛИТИЯ ИЗ ВОДЫ И ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА В КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ МАТРИЦУ КОБАЛЬТИТА ЛИТИЯ

Чекушкин П.М.[1,2], Кисленко С.А.[1,2]
[1]*Московский физико-технический институт (Национальный Исследовательский Университет), Долгопрудный, Россия*
[2]*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия*
chekushkin.pm@phystech.edu

Настоящая работа посвящена исследованию интеркаляции ионов лития в кобальтит лития ($LiCoO_2$) из водных и карбонатных растворов методом классической молекулярной динамики.

Актуальность исследования интеркаляции обуславливается тем, что данный процесс лежит в основе работы литий-ионных аккумуляторов, и его кинетика определяет такие ключевые характеристики, как удельная мощность и скорость зарядки устройств. Понимание молекулярных механизмов интеркаляции и природы лимитирующей стадии может создать предпосылки для направленной оптимизации (в противовес доминирующему сегодня эмпирическому подходу) электрод-электролитной системы с целью улучшения технических характеристик аккумуляторов.

Несмотря на осознание важности данного процесса, ряд аспектов кинетики и термодинамики интеркаляции в катодные материалы остается не до конца проясненным. Ранее было показано, что при переходе от карбонатных электролитов к водным растворам скорость интеркаляции ионов лития возрастает на порядок [1]. Вопрос о том, связан ли этот эффект с формированием пассивирующего слоя или с бóльшими затратами на десольватацию в карбонатных растворах, остается открытым. Также остается неустановленной принципиальная структура активационного барьера интеркаляции и

количественное соотношение вкладов десольватации, транспорта иона через пассивирующий слой и встраивания в кристаллическую решетку.

Сложность экспериментального разделения различных вкладов в активационный барьер интеркаляции требует привлечения методов компьютерного моделирования. В данной работе для этой цели используется метод классической молекулярной динамики, который позволяет самосогласованно и реалистично описать взаимодействие иона с растворителем и поверхностью при интеркаляции с учетом молекулярной (атомной) структуры всех компонентов, при этом обеспечивая достаточно высокую скорость расчета в отличие от потенциально более точных методов квантовой химии.

В настоящей работе были получены параметры потенциала Букингема для пары атомов Co-O, оптимизированные под моделирование межфазной границы $LiCoO_2$/вода. Установлено, что вблизи поверхности $LiCoO_2$(012) вода и пропиленкарбонат находятся в упорядоченном состоянии. Показано, что молекулы воды способны интеркалировать в кристаллическую решетку кобальтита лития через поверхность (012), локализуясь в литиевых вакансиях. Большие по размеру молекулы пропиленкарбоната не интеркалируют. Найдено, что энергетический профиль реакции интеркаляции ионов Li^+ из воды через поверхность $LiCoO_2$(012) содержит два барьера величиной 0.25 эВ и 0.2 эВ. При интеркаляции из пропиленкарбоната наблюдаются два барьера величиной 0.45 эВ и 0.1 эВ. Барьеры связаны с частичной десольватацией иона и переходом из адсорбированного состояния в решетку.

По результатам работы опубликована статья [2].

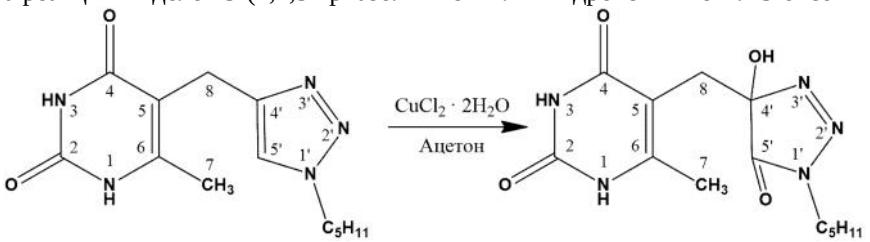
Работа поддержана грантом РФФИ № 20-33-70092.

1. E.E. Levin, S.Y. Vassiliev, V.A. Nikitina. *Electrochim. Acta*, 2017, **228**, 114-124.
2. P.M. Chekushkin, I.S. Merenkov, V.S. Smirnov, S.A. Kislenko, V.A. Nikitina. *Electrochim. Acta*, 2021, **372**, 137843.

DFT ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЫ 5-(1-ПЕНТИЛ-4-МЕТИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-ИЛ)-6-МЕТИЛУРАЦИЛА С ХЛОРИДОМ МЕДИ

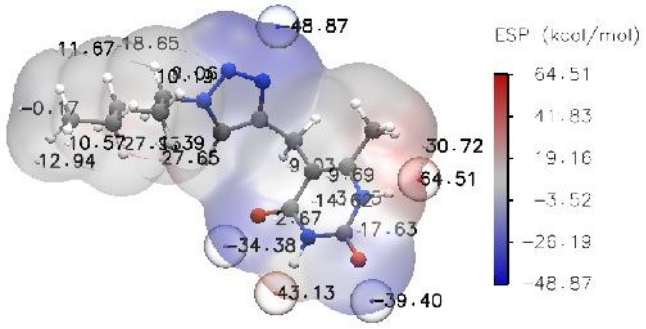
Пышкин А.А., Хамитов Э.М., Иванов С.П.
Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия
pyshkinlexeylexeich@gmail.com

Ранее в УфИХ УФИЦ РАН было изучено взаимодействие 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила (TMU), синтезированного по методике [1], с хлоридом меди в ацетоне. В качестве продукта реакции выделен 5-(1,2,3-триазол-1-пентил-4-гидрокси-4-метил-5-оксо-4-ил)-6-метилурацил.



Предположено, что на начальном этапе TMU и хлорид меди вступают в реакцию комплексообразования. Экспериментальное изучение механизма этого взаимодействия затруднено рядом факторов, поэтому было решено использовать методы квантовой химии.

Для построения адекватной модели координационной сферы иона меди (II) с TMU в ацетоне были оценены энергии взаимодействий со всеми компонентами реакционной системы: $[Cu(H_2O)_4]Cl_2$, $[Cu(H_2O)_3(C_3H_6O)]Cl_2$, $[Cu(H_2O)_2(C_3H_6O)_2]Cl_2$, $[Cu(C_3H_6O)_4]Cl_2$ и $[Cu(TMU)_2]Cl_2$. Расчеты проводились в программе Gaussian09 методом M06-2x/cc-pVTZ, AIM-анализ комплексов меди и построение ESP-карт для всех компонентов реакционной смеси проводился с помощью программы Multiwfn.



Для построения исходной структуры комплексов хлорида меди с TMU руководствовались результатом анализа ESP-карт.

Оценена термодинамика образования комплексов, прочность связей между хлоридом меди и молекулами ацетона, воды и TMU.

1. А.А. Ахияров и др. *Ж. физ. химии.* 2021. Т. 95, № 2. Р. 207–212.

РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР – ТВЕРДАЯ ФАЗА В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ СОЛЬ d-МЕТАЛЛА - ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

Скрипкин М.Ю., Богачев Н.А., Горбунов А.О., Цырульников Н.А., Валов Н.Р.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
m.skripkin@spbu.ru

Влияние свойств растворенного вещества и растворителя на равновесие раствор – твердая фаза является одной из ключевых проблем химии растворов и гетерогенных систем. Несмотря на большой объем доступных экспериментальных данных и многочисленные теоретические подходы, описывающие с той или иной точностью отдельные частные случаи, создание общей теории растворимости до сих пор остается недостижимой целью. В связи с этим по-прежнему актуальным является поиск корреляций между свойствами компонентов системы с одной стороны и формой фазовых диаграмм и типом равновесной с раствором твердой фазы – с другой. Большая часть полученной к настоящему времени информации касается исключительно водных систем, что же касается неводных и особенно смешанных водно-органических растворов, они изучены в гораздо меньшей степени, особенно те из них, в которых протекают процессы ацидокомплексообразования.

В настоящем сообщении обсуждаются некоторые аспекты влияния природы растворителя и солевого компонента на равновесие раствор – твердая фаза в тройных системах галогенид (сульфат) переходного металла – вода – кислороддонорный растворитель (ДМСО, ДМФ, ДМА, 1,4-диоксан). На основании анализа полученных экспериментальных данных сделаны следующие заключения:

– Установлена связь между формой изотермы растворимости, доминирующими процессами в растворе и типом равновесной твердой фазы, а именно:

• В тройных системах с доминированием процессов ацидокомплексообразования и сольватации ионов металла растворимость превышает аддитивное значение; в твердой фазе в зависимости от содержания органического растворителя в системе кристаллизуются либо безводные соли, либо координационные пары $[M(Solv)_6][MX_4]$;

• Если растворимость в тройной системе меньше аддитивной величины, наблюдается кристаллизация полимерных сольватов как из органического, так и из водно-органического растворителя. В жидкой фазе в таких системах доминируют процессы ионной (сульфаты металлов) и молекулярной (системы соль металла – вода – 1,4-диоксан) ассоциации;

• Если изотерма растворимости пересекает теоретическую линию аддитивных значений, в зависимости от концентрации органического компонента кристаллизуются либо полимерные кристаллосольваты (кристаллогидраты), либо координационные пары.

– С усилением ацидокомплексообразования и ростом мягкости химических форм в растворе наблюдается переход от полимерных форм в твердой фазе к координационным парам;

- В большинстве изученных систем эвтоническая точка на фазовой диаграмме совпадает с положением экстремума на диаграмме сольватации;

– Если растворимость в тройной системе превышает аддитивную величину, наблюдается сходство (вплоть до идентичности) состава химических форм в растворе и в твердой фазе.

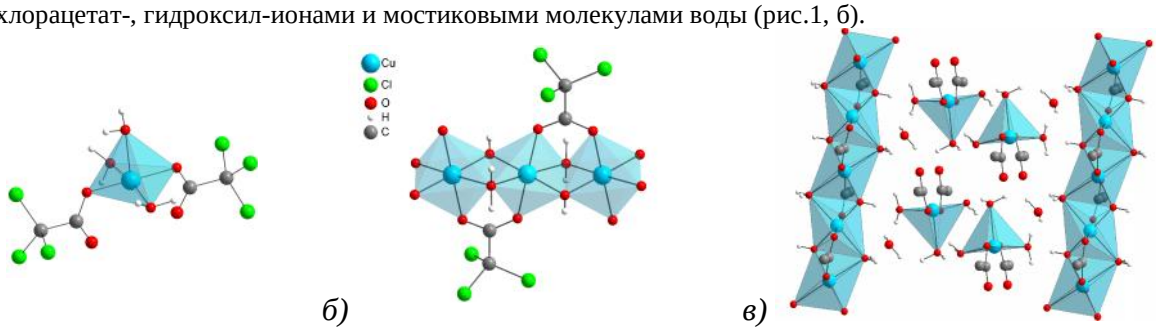
КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ ТРИХЛОРАЦЕТАТА Cu(II) С НЕТИПИЧНЫМ МОТИВОМ СТРУКТУРЫ

Пушихина О.С., Козлякова Е.С., Волкова К.Р., Карпова Е.В., Тафеенко В.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
pushikhina_chem@mail.ru

Карбоксилаты металлов, как класс металлокомплексных соединений, обладают большим разнообразием структурных возможностей среди соединений с очень близким или идентичным составом: известны как моно-, так и би-, и полиядерные комплексы карбоксилатов, включающие один или несколько металлов. Для галогенацетатных комплексов меди характерно образование димерных структур типа «фонарик», где ионы металла соединены между собой четырьмя карбоксилатными мостиками [1].

Структура галогенацетатов зависит от методики синтеза. Так, минимально изменив условия получения одного комплекса, можно выделить соединение, обладающее иной структурой, составом, а значит и физическими свойствами. Таким образом, модифицировав привычную методику синтеза трихлорацетата меди $Cu(CCl_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ [2], удалось выделить новое комплексное соединение состава $Cu_2(CCl_3COO)_3(OH) \cdot 5H_2O$ (**1**), обладающее необычной структурой. В отличие от известного тригидрата, имеющего островной мотив кристаллической структуры (рис.1, а), соединение **1** совмещает в себе два различных типа координации иона меди (рис.1, в). Первый тип идентичен структурному мотиву

тригидрата, а второй представляет собой бесконечную цепочку ионов меди, связанных между собой трихлорацетат-, гидроксил-ионами и мостиковыми молекулами воды (рис.1, б).



а) *б)* *в)*

*Рис.1. Два типа структурных фрагментов — молекулярный $Cu(CCl_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (а) и цепочечный $[Cu(CCl_3COO)(OH)(H_2O)]_n$ (б); относительное расположение фрагментов структуры соединения **1** (в).*

Изменение pH реакционной смеси приводит к частичному гидролизу меди, при этом получаются игольчатые кристаллы бледно-голубого цвета, более устойчивые на воздухе, чем образцы кристаллов тригидрата трихлорацетата меди.

Разработана методика получения однофазного поликристаллического образца нового соединения, подтверждена его фазовая чистота и установлена кристаллическая структура. Проведены измерения температурных зависимостей намагниченности в постоянном магнитном поле в диапазоне температур 2 – 300 K, а также полевых зависимостей намагниченности в полях до 7 Тесла. Характеризация с помощью дифракционных методов, а также анализ термической устойчивости полученного вещества проведены в центре коллективного пользования МГУ имени М.В. Ломоносова.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-01059).

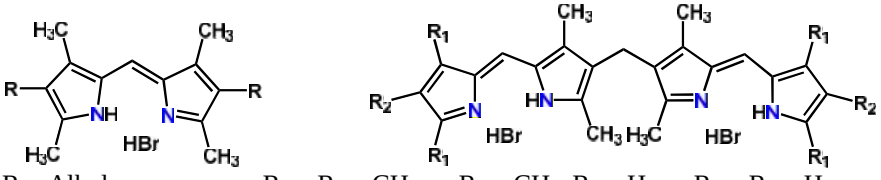
1. M. Melnik. *Coord. Chem. Rev.*, 1981, **36**, 1–44.
2. H. Kiriyama, M. Hashimoto, N. Okuno. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, **60**, 2983-2988.

ДИПИРРОМЕТЕНЫ И БИС(ДИПИРРОМЕТЕНЫ) КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Бумагина Н.А., Антина Е.В., Березин М.Б., Вьюгин А.И.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
nad@isc-ras.ru

Современные эффективные направления аналитического контроля содержания элементов, как правило, базируются на спектрофотометрических методах анализа с использованием хромофорных соединений с контрастностью аналитического сигнала, высокими селективностью и пределом обнаружения. В настоящее время хромофорные и флуоресцентные хемосенсоры [1] широко применяются для определения катионов переходных, в том числе высокотоксичных, металлов в аналитической химии, биологических исследованиях, медицинской диагностике, экологии. Перспективными аналитическими агентами для обнаружения катионов металлов являются открытоцепные олигопиррольные красители с интенсивными хромофорными, и в ряде случаев, флуоресцентными свойствами. Как правило, такие хемосенсоры избирательно связывают аналит в устойчивые координационные соединения. Реакция сопровождается изменением характеристик спектров поглощения и флуоресценции и регистрируемым невооруженным глазом (“naked-eye”) изменением цвета реакционной смеси при видимом или УФ-освещении.

В докладе представлены результаты изучения серии дипиррометенов и 3,3′-*бис*(дипиррометенов) как новых хромофорно-флуорогенных аналитических агентов для высокочувствительного и селективного обнаружения катионов Zn^{2+}, Cd^{2+} и Hg^{2+}.



R = Alkyl $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$; $R_1 = R_2 = H$.

Хемосенсорная чувствительность дипиррометенов и 3,3′-*бис*(дипиррометенов) по отношению к катионам Zn^{2+}, Cd^{2+} и Hg^{2+} оценена по результатам спектрофлуориметрического титрования. Определены и проанализированы в зависимости от молекулярной структуры хемосенсоров показатели их флуоресцентного отклика (I/I^o от 25 до 550), селективности и предела обнаружения катионов Zn^{2+}, Cd^{2+} и Hg^{2+} (от 10^{-7} до 10^{-9} моль/л).

На основе целлюлозной бумаги, допированной изученными красителями, разработаны тест-системы (test-strips) для экспресс-анализа Zn^{2+} в водных средах. Определение катионов основано на ярком колористическом “naked-eye” отклике при погружении допированных красителем test-strips в водные растворы катионов металлов.

Обсуждаются первые результаты разработки методик экстракционно-спектрофотометрического определения Zn^{2+} с использованием дипиррометенов, в том числе степень экстракции Zn^{2+} из водных растворов в циклогексан в зависимости от концентраций аналитического агента и экстрагируемого поллютанта.

1. S. Suganya, S. Naha, S. Velmathi. *ChemistrySelect*, 2018, **3**, 7231-7268.

САМОСБОРКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СО СВОЙСТВОМ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
bng@isc-ras.ru

Большое внимание в мировой научной литературе уделяется надмолекулярным системам на основе порфиринов/фталоцианов, которые могут использоваться в различных солнечных ячейках: в органических фотовольтаических ячейках с «объемным гетеропереходом», в сенсибилизированных красителем ячейках (DSSC) [1, 2]. В докладе представлены данные по реакциям образования супрамолекулярных систем на основе порфиринов/фталоцианинов кобальта(II), используемых в качестве донорных платформ. В качестве акцепторных лигандов использовались зарекомендовавшие себя фуллеро[60/70]пирролидины и менее распространенные, но перспективные для этой роли- порфирины золота(III). Установлено, что конечными продуктами процессов самосборки являются комплексы состава 1:1, т.е. одна молекула донора и одна молекула акцептора, 1:2, т.е. на одну молекулу донора две молекулы акцептора. В случае реакции порфиринов кобальта(II) с замещенными фуллеренами и порфиринами золота(III) состав конечных продуктов может меняться в зависимости от растворителя, в котором проходит реакция, наличия объемных заместителей макроцикла, структуры акцептора. В случае использования в качестве донорной платформы фталоцианина кобальта, конечными продуктами являются диады (Рисунок). Методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии были проведены исследования возбужденных состояний полученных диад (см. Рисунок), результаты которых подтверждают фотоиндуцированный перенос электрона в данных системах.

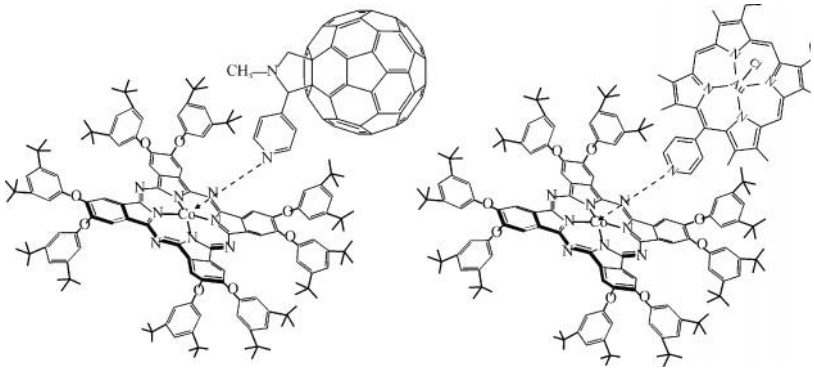


Рисунок. Примеры химических структур донорно-акцепторных диад.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20090, в части получения дифференциальных спектров и исследования фемтосекундной динамики фотопереноса) на оборудовании Н.Н. Семеновского федерального исследовательского центра химической физики Российской академии наук (Москва), при поддержке гранта Президента Российской Федерации: МК-1741.2020.3. (в части получения порфирин-порфириновых структур).

1. T. Keawin, R. Tarsang, K. Sirithip, N. Prachumrak, T. Sudyoadsuk, S. Namuangruk, J. Roncali, N. Kungwan, V. Promarak, S. Jungsuttiwong. *Dyes Pigm*, 2017, **136**, 697-706.
2. O. Trukhina, M. Rudolf, G. Bottari, T. Akasaka, L. Echegoyen, T. Torres, D.M. Guldi. *J. Am. Chem. Soc*, 2015, **137**, 12914-12922.

ЭФФЕКТЫ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ В СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ НОВОГО КЛАССА *BIS*(BODIPY) ЛЮМИНОФОРОВ

Калягин А.А., Антина Л.А., Антина Е.В., Березин М.Б., Ксенофонтов А.А.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
gasel.93@mail.ru

Доклад посвящен анализу особенностей структуры и свойств нового типа *bis*(BODIPY) люминофоров, в молекулах которых два BODIPY домена соединены CHR (R= H, Ar) линкером по 2,2′-, 2,3′- или по 3,3′-позициям проксимальных пирролов. Установлено, что фотофизические свойства *bis*(BODIPY) димеров значительно отличаются от соответствующих мономеров и существенно зависят как от особенностей молекулярной структуры люминофоров, так и от природы среды. В докладе обсуждаются результаты РСА, особенности конформационного состояния и влияние структурных эффектов на спектральные характеристик *bis*(BODIPY) димеров. Показано, что новые *bis*(BODIPY) димеры имеют трехполосный ЭСП вследствие расщепления наиболее интенсивной S_0-S_1 полосы, обусловленного внутримолекулярным экситонным взаимодействием несопряженных BODIPY хромофоров. Вызванные экситонным расщеплением красные сдвиги интенсивных полос поглощения и флуоресценции указывают на потенциал *bis*(BODIPY) люминофоров как функциональных красители для биомедицинских применений и материалов. Другое отличие от большинства BODIPY заключается в высокой чувствительности флуоресценция *bis*(BODIPY) к природе среды: квантовый выход снижается с 90% в неполярных углеводородах до 1-0.3% в спиртах и электронодонорных средах. Тушения флуоресценции *bis*(BODIPY) обосновано самосборкой устойчивых супрамолекулярных комплексов CH_2-*bis*(BODIPY)·2Solv. Обсуждаются структура супрамолекулярных систем и механизм тушения флуоресценции люминофоров в составе супрамолекулярных комплексов CH_2-*bis*(BODIPY)·2Solv. Особое внимание уделено анализу влияния структурных факторов, полярности, протонодонорной и электронодонорной способности, вязкости среды на эффективность флуоресцентных сигналов *bis*(BODIPY) люминофоров. Дается обоснование практического применения CH_2-*bis*(BODIPY) в качестве «On-Off»-флуоресценцетных сенсоров протоно- и электронодонорных аналитов с использованием разработанных аналитических критериев. Дается оценка роторных свойств и эффективности влияния вязкости среды на величину квантового выхода флуоресценции люминофоров в широком диапазоне вязкости индивидуальных и бинарных сред различной природы. Приводятся рекомендации по дальнейшему развитию теоретических и прикладных аспектов химии олигомерных BODIPY люминофоров в областях: синтеза новых соединений, анализа практически важных физико-химические свойств в релевантных средах, мицеллах, MOF, транспортных белках, полимерных матрицах и других носителях; антимикробной и противораковой активности, цитотоксичности.
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-90115 «Аспиранты».

АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА BODIPY ЛЮМИНОФОРОВ: ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ

Антина Л.А., Березин М.Б., Антина Е.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
lyubov.antina@mail.ru

Борфторидные комплексы дипиррометенов (BODIPY) благодаря уникальному сочетанию практически важных физико-химических свойств являются одними из наиболее перспективных люминесцентных компонентов материалов оптоэлектроники различного назначения. Биосовместимость BODIPY и возможность ковалентной привязки к биоактивным молекулам и лекарственным соединениям обусловливают их популярность в биомедицинских исследованиях, в том числе разработке на их основе биомаркеров и ФДТ-агентов. Серьезным ограничением для ряда направлений практического применения может стать эффективная агрегация, обусловленная строением молекул BODIPY красителей. Протяженная π-система индаценового остова придает молекулам BODIPY способность к эффективному π–π-стекингу. Кроме того, в концентрированных растворах и тонких пленках люминофоров интенсивно проявляется эффект внутреннего фильтра из-за небольшой величины Стоксова сдвига. Поэтому актуальной проблемой является разработка эффективных способов контролируемой самосборки BODIPY люминофоров в структурированные моно- и мультислойные пленки с интенсивными хромофорными и флуоресцентными характеристиками, а также анализ возможности применения агрегированных форм люминофоров в водных средах и оптических материалах.

Лейтмотив доклада связан с анализом влияния особенностей молекулярной структуры BODIPY люминофоров на их агрегационное поведение в моно- и мультислойных пленках Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) и в водно-органических средах, а также с обзором результатов разработки биосовместимых средств доставки, позволяющих повысить эффективность использования биоактивных люминофоров в качестве молекулярных зондов и ФДТ-агентов. В докладе обсуждаются результаты функционализации молекул красителя объемными ароматическими и протяженными алкильными заместителями различного типа как по мезо-спейсеру, так и по β- и α-позициям пиррольных ядер, обосновывается эффективность структурного подхода в конструировании флуоресцирующих агрегатов с конкретной упорядоченной надмолекулярной структурой. Приводятся обоснования перспективности применения технологии Ленгмюра-Шеффера для получения однородных моно- и мультикомпонентных флуоресцирующих пленок BODIPY красителей, в том числе с включением различного типа диспергирующих агентов, и даются рекомендации к их применению в качестве компонентов фотоактивных устройств. Наиболее перспективными наноразмерными средствами доставки биоактивных молекул BODIPY в живые клетки признаны мицеллы на основе различного типа ПАВ и амфифильных блоксополимеров, а также биосовместимые металлоорганические каркасы, позволяющие решить проблему высокой гидрофобности и интенсивной агрегации люминофоров в водно-органических средах. В докладе представлены результаты исследований, демонстрирующих эффективную солюбилизацию BODIPY красителей плюроником F-127 и первые результаты в области разработки наноструктурированных 3D архитектур на основе систем МОК-BODIPY.

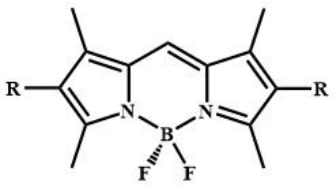
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370011

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЛЕУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА МОНО- И ДИМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ BODIPY

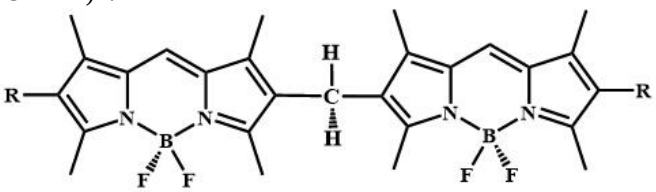
Калягин А.А.[1], Нуранеева Е.Н.[1,2], Антина Л.А.[1], Березин М.Б.[1], Антина Е.В.[1], Равчеева Е.А.[2]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

В настоящее время бром- и иодзамещенные BODIPY признаны весьма эффективными агентами фотодинамической терапии (ФДТ) благодаря высоким квантовым выходам генерации синглетного кислорода $^1O_2$. Недавно обнаружено, что димерные молекулы *bis*(BODIPY) с ортоганальным ковалентным C_{pyr}–C_{meso} присоединением мономерных BODIPY блоков способны генерировать синглетный $^1O_2$ с достаточно высокими квантовыми выходами (ΦΔ) в отсутствии «тяжелых» атомов, что минимизирует их цитотоксичность при использовании в ФДТ.

Нами впервые проведен сравнительный анализ способности к генерации $^1O_2$ димерами *bis*(BODIPY) нового типа с внутренними пирролами BODIPY доменов, сшитыми метиленовым спейсером: C_{pyr}–CH_2–C_{pyr}. В качестве объектов сравнения выбраны алкил-BODIPY **1**, дибромалкил-BODIPY **2** алкил-CH_2-*bis*(BODIPY)**3** и дибромалкил-CH_2-*bis*(BODIPY)**4.**



R – H (1), Br (2)



R – H (3), Br (4)

Значения ΦΔ определяли относительным методом: химический акцептор $^1O_2$ – 1,3-дифенилизобензофуран, стандарт 3,3,5,5-тетраметил-4,4-дийод-BODIPY с ΦΔ=0.98 в этаноле. Результаты исследования представлены в таблице.

Таблица. *Квантовый выход генерации $^1O_2$ люминофорами*

Соединение	**Этанол**	**Бензол**	**Толуол**
	ΦΔ		
BODIPY1	0	-	-
di(Br)-BODIPY2	0.62	-	-
CH_2-*bis*(BODIPY)3	0.04	0.05	0.06
CH_2-*bis*(Br-BODIPY)4	0.05	0.24	0.26

Установлено, что негалогенированный BODIPY**1** не проявляет способности к генерации синглетного кислорода. Величина ΦΔ максимальна для дибром-BODIPY**2**. В отличии от ортоганальных *bis*(BODIPY), димеры CH_2-*bis*(BODIPY) типа демострируют сравнительно низкий ΦΔ (4 – 7%). Бромирование CH_2-*bis*(BODIPY)**4** дает увеличение ΦΔ – до 26%. При этом CH_2-*bis*(diBr-BODIPY) демонстрирует высокую чувствительность ΦΔ к природе среды: в полярном этаноле ΦΔ приближается к значению для негалогенированного аналога CH_2-*bis*(BODIPY)**3**, а в ароматических растворителях возрастает в ~5 раз. Таким образом CH_2-*bis*(BODIPY) и его галогензамещенный аналог могут быть отнесены к «мягким» сенсибилизаторам синглетного кислорода, щадящий эффект действия которых на живые клетки может представлять значительный интерес для решения ряда задач биохимии и медицины.
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-60052 «Перспектива» (**соединения 1, 2),** *гранта РФФИ 19-33-90115 «Аспиранты»* (**соединения 3, 4**).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ В ВОДНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

Баранников В.П., Тюнина Е.Ю., Смирнов В.И., Межевой И.Н.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
vpb@isc-ras.ru

Рассматриваются современные представления о состоянии ионов аминокислот и пептидов различного строения в водных растворах. Для цвиттерионных аминокислот/пептидов вклад заряженных групп (NH_3^+, COO^-) примерно одинаков, и термодинамические свойства их растворов изменяются пропорционально гидрофобности. Рассматривается корреляция объемно-удельной энтальпии гидратации, $\Delta_{hydr}H^o/V^o_2$ аминокислот от логарифма коэффициента распределения между несмешивающимися фазами вода–октанол, как показателем их гидрофобности. Отмечается линейная зависимость изменений теплоемкости при гидратации аминокислот от площади поверхности боковых групп, доступных для молекул воды. Введение полярных фрагментов в неполярную боковую цепь (OH в случае Ser и Thr или $CONH_2$ в случае аспарагина и глутамина) или отсутствие боковых групп в случае Gly приводит к понижению гидрофобности молекулы, и сопровождается ростом отрицательной величины $\Delta_{hydr}H^o/V^o_2$, отрицательным изменением теплоемкости гидратации и наибольшей плотностью упаковки аминокислоты в водном растворе, V_W/V^o_2.
Для мультиполюсных пептидов в воде наблюдается заметная зависимость pH растворов от концентрации, что диктует необходимость их изучения в буферных средах. Анализируются данные по энтальпиям растворения пептидов Gly-L-His, β-Ala-L-His, характеризующихся высокой долей катионной формы, в солевом фосфатном буфере. Отмечается их зависимость от доли цвиттер-ионной, катионной и анионной формы пептида.
Рассматривается поведение аминокислот/пептидов в водных многокомпонентных системах, широко распространенных в модельных биохимических процессах, а также процессах органического синтеза, косметике, пищевой и фармацевтической промышленности. Анализируются энтальпийные характеристики взаимодействия аминокислот/пептидов с органическими молекулами (метанол, этанол, пропанол, амиды, ксилит, D-сорбит, D-маннит) в водной среде. Многопараметровая корреляция данных показала, что увеличение молярного объема, основности и электрофильности органической молекулы ослабляют парное взаимодействие с аминокислотами/пептидами. Увеличение полярности и поляризуемости органических молекул, напротив, способствует усилению взаимодействий.
Рассматриваются и анализируются энтальпийные характеристики взаимодействия пептидов с заряженными мицеллами в водных растворах. Установлено влияние заряда, гидрофобности и разветвленности пептидов на знак и величину энтальпии взаимодействия с мицеллами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДОКСАЛЬ-5’-ФОСФАТА НА ОСНОВЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Белов К.В.[1], Гамов Г.А.[2], Ходов И.А.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
kvb@isc-ras.ru

Производные пиридоксаль-5’-фосфата (PLP) участвуют более чем в 150 биохимических реакциях с участием аминокислот и липидов, в метаболизме углеводов и гормонов, а также биосинтезе нейромедиаторов. Будучи по природе альдегидом, PLP, а также его предшественник, пиридоксаль (PL),

легко вступают в реакцию с гидразидами и некоторыми аминами, что определяет его взаимодействие с рядом лекарственных средств, такими как изониазид [1] и пеницилламин [2]. Недавно несколько производных изониазида были изучены на предмет их активности против четырех линий раковых клеток человека [3]. Безусловно, исследование конформационной подвижности и пространственной структуры данных соединений и их производных является одной из актуальных задач для современной фармацевтической и органической химии. В наших работах уже были исследованы представители производных PLP [4], и данная работа является логическим продолжением предыдущих исследований.
Для достижения поставленных целей были задействованы методы 1D (^{1}H, ^{13}C) и 2D (^{1}H-^{13}C HSQC, ^{1}H-^{13}C HMBC, ^{1}H-^{1}H TOCSY) ЯМР спектроскопии. Все перечисленные методы позволили провести однозначное отнесение резонансных сигналов в 1D спектрах к характеристическим группам в структуре объектов исследования. Основным подходом к определению пространственной структуры является использование спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера (1D NOESY) и квантово-химических расчетов. Спектроскопия NOESY является мощным инструментом для определения долей конформеров в растворе, а использование высокоточных квантово-химических расчетов является надежной базой.
В ходе работы была определена химическая и пространственная структура двух производных PLP в органическом растворителе (D_2O) и рассчитаны доли конформеров объектов исследования с использованием комплексного подхода, включающего расчетные и экспериментальные методы. Полученная информация является уникальной и может быть использована для создания новых и модернизации имеющихся лекарственных препаратов.
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 01201260481 и № 0120095082), Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-29-06008 и № 20-43-370011) и Советом по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-662.2021.1.3). Эксперименты ЯМР были проведены на уникальной научной установке (http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/) Г.А. Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

1. P. Preziosi. *Current Drug Metabolism*, 2007, **8(8)**, 839-851.
2. P.C. Rumsby, D.M. Shepherd. *Biochemical Pharmacology*, 1981, **30(22)**, 3051-3053.
3. F.A.R. Rodrigues, A.C.A. Oliveira, B.C. Cavalcanti. *Scientia Pharmaceutica*, 2014, **82(1)**, 21-28.
4. G.A. Gamov, I.A. Khodov, K.V. Belov. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **283**, 825-833

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ В СОСТАВЕ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛИТИЙ-ВОЗДУШНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Павлов С.В.[1,2], Данилова В.В.[3], Федоров М.В.[1], Кисленко С.А.[2,3]
[1]*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*
[2]*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия*
[3]*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*
sergey.v.pavlov@phystech.edu

Работа посвящена исследованию сольватационных процессов в контексте литий-воздушных аккумуляторов. Эти устройства рассматриваются как перспективная альтернатива коммерчески успешным сегодня литий-ионным аккумуляторам. Основное их преимущество заключается в высокой теоретической удельной энергоемкости, на порядок превышающей энергоемкость литий-ионных аккумуляторов. В основе действия литий-воздушных электрохимический ячеек лежит реакция восстановления кислорода (oxygen reduction reaction), на кинетику и механизм которой оказывают влияние множество факторов. Кроме того, из-за сложности механизмов побочных процессов, в т.ч. связанных с деградацией электрода и электролита, оптимизация прототипов литий-воздушных аккумуляторов дополнительно затруднена. Таким образом, направленный дизайн электродных материалов, электролитов и катализаторов является актуальной научной задачей, которая может решаться в том числе и с помощью компьютерного моделирования [1, 2].
В настоящей работе решается задача исследования влияния ионной жидкости на структуру и устойчивость сольватных оболочек вокруг ряда ионов, участвующих как непосредственно в реакции восстановления кислорода, так и в паразитных процессах. Ионные жидкости представляют собой органические соли, которые являются жидкими при комнатной температуре и обладают набором уникальных свойств: нелетучесть, высокая растворимость кислорода, невоспламеняемость и высокая стабильность, которые делают их многообещающими в качестве электролитов для различных электрохимических систем [3], в частности для литий-воздушных аккумуляторов [4].
В работе получены структурные характеристики сольватных оболочек ионов: Li^{+}, O_2^{-}, O_2^{2-}, CO_3^{2-} в электролите на основе диметоксиэтана (DME), содержащего различное количество ионной жидкости PYR14TFSI. Данная ионная жидкость выбрана, как наиболее исследованная экспериментально в

контексте литий-воздушных аккумуляторов [4]. Рассчитаны потенциалы средней силы взаимодействия ионов Li^+ и O_2^- в электролитах с различным содержанием ионной жидкости, сделаны выводы о кинетике реакции ассоциации ионов Li^+ и O_2^-, являющейся ключевой стадией реакции восстановления кислорода, непосредственно влияющей на ее механизм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-33-90218.

1. S.V. Pavlov, S.A. Kislenko. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**(44), 30830-30836.
2. V.S. Smirnov, S.A. Kislenko. *Chem. Phys. Chem.*, 2018, **19**(1), 75-81.
3. M.V. Fedorov, A.A. Kornyshev. *Chem. Rev.*, 2014, **114**(5), 2978-3036.
4. J. Xie *et al*. *Nano Letters*, 2015, **15**(12), 8371-8376.

DEEP EUTECTIC SOLVENTS MIXED WITH DIMETHYLSULFOXIDE: AN OUTCOME FROM DIELECTRIC RELAXATION SPECTROSCOPY

Agieienko V.N.[1], Harifi-Mood A.R.[2], Buchner R.[3]
[1]*Laboratory of Membrane and Catalytic Processes, Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia*
[2]*Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran*
[3]*Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Regensburg University, Regensburg, Germany*
vera.n.ageenko@gmail.com

Deep eutectic solvents (DESs) constitute a group of distinct eutectics exhibiting a number of characteristics making them attractive for using in various practical applications. Although most of their properties can be broadly varied through a proper choice of a hydrogen bond acceptor (HBA) and a hydrogen bond donor (HBD) they are composed of, preparing neat DESs with low viscosity is still a challenge. In this regard, mixtures of DESs with molecular liquids open new routes for developing new designer solvents based on DESs.

With the present contribution we discuss the results of dielectric relaxation (DR) spectroscopy study of pure reline, glyceline and ethaline, DESs consisting of choline chloride (ChCl) as a HBA and urea, glycerol and ethylene glycol as HBDs, as well as their mixtures with dimethylsulfoxide (DMSO). The obtained DR spectra were processed by simultaneous fitting of the real and imaginary parts of the complex permittivity and decomposed into the contributions arising from the reorientation of dipolar DES components and DMSO molecules. While previously studied reline/water and glyceline/water systems [1] can be viewed as a mixture of Ch^+, HBD and water dipoles, a careful analysis of the species amplitudes reveals that in DES/DMSO a substantial amount of Ch^+ cations exists in the form of contact ion pairs (CIPs). Their concentration shows a rapid increase in the region of low DES concentrations, passes through a maximum at the DES mole fraction of $x_{DES} \approx 0.1$ and approaches zero in pure DESs. Due to the high dipole moment of the CIP compared to Ch^+ also dielectric constant of DES/DMSO mixtures shows a maximum. In line with the viscosity increase observed when going from pure DMSO to neat DESs [2-4] the overall dynamics slows down. However, the relaxation times (τ) of the resolved species plotted as a function of x_{DES} shows a breakpoint at $x_{DES} \approx 0.3$. With the help of the Stokes-Einstein-Debye relation it was shown that the observed breakpoint is an indication of a pronounced microheterogeneity of the systems under study.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the Framework of the Basic Part of the State Task [FSWE-2020-0008, project no. 0728-2020-0008]. A.R.H.-M. also thanks financial support from Kharazmi University (no. 241/10474) enabling his experiments in Regensburg.

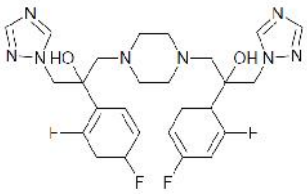
1. V. Agieienko, R. Buchner. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 20466-20476.
2. A. R. Harifi-Mood, R. Buchner. *J. Mol. Liq.* 2017, **225**, 689-695.
3. V. Agieienko, R. Buchner. *J. Chem. Eng. Data*, 2019, **64**, 4763-4774.
4. V. Agieienko, R. Buchner. *J. Chem. Eng. Data*, 2021, **66**, 780-892.

NEW ANTIFUNGAL COMPOUND: PHYSICOCHEMICAL PROFILE AND SOLUBILITY IMPROVEMENT BY POLYMERS AND CYCLODEXTRINS

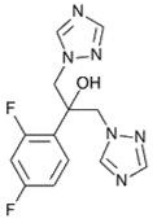
Volkova T.V., Simonova O.R.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry RAS, 153045 Ivanovo, Russia.
vtv@isc-ras.ru

A great number of antifungal drugs has been synthesized from 1949 by now since thrush caused by Candida albicans was classed as a fatal disease. At the moment, a vast array of antifungals is represented on the market, among them the derivatives of a triazole class (fluconazole, terconazole, voriconazole, etc.) are multitudinous. Wide range of action and various biological activities of these drugs are determined by the specific inhibition of

cytochrom P-450 enzyme lanosterol 14-α-demethylase which is a decisive factor in the biosynthesis of ergosterol, the main structural component of the fungus cell membrane. The information on the properties of a great diversity of the structures containing the triazole moiety opens the perspectives for newly synthesized substances of this class. In the present study, novel potential antifungal compound of 1,2,4-triazole class - a structural analogue of fluconazole - 3,3‘-(piperazine-1,4-diyl)bis(2-(2,4-difluorophenyl)-1-(1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol) (S-119) has been synthesized.



S-119



Fluconazole

A vast array of newly synthesized drug-like substances appear to be poor soluble in aqueous media because of extremely high hydrophobicity. In its turn, insufficient solubility has a crucial influence on the bioavailability and transport of the drug to the target organ. It is well-known that fungal infections hardly yield to general accepted therapy. Moreover, in many cases the therapy includes the drug administration by several concurrently paths of delivery (external formulations in the form of creams, gels, liquid forms, as well as solutions for infusion, suppositories, tablets and capsules). Taking into account a complex therapy and large doses per one-stage administration, numerous toxic effects can be proposed. In these circumstances, poor solubility of the compounds aimed to be antifungal drugs can be especially crucial and should be evaluated by all means. In the present study solubility of S-119 was measured in buffer solutions (pH 2.0 and 7.4) and estimated to be very low ($4.45 \cdot 10^{-3}$ and $4.01 \cdot 10^{-5}$, respectively). In addition, the permeability coefficient was determined and evaluated with the assistance of the respective parameter for the structurally related drug fluconazole. In order to improve the solubility a number of biodegradable polymers (polyethylene glycol 400, 6000, 35000; PVP 25-30; Brij; pluronic F127) and cyclodextrins were applied. According to the extent of the solubility increase polymers are ranged in the following order: PVP>F-127≥Brij≥PEG 6000≥PEG 35000. The solubility-permeability interplay in the presence of the solubilizing agents was accessed using the artificial membrane Permeapad™ barrier mimicking the biological membranes of the intestinal epithelium.

This work was supported by Russian Science Foundation (project № 19-13-00017).

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПАРЦИАЛЬНОГО МОЛЬНОГО ОБЪЕМА

Кадцын Е.Д.[1,2], Ничипоренко В.А.[1,2], Медведев Н.Н.[1,2]
[1]*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет*
e.kadtsyn@g.nsu.ru

Парциальный мольный объем - одна из важнейших объемных характеристик, используемых для интерпретации структуры и свойств растворов. Интуитивно его нередко воспринимают как реальный объем компонента в растворе. Однако это понятие имеет чисто термодинамическое происхождение и не имеет явной геометрической интерпретации. С другой стороны, когда на основе экспериментальных объемных свойств обсуждается структура раствора на молекулярном уровне, необходимо понимать их геометрическое содержание.

Недавно мы предложили новое понятие - собственный объем компонента, под которым понимается объем, относящийся к этому компоненту в растворе [1]. Он состоит из объема всех молекул компонента и части объемов межмолекулярных пустот, ближайших к его молекулам. Эту величину можно рассчитать для МД моделей растворов, используя разбиение Вороного, известное в математике и физике. Таким образом, для каждого компонента раствора мы можем определить его *мольный объем Вороного*. Сумма таких объемов для всех компонентов дает общий объем раствора. Это означает что все известные объемные свойства можно явно выразит через наши реальные геометрические объемы компонентов.

В данной работе, используя МД модели водных растворов триметиламин-N-оксида (ТМАО) и трет-бутанола (ТВА) мы рассчитываем собственные объемы компонентов и воды. Эти объемы монотонно уменьшаются с ростом концентрации. Выражая парциальный мольный объем через собственные объемы компонентов, мы находим вклады от отдельных компонентов.

Вклад растворенного вещества задается его собственным объемом, а вклад воды – изменением ее геометрического объема с ростом концентрации. В обоих случаях вклад растворенного вещества в парциальный объем оказывается большой положительной величиной и монотонно уменьшается с ростом концентрации. Вклад растворителя всегда отрицателен и значительно меньше по абсолютной величине,

однако именно он определяет характерную форму парциального объема. Минимум на парциальном объеме ТВА обусловлен резким уменьшением вклада растворителя, а его отсутствие в растворах ТМАО – тем, что вклад растворителя практически постоянен. Таким образом, при интерпретации парциального объема особое внимание должно уделяться изменению собственного объема растворителя. Его неучет и отождествление парциального мольного объема и объема компонента в растворе могут привести к неверным представлениям о строении раствора.

1. Е.Д. Кадцын, В.А. Ничипоренко, Н.Н. Медведев. *Журн. Структ. Химии*, 2021, **62**, 61-72.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИХ РАСТВОРОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ И ПРОПИОНИТРИЛЕ

Архипова Е.А., Левин М.М., Иванов А.С., Савилов С.В.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
ekaterina.a.arkhipova@gmail.com

В данной работе изучена электропроводность растворов ионных жидкостей тетрафторобората 5-азонияспиро[4,4]нонана ($[(CH_2)_4N(CH_2)_4][BF_4]$), тетрафторобората тетраэтиламмония ($[Et_4N][BF_4]$) и трифлат тетраэтиламмония ($[Et_4N][OTf]$) в ацетонитриле (AN) и пропионитриле (PN) (Рис. 1). Анализ концентрационных зависимостей удельной электропроводности растворов ИЖ проведён при помощи уравнения Кастила-Амиса [1]. Установлено, что наибольшее значение электропроводности растворов ИЖ в AN составляет 57.4 мСм/см ($[(CH_2)_4N(CH_2)_4][BF_4]$), 45.1 мСм/см ($[Et_4N][BF_4]$) и 48.7 мСм/см ($[Et_4N][OTf]$), в то время как значения в пропионитриле ниже и равны 36.9 мСм/см ($[(CH_2)_4N(CH_2)_4][BF_4]$), 19.5 мСм/см ($[Et_4N][BF_4]$) и 30.1 мСм/см ($[Et_4N][OTf]$) (при 298 K).

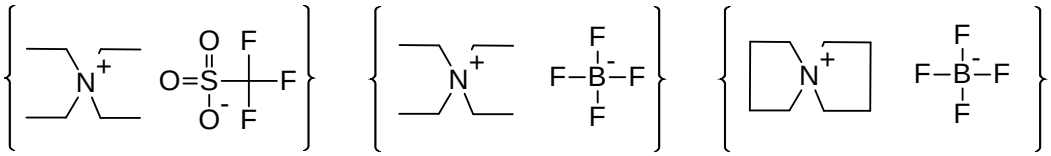


Рисунок 1. Структура ионных жидкостей.

Температурные зависимости электропроводности изучены с использованием уравнений Аррениуса, Литовица и Вогеля-Фулчера-Тамманна (ВФТ) [2] в интервале 298 – 348 K (AN) и 298 – 363 K (PN). Энергия активации электропроводности, рассчитанная на основе данных подходов, падает при уменьшении концентрации ИЖ вследствие увеличения подвижности носителей заряда. На основе значений плотности рассчитаны коэффициенты изобарического расширения рассматриваемых растворов.
На ядрах ^{1}H и ^{19}F методом диффузионного ядерного магнитного резонанса [3] определены коэффициенты диффузии ионов.
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00217).

1. J.F. Casteel, E.S. Amis. *J. Chem. Eng. Data*, 1972, **17**, 55-59.
2. E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S.V. Savilov, V.V. Lunin. *Electrochim. Acta*, 2019, **297**, 842–849.
3. Claridge T. D.W. Chapter 9 - Diffusion NMR spectroscopy // *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, 2009, **27**, 303-334.

БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИД N-ЭТИЛ-N,N-ДИМЕТИЛ-N-ФЕРРОЦЕНИЛМЕТИЛАММОНИЯ: СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Архипова Е.А., Иванов А.С., Левин М.М., Юренков М.В., Савилов С.В.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
ekaterina.a.arkhipova@gmail.com

Ионные жидкости (ИЖ) благодаря термической стабильности, нелетучести и широким значениям электрохимического окна активно применяют в устройствах хранения и преобразования энергии, в процессах экстракции и электрохимического осаждения металлов. Одним из недостатков, ограничивающих использование ИЖ в качестве электролитов, является их высокая вязкость. Применение органических растворителей (ацетонитрила, пропионитрила, пропиленкарбоната, диметилкарбоната и др.) позволяет существенно повысить электропроводность систем на основе ИЖ.

В данной работе проведён синтез и изучены транспортные свойства новой ферроцен-содержащей ионной жидкости – бис(трифторметилсульфонил)имида N-этил-N,N-диметил-N-ферроценилметиламмония [$FcCH_2NMe_2Et$][TFSI] (Рис. 1). [$FcCH_2NMe_2Et$][TFSI] получена путём реакции алкилирования бромэтаном N,N-диметиламинометилферроцена в сухом ацетонитриле с последующим обменом бромид-иона на $TFSI^-$ в дистиллированной воде с LiTFSI. Состав ИЖ подтверждён методами РФЭС и ЯМР.

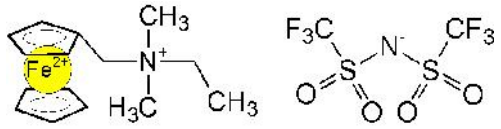


Рисунок 1. Структура [$FcCH_2NMe_2Et$][TFSI].

Концентрационная зависимость электропроводности [$FcCH_2NMe_2Et$][TFSI] в ацетонитриле изучена с использованием четырёхпараметрического уравнения Кастила-Амиса [1]. Наличие максимума на кривых зависимости удельной электропроводности обусловлено влиянием двух факторов: повышением числа носителей заряда в области низких концентраций и усилением кулоновских взаимодействий в области высоких концентраций ИЖ. Установлено, что значение максимума удельной электропроводности растёт с увеличением температуры от 26.7 мСм/см (298 K) до 40.8 мСм/см (348 K).
Температурная зависимость электропроводности растворов [$FcCH_2NMe_2Et$][TFSI] в ацетонитриле изучена с использованием моделей на основе уравнений Аррениуса и Вогеля-Фулчера-Тамманна [2]. Установлены корреляции между энергией активации электропроводности и мольной долей ИЖ. На основании полученных значений плотности растворов [$FcCH_2NMe_2Et$][TFSI] рассчитаны коэффициенты теплового изобарического расширения.
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-43-00023).

1. J.F. Casteel, E.S. Amis. *J. Chem. Eng. Data*, 1972, **17**, 55-59.
2. E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S.V. Savilov, V.V. Lunin. *Electrochim. Acta*, 2019, **297**, 842–849.

ЭКСТРАКТИВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОЛИ И ВЫСАЛИВАНИЕ АМИНА В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ХЛОРИД НАТРИЯ – ВОДА – ДИИЗОПРОПИЛАМИН (ДИПРОПИЛАМИН)

Данилина В.В., Межуева М.А., Курский В.Ф., Черкасов Д.Г.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Саратов, Россия
e-mail: danilinaa-3@mail.ru

Алифатические амины и их водные растворы широко используется как промышленные растворители. Двойная система вода – диизопропиламин характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР). В [1] уточнены координаты нижней критической точки системы вода–диизопропиламина (27.3°C, 28.50 мас.% амина). Двойная система вода – дипропиламин [2] имеет НКТР (–4.7°C, 27.2 мас.% амина) в метастабильной области фазовой диаграммы. Наше исследование посвящено изучению фазовых равновесий в смесях компонентов тройных систем хлорид натрия – вода – диизопропиламин (10-90°C) и хлорид натрия – вода – дипропиламин (0-60°C) с целью выяснения возможности их применения для выделения амина из его водных растворов под действием хлорида натрия и экстрактивной кристаллизации данной соли. Изучение проводили визуально-политермическим методом в смесях компонентов указанным систем.
Установлено, что в смесях компонентов изученных тройных систем осуществляются следующие фазовые состояния: насыщенные и гомогенные растворы, монотектика, расслоение. Анализ построенных фазовых диаграмм систем при различных температурах позволил оценить эффект высаливания дипропиламина и диизопропиламина из водных растворов под действием соли при различных температурах, а также эффективность использования амина в процессе экстрактивной кристаллизации соли.
Для оценки эффективности процесса высаливания аминов из водных растворов под действием хлорида натрия нами определена зависимость коэффициента распределения диизопропиламина и дипропиламина между равновесными жидкими фазами монотектического состояния от температуры. Установлено, что хлорид натрия обладает большим высаливающим действием на смеси двойной системы вода – диизопропиламин. Высокие значения коэффициента распределения диизопропиламина (более 300 в интервале 40-90°C) и дипропиламина (более 150 в интервале 40-60°C) свидетельствуют о том, что хлорид натрия является весьма эффективным высаливателем этих аминов. Концентрация амина в органической

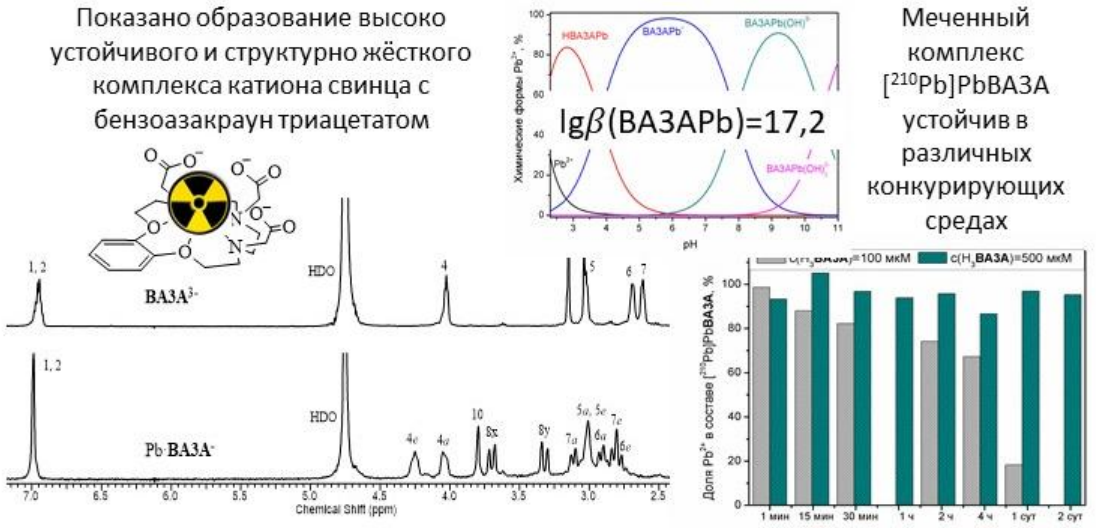
фазе достигает 93-95 мас.%, что является благоприятным фактором для проведения процесса экстрактивной кристаллизации с последующей регенерацией аминов.
Была проведена оценка эффективности применения аминов в экстрактивной кристаллизации хлорида натрия. Для этого был выбран ненасыщенный водно-солевой раствор, содержащий 26 мас. % хлорида натрия. Установлено, что выход кристаллов NaCl в обеих системах возрастает при увеличении концентрации амина в тройных смесях. Максимальный выход хлорида натрия из водно-солевого раствора для системы с диизопропиламином (49%) реализуется при 27.3^{o}C и 90.0 мас.% амина; для системы с дипропиламином наилучший выход соли составляет 76% при введении 90 мас.% амина и температуре 30.0 ^{o}C.

1. D.G. Cherkasov, V.V. Danilina, K.K. Il'in. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2021, **66**, 883–890.
2. М.П. Смотров, В.А. Уметчиков, В.В. Данилина, Д.Г. Черкасов. *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология.Экология.* 2018, **18**, 378–382.

АРОМАТИЧЕСКИЕ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ АЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЯ: ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ЖЕСТКИХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ КАК КОМПЛЕКСОНОВ ДЛЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Федорова О.А.[1], Зубенко А.Д.[1], Егорова Б.В.[2], Пашанова А.В.[1], Калмыков С.Н.[2]
[1]*Институт элементоорганических соединений РАН им. А. Н. Несмеянова, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
fedorova@iineos.ac.ru

Макроциклические полиамины находят применение в таких областях как катализ, аналитическая химия, диагностические и терапевтические радиофармпрепараты в ядерной медицине. Введение ароматического или гетероароматического фрагментов в азамакроциклические соединения приводит к появлению новых особенностей этих соединений в процессах молекулярного распознавания, связывания катионов металла и даже в проявляемой биологической активности. Кроме того, ароматическая платформа может служить местом расположения функциональных групп, используемых для конъюгации макроциклических лигандов с функциональными и биологическими молекулами.
Представленные в данной работе макроциклические полиамины получены доступными и эффективными методами с хорошими выходами и с использованием простых процедур очистки. Полученные лиганды демонстрируют подходящие для практического использования характеристики комплексообразования. Например, лиганды образуют с катионами тяжелых металлов комплексы высокой стабильности, процесс комплексообразования характеризуется высокой скоростью в водных растворах. При связывании радионуклидов синтезированные лиганды показали устойчивость к радиации, а эксперименты in vitro и in vivo продемонстрировали перспективность лигандов для их применения для биомедицинских целей.

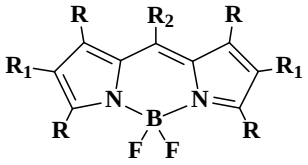


Благодраности. Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ 21-73-20158.

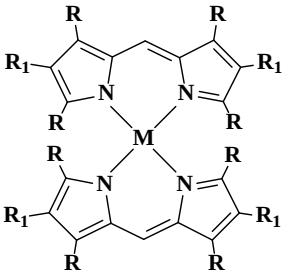
ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ БОРА(III) И ЦИНКА(II): СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Березин М.Б.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
mbb@isc-ras.ru

Одной из приоритетных задач современной химии является получение новых материалов, в частности, люминофоров, пригодных для применения в промышленности, лазерной технике, биохимии, молекулярной биологии. Среди известного многообразия люминофоров, отдельный интерес представляют координационные соединения ряда переходных металлов и бора с дипиррометенами. Преимущества этих люминофоров – высокая чувствительность квантового выхода флуоресценции, длин волн поглощения и испускания к структурно-сольватационным эффектам, что позволяет использовать их для решения конкретных практических задач.



R=CH_3, R_1=H,Me,Et,Pr,Bu,Hc,Hp,Bz,Hal.
R_2=H;
R=Ph, R_1, R_2=H;
R=CH_3, R_1=H, R_2=Ph,$(CH_2)_3COOCH_3$,
$(CH_2)_3COOH$,SCH_3, $HN(CH_2)CN$.



R=CH_3, R_1=H,Me,
Hp,Bz,Hal;
R=Ph, R_1=H.

Синтезирован массив координационных соединений дипиррометенатов бора(III) и цинка(II), определены их ключевые физико-химические свойства, в том числе спектрально-люминесцентные характеристики. На их примере установлено, что природа и количество заместителей в пиррольных фрагментах, а также *мезо*-спейсере в молекулы дипиррометената позволяет в широких пределах воздействврвать на положение максимумов полос в спектрах поглощения и испускания, а также другие свойства комплексов.
Растворы дипиррометенатов *d*-металлов интенсивно поглощают свет в видимой области спектра, некоторые из них, в частности Zn-комплексы, являются флуорофорами. Это способствовало поиску новых люминофоров на основе координационных соединений дипиррометенов и их аналогов – *бис*(дипиррометенов) и изучению их свойств.
В докладе рассмотрены вопросы синтеза дипиррометеновых структур и их координационных соединений с различным функциональным замещением. Обобщены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств растворов в органических растворителях, устойчивости к фото- и термодеградации полученных дипиррометенатов.
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370011.

СОЛЬВАТАЦИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ ДВУХВАЛЕНТНЫХ АТОМАРНЫХ ИОНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Орехов М.А.[1], Норман Г.Э.[1]
[1]*Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики, Москва, Россия*
maksim.orekhov@phystech.edu

Проведено молекулярно динамическое моделирование свойств атомарных двухвалентных ионов в органических растворителях. Рассмотрены свойства сольватных оболочек, координационные числа, коэффициенты диффузии и подвижность ионов. Результаты расчетов обобщены построением теоретических моделей. Рассмотрен широкий спектр растворителей, включая ацетонитрил, диметилкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат, этиленкарбонат, этилацетат, метилацетат, воду.
Основным результатом является построение согласованной с экспериментом и расчетами теории, предсказывающей образование множественных максимумов на зависимости коэффициента диффузии иона от его размера.

Молекулы рассмотренных растворителей связываются с ионами через один из своих атомов. На основе этого построена теоретическая модель, описывающая координационное число иона. В данной модели координационное число определяется соотношением размера иона и атома органической молекулы, связывающегося с ионом.

Полученная теоретически и из молекулярной динамики зависимость координационного числа иона от радиуса иона состоит из участков малого изменения и участков резкого увеличения координационного числа (рисунок 1). Размеры ионов, соответствующие резкому скачку координационного числа иона соответствуют максимумам на зависимости коэффициента диффузии иона от его размера. Данный эффект был ранее получен для ионов в простых жидкостях и было показано, что он связан со снижением устойчивости сольватной оболочки при смене координационного числа иона [1,2]. Обобщение данного эффекта на органические растворители позволяет обьяснить экспериментально наблюдающийся максимум зависимости коэффициента диффузии иона от его размера для ионов Mg^{2+},Ca^{2+}, Sr^{2+} в ацетонитриле [3].

Исследование осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

1. Orekhov M.A. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2017, **19**, 32398-32403.
2. Ланкин А.В., Норман Г.Э., Орехов М.А. *Ж. физ. химии*, 2019, **93**, 1123-1129.
3. Agieienko V.N., Kolesnik Y.V., Kalugin O.N. *J. Chem. Phys.* 2014, **140,** 194501.

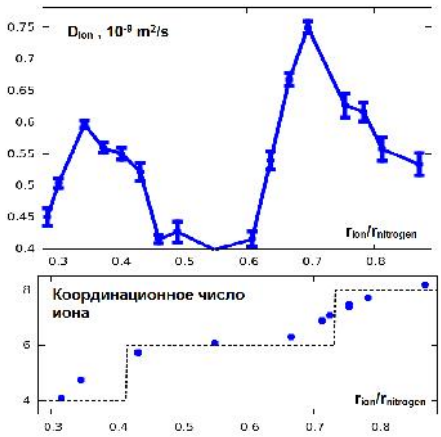


Рисунок 1. Зависимость коэффициента диффузии иона (вверху) и координационного числа (внизу) в ацетонитриле от размера иона по отношению к размеру атома азота. Точки – молекулярная динамика, пунктирная линия – теоретическая модель

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС АКТИВАЦИИ ПЕРОКСИДОВ С УЧАСТИЕМ МОНОМЕРНЫХ И ДИМЕРНЫХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Зайцева С.В.[1], Зданович С.А.[1], Тюрин Д.В.[2], Койфман О.И.[1,2]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
svz@isc-ras.ru

Образование активных форм кислорода и оксидативная модификация макромолекул непрерывно протекают в тканях живых организмов. Нарушение баланса между уровнем активных форм кислорода (АФК) и активностью редокс-систем, корректирующих их генерацию или управляющих равновесием окислительно-восстановительных процессов, приводит к развитию окислительного стресса, который лежит в основе серьезных патологий. Многие респираторные вирусы, в том числе SARS-CoV-2, способны индуцировать окислительный стресс. Он усугубляет течение болезни, включая нарушение функций иммунной системы, процесса гибели инфицированных клеток, и приводит к дисфункции органов и тканей. Строгая регуляция биохимических реакций реализуется за счет кооперативного взаимодействия антиоксидантной системы с системой ферментов метаболизма ксенобиотиков. Ферменты окислительного метаболизма характеризуются селективностью к различным типам субстратов и ингибиторов, что позволяет использовать их в качестве молекулярной мишени при создании адресных фармакологических регуляторов. Способность ферментов работать в мягких условиях является ориентиром при создании миметиков и для различных технологических процессов. В качестве основы для искусственных редокс-регуляторов успешно используются тетрапиррольные макроциклические комплексы переходных металлов.

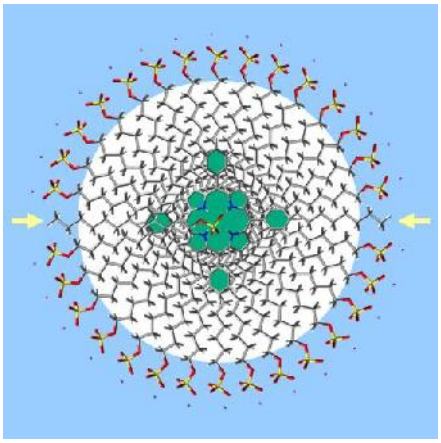
Высокая эффективность каталитических систем на основе комплексов порфирионов и фталоцианинов в сочетании с их реальной доступностью предполагает наличие большого потенциала разработок и применения. Моделирование активных сайтов окислительных ферментов начинается с изучения координационных, окислительно-восстановительных и каталитических свойств потенциальных миметиков и поиска способов модулирования реакционной способности искусственного редокс-центра. В настоящей работе представлены результаты исследования субстратной специфичности мономерных, μ-нитридо– и карбидодимерных тетрапиррольных макроциклических комплексов переходных металлов в

реакции с биологически активными молекулами, основных химических принципов процесса активации пероксида, в том числе разрыва связи O-O в гидропероксокомплексе, редокс-состояния целевых соединений в процессе окисления. Установлены факторы, влияющие на природу и активность интермедиатов, которые образуются в реакциях, моделирующих “пероксошунтирующий” путь. Дана сравнительная оценка кинетических параметров редокс-процессов с участием мономерных и димерных комплексов переходных металлов и выявлена зависимость структура- активность. Предложены подходы к созданию активаторов и ингибиторов реакционной способности потенциальных миметиков окислительных ферментов.

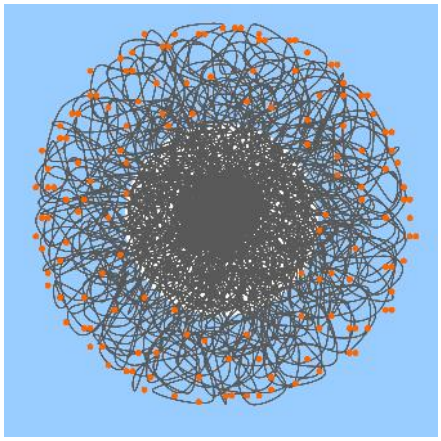
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-04-60108 Вирусы)

pH-CONTROLLED SOLUBILIZATION OF PHOTOSENSITIZER TETRAPHENYLPORPHYRIN

Sheinin V.B., Kulikova O.M., Dmitrieva O.A.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences
vbs@isc-ras.ru



H_2P $(Ph)_4/(NaDS)_{64}$ ~ 4 nm



H_2P $(Ph)_4$/NNP ~ 100 nm

pH-controlled solubilization technique for hydrophobic porphyrin photosensitizers, which tetrapyrrole platform is a pH-dependent anion-molecular receptor, using anionic amphiphilic nanoparticles is proposed. Water-soluble forms of tetraphenylporphyrin were made as the complexes with sodium dodecyl sulfate micelles **H_2P**$(Ph)_4/(NaDS)_{64}$ and with nanoparticles of biocompatible polysulfonate Nafion DE 1020 **H_2P**$(Ph)_4$/NNP, which were investigated using synchronous UV-Vis-fluorescence-pH titration, DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) and molecular dynamics (MD) calculations. Diprotonation of these complexes leads to the fluorescence enhancement in the “therapeutic window” spectral region, and the integral intensity exceeds the value for the PDT drug Fotoditazin®. A unique feature of the excited complex **H_2P**$(Ph)_4$/NNP is the shift of its protonation equilibrium to the physiological pH value of healthy tissues. This pH value is the starting point of pH-induced **H_2P**$(Ph)_4$/NNP fluorescence increasing. In the pH range, corresponds to the acidic tumors microenvironment, integral fluorescence of **H_2P**$(Ph)_4$/NNP increases to 250 %, which is quarter of the maximum fluorescence value. These results demonstrate the possibility and the concept of pH-dependent “off-on” photosensitizers for photodynamic theranostics based on **H_2P**$(Ph)_4$ derivatives, with low fluorescence and phototoxicity in normal tissues and high fluorescence and phototoxicity inside the tumor microenvironment.

1. V. B. Sheinin, O. M. Kulikova. pH-controlled solubilization of photosensitizer tetraphenylporphyrin**.** *Dyes and Pigments*. 2021 DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109589
2. O. R. Simonova, V. B. Sheinin. Thermodynamics of formation of porphyrin sponge in the etioporphyrin III-methanol system. *Russian Journal of General Chemistry* 2008;78(6):1268-72. https://doi.org/10.1134/S1070363208060297.

Acknowledgement:
This work was supported by Russian Foundation for Basic Research according to the research project № 18-03-01104 " Tetrapyrrolic photosensitizers for PDT solubilized by polyelectrolyte: synthesis, structure and properties ".

SELF-ASSEMBLY OF WATER-SOLUBLE METALLOPORPHYRINS WITH SEMICONDUCTOR QUANTUM DOT WITH POTENTIAL APPLICATION IN PHOTODYNAMIC THERAPY

Kulikova O.M.[1], Sheinin V.B.[1], Koifman O.I.[1,2]
[1]*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS, 153045 Ivanovo, Russia*
[2]*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*
omk@isc-ras.ru

Developing a theranostic platform that integrates the targeted drug delivery, diagnostic and therapeutic functions is a great challenge of modern personalized nanomedicine. Tetrapyrrole macrocycles are very well known first and second generation of photosensitizers (PS) in PDT, possess the antimicrobial and antivirus activity and have been tested against HIV and coronavirus. Quantum dots (QDs) are active studied semiconductor nanocrystals with a great potential application in many fields, and currently there is an increased interest in their use in biology and medicine in connection with the development of theranostic approach. Supramolecular interaction of photocatalytically active porphyrins with biocompatible water-soluble quantum dots (QD) can solve such urgent PDT problems as photosensitizer toxicity, undesirable aggregation, prolonged release and also developing new carriers for safe PS delivery to the target site. Spontaneous self-assembly, which occurs as a result of the complementarity of superstructure components, is the real background for the formation of QD-based nanoassemblies with a wide range of possible fundamental and practical applications.
Here we report the formation of QD-porphyrin nanoassemblies based on anionic silver indium sulfide ($AgInS_2$) QDs with ZnS core shell, stabilized by glutathione (GSH) and metal complexes (Zn, Co, Sn) of *para* and *meta* $H_2P(MePy^+)_4$ tetracations attached via Coulomb attraction between the negatively charged terminal groups of glutathione and the positively charged porphyrin molecules in water. Investigation the formation processes of self-assembling hybrid supramolecular systems was carried out by means of synchronous UV-Vis, fluorometric and potenciometric titration technique, circular dichroism (CD) spectroscopy, 1H NMR spectroscopy, spectroelectrochemistry and quantum-chemical calculations. In order to study the photostability of such nanoassemblies, as well as the ability to generate singlet oxygen for the potential use of such systems as photosensitizers, the obtained conjugate samples were irradiated with visible and near-IR light (so-called "therapeutic window") under physiological conditions. Studies of pyridoxine photodegradation have shown that metalloporphyrin molecules, as well as their conjugates with QD are able to singlet oxygen generation, and this ability depends on the nanoassemblies composition. Combination of porphyrin molecules and quantum dots in nanostructures is a promising way to develop a theranostic platform that integrates the targeted drug delivery, diagnostic and therapeutic functions, which is a great challenge of modern personalized medicine

Acknowledgement:
Presented work was supported by Russian Science Foundation (Project № 18-73-00234) and Russian Foundation for Basic Research (Project № 18-53-00035, Russia-Belarus).
Authors are grateful to Dr. O. Raievska (Semiconductor Physics, Chemnitz University of Technology, Germany) and Prof. O. Stroyuk (Helmholtz Institute Erlangen-Nürnberg for Renewable Energy, Germany) for the synthesis of quantum dots.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ИММУНОДЕПРЕССАНТОВ ПОСЛЕДНЕГО ПОКОЛЕНИЯ

Делягина Е.С.[1,2], Терехова И.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
ivt@isc-ras.ru

Многие серьезные заболевания человека связаны с расстройствами иммунной системы, которая вместо функции защиты здоровья и самой жизни организма, запускает саморазрушающие аутоиммунные процессы. Основная стратегия борьбы с такими заболеваниями направлена на медикаментозное лечение, в связи с чем, активно ведется поиск лекарственных препаратов, обладающих высокой эффективностью и низкой токсичностью. Примером иммунодепрессантов последнего поколения является финголимод, относительно недавно появившийся на фармацевтическом рынке и прошедший, преимущественно, медико-биологические исследования. Финголимод очень плохо растворим в водной среде, поэтому разработка научных основ повышения его растворимости является актуальной задачей.
В данной работе проведен скрининг наиболее широко используемых в фармацевтике вспомогательных веществ для повышения растворимости финголимода. С этой целью, методом изотермического насыщения определена растворимость финголимода в присутствии поливинилпирролидона, полиэтиленгликоля, прюроников и циклодекстринов. Установлено, что циклодекстрины проявляют

наиболее сильное солюбилизирующее действие по отношению к финголимоду. Включение лекарственного соединения в полость циклодекстринов оказалось более предпочтительным по сравнению с мицеллами плюроников.
Комплексообразование финголимода с α-, β- и γ-циклодекстринами было исследовано при различных значениях pH с привлечением методов ^{1}H ЯМР, УФ-спектроскопии, капиллярного электрофореза и денсиметрии. Установлено, что все рассматриваемые циклодекстрины образуют с финголимодом комплексы состава 1:1. На основе сравнительного анализа полученных термодинамических характеристик комплексообразования выявлено влияние размера макроциклической полости циклодекстринов на устойчивость комплексов и основные движущие силы их образования. Сопоставлено сродство циклодекстринов к катионной и нейтральной формам финголимода.
Исследовано влияние усложнения молекулы циклодекстрина на проявление солюбилизирующего эффекта. Сопоставлено влияние нативного и полимерного β-циклодекстринов на растворимость финголимода.

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ СОЛЬВАТОВ ИОДИДА КАДМИЯ, СОДЕРЖАЩИХ КАТИОН $[CD(S)_6]^{2+}$, ГДЕ S – КИСЛОРОДДОНОРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ: DMA, DMF, DMSO

Глухоедов Н.А., Богачев Н.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: n-glukhoyedov@rambler.ru

В работе впервые определены теплоты растворения, энтальпии образования и энергии кристаллической решетки семи сольватов иодида кадмия с органическими кислород-донорными растворителями диметилсульфоксидом (DMSO), диметилацетамидом (DMA) и диметилформамидом (DMF). Методом рентгеноструктурного анализа определено, что все семь соединений содержат комплексный катион состава $[Cd(S_1)_x(S_2)_{6-x}]^{2+}$ ($S_{1,2}$ – растворители), и анион состава $[CdI_4]^{2-}$ или $[Cd_2I_6]^{2-}$. Энергию кристаллической решётки соединений рассчитали по методу Дженкинса [1] для процесса:

$$[Cd(S_1)_x(S_2)_{6-x}][Cd_2I_6]_{(тв)} \rightarrow 3Cd^{2+}_{(газ)} + 6I^-_{(газ)} + xS_{1(газ)} + (6-x)S_{2(газ)}$$

Таблица – Энергия кристаллической решётки и стандартная энтальпия образования кристаллосольватов иодида кадмия

Сольват	$-\Delta_fH°$(сольвата)$_{(тв)}$, кДж/моль	$U_{РОТ}$(сольвата), кДж/моль
$[Cd(DMA)_6][Cd_2I_6]$	787,75 ±31,92	2561 ±31,92
$[Cd(DMA)_2(DMF)_4][Cd_2I_6]$	723,99 ±15,22	2544 ±15,22
$[Cd(DMA)_4(DMF)_2][Cd_2I_6]$	761,45 ±16,20	2558 ±16,20
$[Cd(DMF)_6][Cd_2I_6]$	701,59 ±12,85	2546 ±12,85
$[Cd(DMSO)_6][CdI_4]$	867,31 ±45,45	2640 ±45,45
$[Cd(DMSO)_2(DMA)_4][Cd_2I_6]$	739,47 ±30,59	2564 ±30,59
$[Cd(DMSO)_4(DMF)_2][Cd_2I_6]$	662,59 ±43,09	2562 ±43,09

Обнаружено, что наибольшие абсолютные значение энтальпии образования и энергии кристаллической решётки имеет соединение $[Cd(DMSO)_6][CdI_4]$, что объясняется более высоким донорным числом диметилсульфоксида в сравнении с другими растворителями. Для сольватов, содержащих амиды, была обнаружена линейная зависимость стандартной энтальпии образования от соотношения растворителей в координационной сфере комплексного катиона.

1. H.D.B. Jenkins, L. Glasser. *Inorganic Chemistry*, 2002, **41(17)**, 4378–4388.

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ И КОНЪЮГИРОВАННЫЕ BODIPY-ЛЮМИНОФОРЫ: СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Марфин Ю.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
marfin@isuct.ru

В связи с высоким интересом к комплексам дипирринов в общем, и BODIPY в частности, развитие химии данной группы соединений происходит в настоящее время быстрыми темпами. Усилия исследовательских групп направлены на поиск путей структурной модификации соединений с целью придания им практически значимых спектральных свойств и селективности по отношению к отдельным

молекулам, ионам, параметрам среды. Активно ведутся исследования по расширению пула механизмов направленной модификации характеристик соединений за счет реализации многообразия механизмов внутри- и межмолекулярной передачи энергии. BODIPY и молекулярные сенсоры на их основе при наличии соответствующих структурных мотивов способны к управляемой передаче энергии, электронов и заряда как внутри одной молекулы, так и через пространство. Значительный интерес представляют мезо-замещенные BODIPY, имеющие объемный ароматический, либо протяженный алифатический фрагмент, ввиду наличия у них свойств флуоресцентных молекулярных роторов. Актуальной тенденцией в химии дипирринов на данный момент является регулирование равновесия мономер-ассоциат/агрегат, что приводит к обратимым изменениям в качественных и количественных параметрах спектральных характеристик соединений. Ведутся работы по улучшению эксплуатационных свойств соединений за счет введения их в состав матриц, получения на основе данных соединений гибридных материалов и конъюгатов, расширения спектра применения тонких пленок и других твердотельных материалов. На данный момент получены материалы за счет введения BODIPY и их аналогов в широкий спектр неорганических, прежде всего силикатных, органических и смешанных матриц.

В рамках представляемой работы получен ряд борфторидных комплексов дипирринов и aza-дипирринов, отличающихся строением в части наличия и природы заместителя в мезо-положении дипиррина, а также в других положениях органического лиганда. Установлены ключевые структурные факторы, оказывающие влияние на фотофизические свойства исследуемой группы соединений. Изучено влияние концентрационных взаимодействий молекул BODIPY на их спектральные характеристики. Предложены подходы к использованию изменения концентрации BODIPY, полярности среды для направленного изменения количества, интенсивности и положения отдельных полос в спектрах испускания соединений. Впервые проведено системное исследование взаимодействия мезо-замещенных BODIPY с белковыми молекулами методами электронной спектроскопии и компьютерного моделирования.

Полученные результаты определяют вектор дальнейших научных исследований и развития коллектива лаборатории координационной и супрамолекулярной химии линейных олигопирролов, а именно изучение более сложных супрамолекулярных и конъгированных систем на основе дипирринов и их аналогов для решения задач молекулярной сенсорики и дизайна новых оптических преобразователей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-10107).

RAMAN SPECTROSCOPY AT HIGH PRESSURE HIGH TEMPERATURE. AQUEOUS SOLUTIONS OF ELECTROLYTES

Bondarenko G.V.
Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia
bond@iem.ac.ru

Aqueous electrolyte solutions have always attracted attention because of their crucial importance in many natural and industrial processes. It is very important to understand, in which way such thermodynamic parameters as pressure, temperature and concentration dissolved electrolytes affect the most characteristic feature of any aqueous system – hydrogen bonds between water molecules. Raman spectroscopy was used to study the effect of dissolved electrolytes on the topology of hydrogen in water at temperatures up to 400 ° C and at a constant pressure of 50 MPa. Solutions of NaClO4 are particularly interesting, since the perchlorate ion has a significant effect on the network of hydrogen bonds in water, destroying it (2). The concentrations of the studied $NaCLO_4$ solutions were 2 and 4 mole%. The temperature dependences of the positions and half-widths of the band of OH-vibrations of aqueous solutions are obtained. These dependences were compared with those obtained earlier for an aqueous solution of NaCl and pure water (1). Noticeable changes in the band parameters occur already at 100^oC. The changes are associated with the redistribution of the intensities between the components that make up the overall contour of the band. However, it is not possible to distinguish these components in the contour of the band of valence OH-vibrations due to the overlap of the two valence vibrations of the molecule – symmetric and antisymmetric.

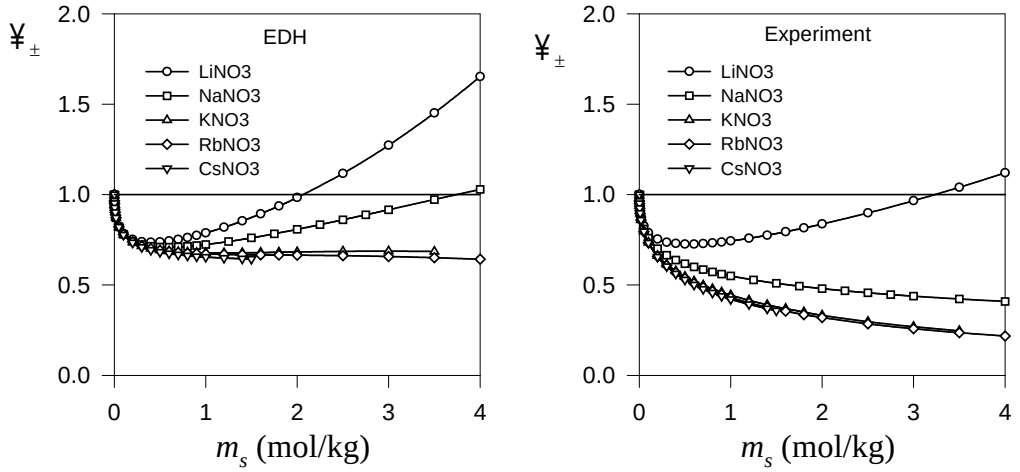
It is possible to determine the redistribution of intensities between the components for more simpler contour, for example, the OD-vibration band in the spectra of perchlorate solutions in HDO. This band is approximated by two components – low-frequency and high-frequency. The position of the low-frequency maximum increases with i temperature from 2559 to 2610 cm^{-1} and the half-width decreases. At the same time, these parameters of the high-frequency component remain constant up to 300 ^oC. The high-frequency component can be attributed to free or weakly bound water molecules in the solution, and the low–frequency component can be attributed to molecules covered by hydrogen bonds. The ratio of the integral intensities of the high-frequency component and the low-frequency component varies linearly with the temperature. There are molecules entangled in hydrogen bonds at the highest temperature obtained,

1. G.V. Bondarenko and Yu.E. Gorbaty. *Molecular Physics*, 2011, **109**, 783-788.
2. G.V. Bondarenko, Yu.E. Gorbaty, A.V. Okhulkov and A.G. Kalinichev. *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110,** 4042-4052

ACTIVITY COEFFICIENTS AND PERMITTIVITY IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ALKALI METAL NITRATES: ANALYSIS WITH THE EXTENDED DEBYE-HÜCKEL THEORY

Shilov I.Yu.[1], Lyashchenko A.K.[2]
[1] *Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[2] *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
ignatshilov@mail.ru

Activity coefficients in aqueous solutions of alkali metal nitrates at 298 K are analyzed and modeled in the framework of the extended Debye-Hückel theory (EDH) [1] using the experimental solution static permittivity data [2]. Without parameter fitting, the theory reproduces the order of activity coefficients in the solutions of salts with different cations as shown in the figures.



This order is explained by decreasing hydration of cations with increasing cation radius and also by increasing ion paring in solutions in the same series which is evidenced by conductivity measurements [3]. The leveling of activity coefficients in solutions of potassium, rubidium and cesium ions in the presence of nitrate ion is also reproduced by the model taking into account the close values of solution permittivities and cation radii.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project number 19-03-00033) and by IGIC RAS state assignment.

1. I.Yu. Shilov, A.K. Lyashchenko. *J. Phys. Chem. B.*, 2015, **119**, 10087-10095.
2. J. Barthel, F. Schmithals, H. Behret. *Z. Phys. Chem. N. F.*, 1970, **71**, 115-131.
3. M.-C. Justice, R. Bury, J.-C. Justice. *Electrochim. Acta*, 1971, **16**, 687-700.

L-ASPARTIC ACID COMPLEXES WITH NICOTINIC ACID ISOMERS IN AQUEOUS SOLUTION: CALORIMETRY STUDY

Tyunina E.Yu.[1], Krutova O.N.[2], Lytkin A.I.[2]
[1] *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian academy of sciences, Ivanovo, Russia*
[2] *Ivanovo State University of Chemistry and Technology,Ivanovo, Russia*
tey@isc-ras.ru

Investigations of the interactions between amino acids and various biologically active compounds and precursors of drugs can be used as models of protein – drug complexes and drug delivery systems *in vivo*. Therefore, to determine and to understand the amino acids behavior in mixed media, the knowledge on stability constants of possible complexes that could be formed in studied environments is essential. In this work, calorimetric method was applied for the examination of aspartic acid behavior in aqueous solutions of some pyridine carboxylic acids which are the structure fragments of molecules of many drugs, dyes, food additives, etc. L-Aspartic acid (Asp) is dicarboxylic amino acid which play an important role in the central nervous system and in active sites of certain enzymes (aspartic proteases). Dicarboxylic acids are also common chemicals in the pharmaceutical and cosmetics industries. The three isomeric molecules of picolinic acid, nicotinic acid and isonicotinic acid are the pyridine derivatives (Py-COOH) and have great importance due to their chemical and biological properties.
The determination of the thermal effects of dissolution of crystalline Asp in the aqueous solutions at 298.15 K was carried out in a precise hermetic isoperibol ampoule-type calorimeter fitted with a 110 mL reaction vessel.

The relative combined uncertainty in the measurements of the enthalpies of dissolution was not more than 0.7%. The thermodynamic parameters involved in the complex formation have been determined starting from calorimetry experiments carried out on the different concentrations of Asp and fixed concentration of pyridine carboxylic acids at T=298.15 K. The thermodynamic functions (lgK_c, Δ_cG, Δ_cH, Δ_cS) of complexation between Asp and Py-COOH were calculated by using the HEAT computer program. The results proved that the Asp can form 1:2 complexes with pyridine derivatives in aqueous solutions, and the binding constants were found to be as moderate strength. The decreasing trend in the lgK_c values of Asp complexes is observed in the similar series of PA → INA → NA. This difference in the values of lgK_c is due to the *o*-, *m*- and *p*- locations of the carboxylic group in the aromatic ring relative to the nitrogen atom, respectively, for picolinic, nicotinic and isonicotinic acids. The different stabilization of Asp/2(Py-COOH) complexes may be explained by the changing of the hydration states of the functional groups and of the ionic state of the reagents. All negative values of the Gibbs free energy associated with the complexation illustrate the spontaneity of the process. Increase of Δ_cH values in the series of NA → PA → INA occur due to the prevalence of positive contribution caused by dehydration of the solutes and hydrophobic interactions. The complex formation of Asp with above ligands is characterized by the large positive entropy values which decrease in the order: PA > INA > NA. It was shown the endothermic nature of the complexation process. The driving forces of the complex formation between the above reagents in aqueous solutions were suggested to be mainly the electrostatic interactions and the hydrogen binding.

Acknowledgements *The reported research was funded by Russian Foundation for Basic Research and the government of the Ivanovo region of the Russian Federation, grant № 18-43-370018.*

ОСОБЕННОСТИ ИОННОЙ ГИДРАТАЦИИ И АССОЦИАЦИИ В СИСТЕМАХ ChCl–H_2O–NaCl и ChCl–H_2O–NaCl

Кручинин С.Е., Федотова М.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
kruchininse@gmail.com

Соединения на основе холина (Ch) относятся к числу биологически активных соединений, которые в живых системах выполняют различные функции. Они участвуют в процессах белкового и липидного обмена, детоксикации небезопасных для организма веществ, кроветворения, окислительных процессах, в работе нейронных систем мозга, передаче нервных импульсов, обеспечении нервно-мышечной передачи [1]. Кроме того, недавно было установлено [2], что они обладают биопротекторным действием стабилизируя нативную структуру белков, и, таким образом, предотвращая их денатурацию и способствуя их правильному фолдингу. Считается, что неправильный фолдинг белков является причиной или усугубляет такие заболевания, как гепатопатологии, нейродегенеративные расстройства, воспалительные процессы. Для их лечения в качестве терапевтических агентов рассматривают, в частности, хлориды холина (ChCl) и ацетилхолина (AChCl), которые являются объектами настоящего исследования. Вместе с тем, молекулярный механизм действия холиносоединений до сих пор окончательно не выяснен. В живом организме они находятся в сложно организованной водно-солевой среде, поэтому предполагается, что их функционирование и биоактивность существенным образом зависит от их взаимодействий с водой (гидратация), между собой или с неорганическими ионами (ассоциация).

В работе представлены результаты исследования структурных особенностей ионной гидратации и ассоциации в системах ChCl–H_2O–NaCl и ChCl–H_2O–NaCl в широком диапазоне концентраций соли. Данные получены методом интегральных уравнений статистической теории жидкости в 1D- и 3D-RISM (Reference Interaction Site Model) приближениях при стандартных условиях (298 K, 0.1 МПа). Установлено, что добавки соли (NaCl) мало влияют на ионную гидратацию Ch^+ и ACh^+ в изученных системах. Рост содержания соли в растворах вызывает лишь незначительную координационную дегидратацию холиносоединений без существенной контракции их гидратных оболочек. В то же время в системах наблюдается дегидратация ионов Na^+ и Cl^- и усиление ионной ассоциации. Так, в концентрированных растворах образуются ассоциаты Na^+–Cl^- и Ch^+–Cl^- / ACh^+–Cl^- с более предпочтительным формированием последних. Показано, что ассоциация Ch^+–Cl^- происходит через ониевый фрагмент с помощью кулоновского взаимодействия и / или через гидроксильную группу с помощью водородного связывания. В системе AChCl–вода–NaCl ассоциация ACh^+–Cl^- возможна только через ониевый фрагмент и только за счет кулоновского взаимодействия.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-43-370003-р_а).

1. S.H. Zeisel, K.A. da Costa. *Nutrition Reviews*, 2009, **67**, 615–23.
2. M. Bisht, P. Venkatesu. *New J.Chem.*, 2017, **41**, 13902–13908.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЛИ НА ИОННУЮ ГИДРАТАЦИЮ В СМЕСЯХ БИОАКТИВНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ [Ch][AA] С ВОДОЙ

Кручинин С.Е.,[1] Федотова М.В.[1], Чуев Г.Н.[2]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Институт теоретической и экспериментальной биологии Российской академии наук, Пущино, Россия*
kruchininse@gmail.com

Недавно синтезированные биосовместимые ионные жидкости (БИЖ) на основе холина, функционализированные аминокислотами ([AA] - amino acid) – [Ch][AA], являются новым классом биоактивных соединений, обладающих сильной гидрофильностью [1]. Данные соединения в водной среде способны проявлять антимикробную активность, предотвращать дезактивацию и поддерживать структурную стабильность ферментов, стабилизировать нативную структуру белков [2, 3]. Предполагается, что механизм действия БИЖ, во многом, определяется гидратацией их собственных ионов, а также их взаимодействиями с компонентами сложно организованной водно-солевой среды, в которой они функционируют in vivo. Вместе с тем, особенности гидратации и ассоциации, а также Н-связывания БИЖ [Ch][AA] в водно-солевых растворах практически не изучены.
В работе представлены результаты исследования особенностей ионной гидратации в системах [Ch][AA]–вода–NaCl (AA= Gly^-, Ala^- и Pro^-) в широком диапазоне концентраций соли. Данные получены методом интегральных уравнений статистической теории жидкости в 1D- и 3D-RISM (Reference Interaction Site Model) приближениях при стандартных условиях (298 K, 0.1 МПа). Показано, что в исследованных системах Ch^+ и анионы Gly^-, Ala^- и Pro^- хорошо гидратированы. Первая гидратная оболочка Ch^+, Gly^-, Ala^- и Pro^- содержит 26, 19, 22 и 26 молекул воды соответственно. При этом гидратация ионов определяется гидратацией гидрофильных групп: в случае Ch^+– ониевой и гидроксильной, а в случае Gly^-, Ala^- и Pro^-– карбоксильной- и –амино (имино). Как показали результаты расчетов, добавки соли (NaCl) мало влияют на гидратацию ионов БИЖ в изученных системах. Рост содержания соли в растворах вызывает лишь их незначительную дегидратацию без существенной контракции их гидратных оболочек. В то же время в системах наблюдается дегидратация ионов Na^+ и Cl^- и незначительное ослабление ионной ассоциации. Установлено, что в системах [Ch][AA]–вода–NaCl ассоциаты, образованные неорганическими ионами, Na^+–Cl^-, преобладают над ассоциатами вида Ch^+–Cl^- и Na^+–Gly^- / Ala^- / Pro^-. Показано, что ассоциация Ch^+–Cl^- происходит через ониевый фрагмент с помощью кулоновского взаимодействия и / или через гидроксильную группу с помощью водородного связывания. В растворах существует также возможность образования ассоциатов катион холина – анион аминокислоты, которые могут образовываться преимущественно за счет Н-связывания гидроксильной группы холина с карбоксильной группой анионов.
Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-43-370003-р_а).

1. Q.-P. Liu, et al. *Green Chem*., 2012, **14**, 304-309.
2. X.-D. Hou, et. al. *PLoS ONE*, 2013, **8**, 59145.
3. A. Yazdani, et. al. *J. Microb. Biochem. Technol.*, 2016, **8**, 415-421.

СМЕШАННЫЕ СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ЖИДКИХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ДИОЛОВ

Агаян Г.М.[1], Балабаев Н.К.[2], Родникова М.Н.[3]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук, Москва, Россия*
[3]*Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
rodnikova@igic.ras.ru

Методами молекулярной динамики, теорией графов и симплексами Делоне были изучены смешанные сетки водородных связей в двухкомпонентных жидких системах: вода – этиленгликоль, вода – 1.3 – пропандиол, этиленгликоль – моноэтаноламин. Все перечисленные вещества полностью смешиваются друг с другом, образуя смешанные сетки и давая сильное переохлаждение жидкой фазы. Именно сильное переохлаждение жидкой фазы этих веществ служит объяснению широкого применения их в криобиологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта №19-03-00215.

СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ ДАННЫХ ПО ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Смирнов П.Р.[1], Гречин О.В.[2]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия*
prs@isuct.ru

Методом дифракции рентгеновских лучей исследованы водные растворы хлорида кальция в широком диапазоне концентраций при стандартных условиях. Для каждого раствора рассчитаны структурные функции, функции радиального распределения атомно-электронной плотности (ФРР) и нормированные корреляционные функции. Проведена интерпретация экспериментальных пиков на полученных функциях и анализ их изменения в зависимости от концентрации. Для всех исследованных систем разработан ряд первичных, физически-обоснованных моделей структурной организации. Для каждой модели рассчитаны теоретические структурные и корреляционные функции, и оценено их соответствие с экспериментом. На основании наилучшего соответствия теоретических и экспериментальных функций выявлены оптимальные варианты. Получены количественные характеристики структуры исследованных растворов, такие как координационные числа ионов, межчастичные
расстояния, параметры вторых координационных сфер и описание ионных ассоциатов.

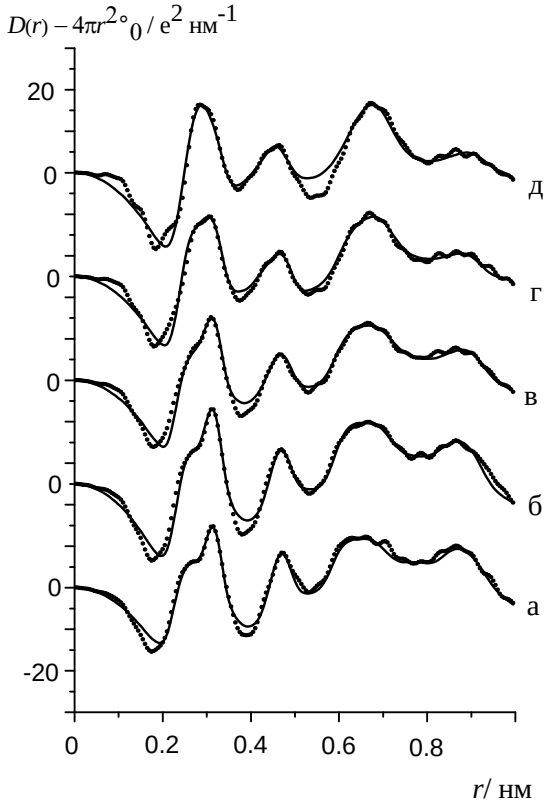


Рис. Экспериментальные ФРР водных растворов $CaCl_2$ мольных соотношений 1:11 (а), 1:15 (б), 1:20 (в), 1:40 (г) и 1:80 (д) (точки) и теоретические функции, рассчитанные для оптимальных моделей (сплошные линии).

Установлено, что структуру насыщенного раствора определяет сложный ионный ассоциат, состоящий из катиона, координирующего один анион в первой (контактная ассоциация) и один анион во второй (неконтактная ассоциация) координационных оболочках. С разбавлением он постепенно распадается. Сначала ближнее окружение катиона покидает ион Cl^- из первой координационной сферы (раствор мольного соотношения 1:40), затем из ассоциата выходит ион Cl^- из второй координационной сферы (раствор мольного соотношения 1:80).

Процесс сопровождается увеличением количества молекул воды в первой координационной оболочке иона Ca^{2+} от 5.2 до 6.5. В разбавленном растворе ионы находятся, как независимо гидратированные. В растворе мольного соотношения 1:80 начинает формироваться вторая координационная сфера катиона.

АНАЛИЗ КРИВЫХ ИНТЕНСИВНОСТИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ

Гречин О.В.[1], Смирнов П.Р.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет*
НИИ термодинамики и кинетики химических процессов. Иваново. Россия
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук. Иваново. Россия*
prs@isuct.ru

Функции радиального распределения электронной плотности, рассчитываемые по результатам рентгенодифракционного эксперимента на водных растворах электролитов, позволяют достоверно смоделировать лишь ближайшее окружение ионов, присутствующих в этих растворах. В то же время анализ первичных экспериментальных данных к которым относятся кривые интенсивности рассеяния

рентгеновского излучения (КИ), получаемые для систем в широкой области концентраций, позволяет отследить динамику структурных изменений, происходящих в растворах с разбавлением, и сделать выводы о зависимости структурной организации, имеющей место на более дальних расстояниях, от концентрации.

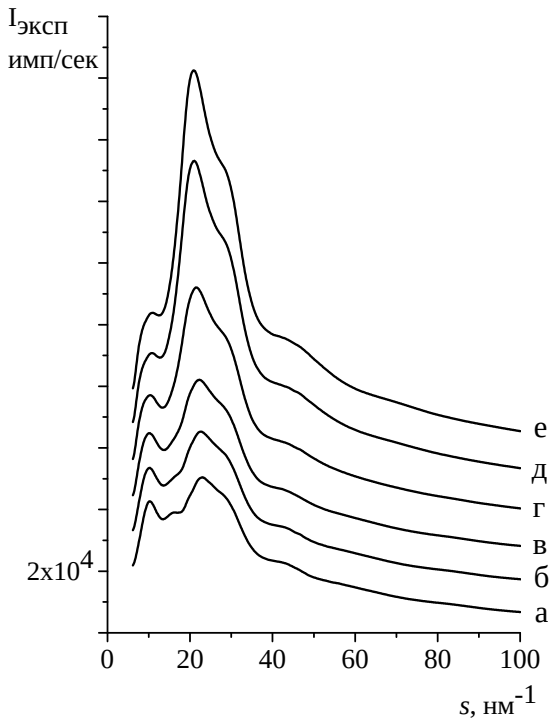


Рис. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновского излучения водных растворов $CaCl_2$ мольных соотношений 1:11 (а), 1:15 (б), 1:20 (в), 1:40 (г), 1:80 (д) и 1:120 (е).

КИ водных растворов хлоридов магния, кальция и бария имеют общие тенденции изменения своих форм, наблюдаемые с разбавлением. Они характеризуются наличием так называемых «предпиков», максимумы которых проявляются в начальных областях волнового вектора *s* 10.18-11.30 $нм^{-1}$ ($s = 4\pi\sin\theta/\lambda$). Их возникновение свидетельствует о существовании в структуре растворов дальней упорядоченности.

Смещение положения предпиков в сторону бóльших значений волнового вектора, а также уменьшение их интенсивности с одновременным ростом интенсивности основного пика при разбавлении растворов свидетельствует о переходе от структур, определяемых ионными ассоциатами разного рода (контактными, неконтактными и более сложными) к структуре, характерной для чистого растворителя. При этом структуры исследованных растворов различаются, что обусловлено увеличением ионного радиуса катионов и соответствующим увеличение их координационных чисел. В докладе проводится сравнительный анализ кривых интенсивности всех исследованных систем, и дается оценка расстояний дальнего порядка между ионами.

КОНКУРИРУЮЩЕЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ТРОЙНЫХ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ СИСТЕМАХ МЕДЬ(II) - ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИН - КОМПЛЕКСОН

Попова Т.В.[1], Щеглова Н.В.[2], Орлова А.В.[2]
[1]Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия
[2]Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия
tvpopova45@yandex.ru

Интерес к исследованию особенностей процессов образования комплексных соединений в поликомпонентных системах обусловлен широкими возможностями варьирования характеристик технологических растворов для получения функциональных материалов с заданными свойствами [1], для получения высокоэффективных и высокоспецифических лекарственных препаратов и диагностических средств [2]. Методом молекулярной адсорбционной спектроскопии проведено изучение процессов комплексообразования катионов меди(II) в смешаннолигандных системах, содержащих одновременно полиаминный лиганд триэтилентетрамин (trien) и один из аминокарбоксилатных лигандов: нитрилотриуксусная (nta), этилендиаминтетрауксусная (edta) или диэтилентриаминпентауксусная (dtpa) кислоты. Установлено, что в растворах изученных тройных систем с эквимолярным соотношением компонентов независимо от состава аминокарбоксилатного комплексона хелатирование катионов меди(II) начинается уже кислых средах с формированием устойчивых протонированных аминокарбоксилатов меди(II). Понижение кислотности растворов тройных смешаннолигандных систем приводит к постепенному замещению аминокарбоксилатных лигандов в координационной сфере хелатов полиаминным лигандом триэтилентетрамином, причем в щелочных растворах системы Cu(II)-trien-nta уже при pH > 7,0 регистрируется только триэтилентетраминный хелат меди(II) с полной дискриминацией аинокарбоксилатного лиганда nta [3]. В щелочных растворах тройных систем Cu(II)-trien-edta и Cu(II)-trien-dtpa наблюдается образование равновесных смесей полиаминополикарбоксилатных и триэтилентетраминных хелатов меди(II). Установлено, что равновесная тройная система с участием edta

при pH >10,0 содержит 70% $[Cutrien]^{2+}$ и 30% $[Cuedta]^{2-}$, а в равновесной тройной системе, содержащей dtpa, при pH >7,0 зарегистрировано 25% $[Cutrien]^{2+}$ и 75% $[Cudtpa]^{3-}$. Результаты расчёта состава изученных равновесных смешаннолигандных систем позволяют заключить, что повышение дентантости аминокарбоксилатного лиганда снижает возможность координации триэтилентетрамина катионами меди(II). Кроме того, установлено, что конкурирующее комплексообразование в изученных тройных системах Cu(II)-trien-edta и Cu(II)-trien-dtpa обеспечивает повышение термодинамической устойчивости образующихся хелатов на 2-4 порядка. Численные значения логарифмов констант устойчивости комплексных частиц $[Cuedta]^{2-}$, $[Cudtpa]^{3-}$, $[Cutrien]^{2+}$ равны соответственно 20,07; 23,90; 21,73 (для системы Cu(II)-trien-edta) и 23,78 (для системы Cu(II)-trien-dtpa).

1. D. Sridaeng, A. Limsirinawa, P. Sirojpornphasut, S. Chawiwannakorn, N. Chantarasiri. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, **132**, 42332-42337.
2. G.J.S. Cooper. *Disease Drugs*, 2011, **71**, 1281-1320.
3. Н.В. Щеглова, Т.В. Попова. *Известия АН. Серия химическая*, 2020, **9**, 1771-1777.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТААЦЕТАТОВ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Попова Т.В.[1], Щеглова Н.В.[2], Мельникова Ю.Д.[2]
[1]*Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия*
[2]*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия*
tvpopova45@yandex.ru

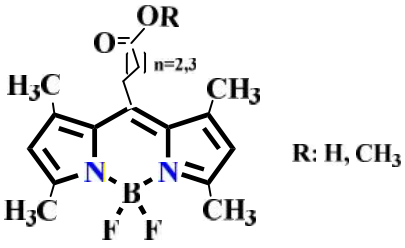
Одним из актуальных направлений развития современной координационной химии является изучение процессов образования гетерометаллических комплексов, обладающих уникальными магнитными, оптическими и биохимическими свойствами за счет формирования координационной сферы с различным сочетанием металлоцентров [1-3]. Спектрофотометрическим методом исследованы процессы образования гетеробиядерных комплексных частиц кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой (dtpa, H_5X) в водных растворах, определены оптимальные условия формирования протонированных и депротонированных моноядерных и гетеробиядерных dtpa-комплексонатов переходных металлов. Установлено, что в растворах, содержащих одновременно катионы разных переходных металлов, последовательность хелатирования металлоцентров полиаминополикарбоксилатным лигандом с высокой потенциальной дентатностью различается. В гетерометаллической системе Co(II)-Cu(II)-dtpa с мольным соотношением компонентов 1:1:1 процесс хелатирования происходит в интервале значений pH 0,3-0,7 с формированием монопротонированного хелата меди(II) состава $[CuHX]^{2-}$, устойчивого при ΔpH 0,8-1,3. В менее кислых средах (ΔpH 1,4-3,6) образуется гетеробиядерный комплекс состава $[CoCuX]^{-}$, для которого интервал ΔpH 3,7-7,4 является оптимальным. В более щелочных растворах наблюдается гидролитическое разложение гетерометаллического хелата с выделением в твердую фазу гидроксида меди(II), а в растворе регистрируется моноядерный dtpa-хелат кобальта(II). В гетерометаллической системе Ni(II)-Cu(II)-dtpa (1:1:1) уже при ΔpH 0-0,2 установлено образование протонированных моноядерных координационных частиц никеля(II) состава $[NiH_2X]^{-}$ и $[NiHX]^{2-}$. В интервале ΔpH 0,2-2,7 происходит формирование гетерометаллических биядерных хелатов $[NiCuHX]^{0}$ и $[NiCuX]^{-}$, устойчивых при ΔpH 2,7-7,2. Понижение кислотности раствора приводит к гидролитическому разложению комплексов с выделением осадка гидроксида меди(II) и образованию dtpa-хелата никеля(II). В тройной системе Co(II)-Ni(II)-dtpa (1:1:1) при ΔpH 0,2-2,0 в результате депротонирования нейтральной молекулы лиганда оба металлоцентра хелатируются одновременно, а образующийся гетеробиядерный хелат состава $[CoNiX]^{-}$ устойчив даже в сильнощелочных растворах (ΔpH 2,0-11,0). Численные значения логарифмов констант устойчивости для гетеробиядерных хелатов состава $[CoNiX]^{-}$, $[CoCuX]^{-}$, $[NiCuHX]^{0}$ и $[NiCuX]^{-}$ соответственно равны 27,97; 22,94; 21,68 и 27,57.

1. M. Jarenmark, M. Haukka, S. Demeshko, F. Tuczek, L.Z.F. Meyer, E. Nordlander. *J. Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 3866-3887.
2. Н.В. Щеглова, Т.В. Попова, Х.М. Ярошевская. *Вестник технологического университета*, 2014, **17**, 127-130.
3. Т.В. Попова, Н.В. Щеглова, В.А. Киселева. *Известия АН. Серия химическая*, 2015, **8**, 1857-1865.

ВЛИЯНИЕ *МЕЗО*-ЗАМЕЩЕНИЯ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ БОРА(III)

Гусева Г.Б., Антина Е.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
gbg@isc-ras.ru

Дифторбораты 2,2′-дипиррометенов (BODIPY) в последнее время привлекают особый интерес исследователей своими практически важными характеристиками. Интенсивные хромофорные и флуоресцентные свойства, высокие фото- и термостабильность определяют возможности применения BODIPY красителей в качестве флуоресцентных меток, температурных датчиков, ограничителей лазерного излучения и др. Важными критериями, определяющими пригодность флуоресцентных красителей для конкретных практических задач, являются показатели их термостабильности в твердой фазе. Влияние *мезо*-замещения на стабильность кристаллических образцов BODIPY красителей в политермических условиях (среда аргона) изучена на примере дипиррометенатов бора(III) с остатками карбоновых кислот ($–(CH_2)_nCOOH$) (**1**, **2**) и их эфиров ($–(CH_2)_nCOOCH_3$) (**3**, **4**) в *мезо*-спейсере.



1-4

Все изученные комплексы (**1**–**4**) продемонстрировали достаточно высокую термическую стабильность. Термодеструкция *мезо*-замещенных хелатов, начиналась в диапазоне 264–287^oC. Процесс термодеструкции эфиров BODIPY **3** и **4** включает один этап, а в случае комплексов **1**, **2** с остатками бутановой и пентановой кислот в *мезо*-спейсере на кривых ТГ и ДТГ регистрировалось два этапа убыли массы образцов.

Термостабильность красителей **1**–**4** на ~6–28 град выше в сравнении с *мезо*-незамещенным аналогом, что, вероятно, является следствием проявления суммарных электронных (*-I*, *-C*) эффектов *мезо*-заместителей. Этерификация остатков карбоновых кислот в *мезо*-спейсерах **1**, **2** заметно (почти на ~20 град) увеличивает термостабильность красителей **3** и **4**. Наряду с этим, удлинение углеводородной цепи *мезо*-заместителя на один $–CH_2–$фрагмент практически не влияет на термостабильность люминофоров **1**–**4**.

Следует отметить, что при скорости нагрева твердых образцов ≥5 град/мин красители **1**–**4** подвергаются сублимации с сохранением молекулярной структуры уже при температурах близких к ~100 °C, что может быть использовано для нанесения тонких пленок люминофоров на многослойные подложки методом вакуумной низко-температурной сублимации при получении оптических материалов.

Полученные результаты позволяют заключить, что, введении электроноакцепторных *мезо*-заместителей способствует понижению эффективности протекания внутримолекулярных red-ox процессов и росту термостабильности BODIPY красителей в политермических условиях в инертной атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 20-63-47026.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ИОННЫХ ФОРМ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА, СОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ PH–СРЕДЫ

Хрушкова Ю.В.[2], Шорохова Т.В.[2], Иванова Ю.Б.[1], Пуховская С.Г.[2], Сырбу С.А.[1]
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
[2]*Ивановский Государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
yulya.khrushkova.99@mail.ru

Осуществлён направленный синтез несимметрично замещённых порфиринов – производных тетрафенилпорфина, содержащих в качестве функциональной группы аминокислотные остатки, которые могут быть использованы в качестве «якорных» групп, для встраивания в структуру белковой молекулы. При многостадийном синтезе были применены как известные литературные методики, так и собственные оригинальные разработки, позволяющие получить целевые продукты с большим выходом. Полученные соединения охарактеризованы комплексом спектральных методов, подтверждающих их строение и чистоту. Для 5-(4’-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфина **H_2P1**, 5-(4’-глицинациламинофенил)-10,15,20-трифенилпорфина **H_2P2** и 5-(4’-N-третбутокси-карбонилглицинаминофенил)-10,15,20-

трифенилпорфина **H_2P3** методом спектрофотометрического титрования измерены константы основной и кислотной ионизации.

В системе АН – $HClO_4$ для 5-(4'-минофенил)-10,15,20-трифенилпорфина обнаружено, что протонирование может осуществляется последовательно сначала по периферии молекулы, а затем по центральным атомам азота. Несимметричная архитектура замещения способствовала стабилизации протонированных форм, что позволило выделить и спектрально охарактеризовать H_3P^+ и H_4P^{2+} для каждого порфирина. Константы кислотной ионизации определены в системе ДМСО – КОН[222]. Электроно-донорная природа растворителя данной жидкофазной системы привела к нивелированию констант ионизации по первой и второй ступени, что позволило определить только их суммарные значения для порфиринов **H_2P1**, **H_2P2, H_2P3**.

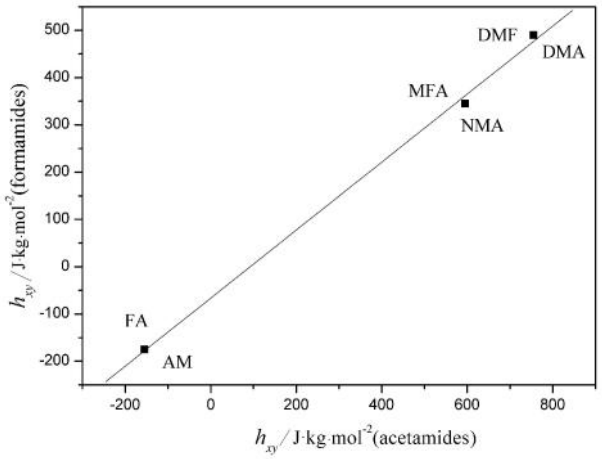
Полученные результаты полезны для более полного понимания особенностей процессов переноса протонов с участием порфиринов в природных системах. Это позволяет расширить фундаментальные представления о функционировании биопорфиринов in vivo и на основе этого моделировать биохимические процессы с участием порфиринов в сложном многокомпонентном донорно-акцепторном окружении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00214 А_).

THE MAIN DIFFERENCES AND SIMILATITY OF THE THERMOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE GLYCYL-*L*-ALANINE DISSOLUTION IN AQUEOUS SOLUTION OF FORMAMIDES AND ACETAMIDES

Smirnov V.I.

G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia.
vis@isc-ras.ru



This study reported experimental data of glycyl-*L*-alanine dissolutions enthalpies in an aqueous of formamides and acetamides. Using these data, the intermolecular interactions of glycyl-*L*-alanine with formamide, *N*-methyl-formamide, *N*, *N*-dimethylformamide, acetamide, *N*-methyl-acetamide, and *N*, *N*- dimethylacetamide molecules are estimated depending on their concentration in an aqueous solution, hydrophobicity, and interaction energy in the mixed solvents themselves. Similar features and differences in changes in the enthalpy characteristics of glycyl-*L*-alanine dissolution and transfer in mixed solvents (water + formamides) and (water + acetamides) were established. A comparative analysis of the values of the enthalpic coefficients of pairwise interactions of glycyl-*L*-alanine, glycyl-glycine, and glycyl-*L*-tyrosine in similarly mixed solvents has been carried out. A quantitative assessment of the enthalpy contributions of the side-chains of glycyl-*L*-alanine and glycyl-*L*-tyrosine to the energetics of interaction with amide molecules in an aqueous solution is given. The obtained results showed that the mechanism of interaction of glycyl-*L*-alanine with formamide and acetamide molecules is similar. This is evidenced by the linear relationship between the enthalpic coefficients of pairwise interactions of glycyl-*L*-alanine with formamide molecules and the same with acetamides molecules.

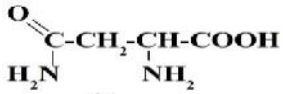
Fig. Correlation between the enthalpic coefficients of pairwise interactions, ($\boldsymbol{h}_{xy}$), of glycyl-*L*-alanine with the acetamides (AM, NMA, and DMA) and the enthalpic coefficients of pair-wise interactions ($\boldsymbol{h}_{xy}$) of glycyl-*L*-alanine with the formamides (FA, MFA, and DMF) in aqueous solutions.

The exothermicity of the glycyl-*L*-alanine dissolution and transfer enthalpies decreases in the series: FA>MFA>DMF, AM>NMA>DMA. However, glycyl-*L*-alanine in aqueous solutions of formamides is more solvated than in aqueous solutions of acetamides. This is due to both an increase in the hydrophobic properties of amides and an increase in intermolecular interactions in the mixed solvents themselves in the same series. The contribution of the side-chain to the energy of the glycyl-peptide - formamides interparticle interactions depends on its structure. The hydrophobic side-chain (- CH_3) makes an endothermic contribution to the overall enthalpic effect of the interaction (FA, MFA, and DMF). A side-chain containing hydrophilic groups (- C_6H_5OH) makes an exothermic contribution if the co-solvent molecule has enough hydrophilic centers to form H-bonds (FA, MFA).

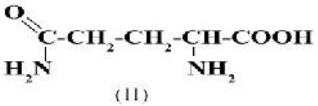
DETERMINATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF *L*-ASPARAGINE DISSOLUTION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME AMIDES AT *T*=298.15K

Smirnov V.I., Barannikov V.P.
G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia.
vis@isc-ras.ru

Some thermodynamic parameters of *L*-asparagine (I) dissolution in aqueous solutions of formamide, *N*-methyl formamide, *N*,*N*-dimethylformamide, acetamide, *N*-methyl acetamide, and *N*,*N*-dymethylacetamide were studied using calorimetric technique as a function mole fraction of amides ($0 < x_2 < 0.25$) at T=298.15K. The experimental data have been used to calculate the standard values of solution and transfer enthalpies of *L*-asparagine from water to a mixed solvent. Besides, the enthalpic coefficients of pairwise interactions between *L*-asparagine and amides molecules were calculated. The interrelation between enthalpic characteristics of *L*-asparagine dissolution (transfer), the concentration of amides in an aqueous solution, and some physicochemical properties of amides were determined. To assess the effect of the structure of amino acids on the thermodynamics of their interaction with the co-solvent molecules in aqueous solutions, all obtained data were compared with similar data for *L*-glutamine (II). Thermochemical studies have shown that the enthalpic characteristics of



(I)

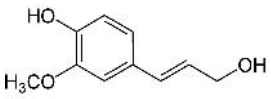


(II)

L-glutamine and *L*-asparagine dissolution in studied mixtures depend on the structure of amides (the degree of their *N*-substitution), the concentration of the amide, and the interaction energy between the components of the mixed solvent. An intemolecular interactions between *L*-asparagine and amides molecules increases in the series: FA < MFA < DMF and AM < NMA < DMA. It is probably due to an increase in the hydrophobic properties of amides in the same sequences and an increase in intermolecular interactions in the mixed solvents themselves. A comparison of the thermodynamic parameters of the dissolution of *L*-glutamine and *L*-asparagine (the enthalpy of dissolution and transfer, the enthalpy coefficients of pair interactions) in the same mixed solvents showed a similar nature of their interactions with similar amides. However, *L*-asparagine interacts with the amide in each particular mixture more strongly than *L*-glutamine, and this difference increases with increasing amide concentration. Strengthening the polarity, polarizability, and acidity of organic co-solvents promotes intermolecular interactions with the molecules of both amino acids. The increase in the cohesion energy density, the molar volume, and the basicity of the organic co-solvent weaken the energy of these interactions. However, the contributions from the same properties of organic solvents to the energy of interparticle interactions with *L*-asparagine and *L*-glutamine molecules are different. Comparison of the coefficients at the parameters of polarity/polarizability and acidity of *L*-asparagine and *L*-glutamine shows that this enhancement of these properties contributes to the interaction with *L*-glutamine molecules to a greater extent. On the contrary, smaller coefficients at the parameters of cohesion energy density and volume indicate a lesser influence of these solvent properties on interparticle interactions with *L*-asparagine molecules.

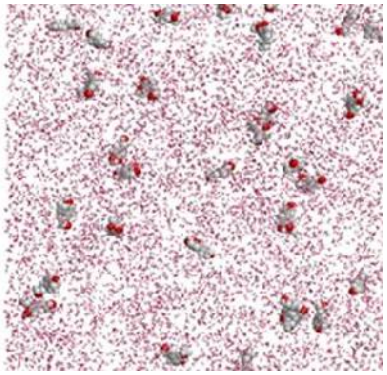
СТРУКТУРА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РАСТВОРА КОНИФЕРИЛОВОГО СПИРТА ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Антипова М.Л.[1], Петренко В.Е.[1], Одинцова Е.Г.[1], Богдан Т.В.[2]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
mla@isc-ras.ru



Конифериловый спирт (ConAlc) является основным из трех мономеров природного нерегулярного полимера – лигнина. Лигнин представляет интерес как компонент возобновляемого сырья для синтеза многих фенольных продуктов, широко используемых в органическом синтезе, а также для получения новых композитных материалов. Одним из перспективных способов переработки природного лигнина, активно исследуемых в настоящее время, является его деполимеризация в сверхкритической воде. Поэтому исследование гидротермальных растворов монолигнолов, в частности, ConAlc, изучение их структуры и термодинамической устойчивости – задача, актуальная не только в общетеоретическом плане, но и с позиции практического использования.

Метод классической молекулярной динамики (MD) даёт возможность изучить сольватацию монолигнолов на уровне межмолекулярных взаимодействий ближнего и дальнего порядка и получить сведения об основных путях взаимодействия компонентов гидротермального раствора.



В докладе представлены результаты MD моделирования водных растворов ConAlc при T=673 K, ρ=0.133 g/cm^3. Массовая доля ConAlc составила 0.02. В динамике исследован процесс «набухания» и растворения в гидротермальной среде агломерата ConAlc.

Показано, что в данных условиях агломерат распадается на отдельные молекулы ConAlc. Гидратированные мономеры ConAlc равномерно распределяются в объёме флюида, не проявляя тенденции к обратному процессу – агломерации.

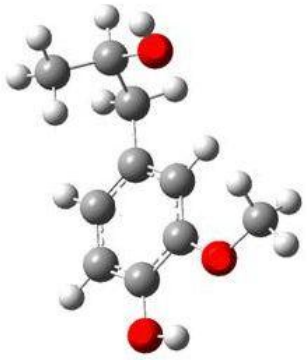
Данное исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 18-29-06072). Расчёты выполнены с использованием суперкомпьютерных ресурсов МВС-100к Объединенного суперкомпьютерного центра Российской академии наук.

МОЛЕКУЛЯРНОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОГО РАСТВОРА МОНОЛИГНОЛА В СУБКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Антипова М.Л.[1], Петренко В.Е.[1], Одинцова Е.Г.[1], Богдан Т.В.[2]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
mla@isc-ras.ru

Лигнин – это нерегулярный природный полимер с сильно разветвленной структурой и с высокой молекулярной массой. Основным мономером лигнина является гваяцил-пропильная единица. В последние годы перспективным направлением деполимеризации лигнина и расщепления его на малые молекулы является использование в качестве среды суб- и сверхкритических водно-органических смесей. Одним из наиболее широко применяемых сорастворителей является этанол.

В докладе представлены результаты исследования поведения молекулы мономерного звена лигнина в водно-этанольном растворе в субкритических условиях с использованием классического молекулярно-динамического моделирования. В качестве модели взята молекула 2-метокси-4-(2'-гидроксипропил)фенола (ГПФ). Молекула ГПФ является одной из основных структурных единиц хвойного лигнина (монолигнолов). Исследуемые флюидные системы представляют собой модели растворов, образующихся в результате деполимеризации хвойного лигнина в субкритических водно-этанольных смесях.



Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования структурных и динамических параметров трехкомпонентной смеси вода – этанол – ГПФ при температуре 573 K и плотности 0.737 г/см^3. Показано, что в субкритических условиях существуют водородные связи (ВС) между молекулами воды, хотя их количество снижено, по сравнению с нормальными условиями. При добавлении одной и, тем более, нескольких молекул ГПФ происходит дальнейшее разрушение ВС между молекулами воды и водных оболочек вокруг молекул этанола, что приводит к увеличению подвижности молекул воды и этанола. Однако этот процесс сдерживается образованием более долгоживущих ВС между молекулами ГПФ и растворителем. Суммарно это отражается в незначительном увеличении коэффициента диффузии молекул растворителя при образовании раствора.

Наиболее стабильными и долгоживущими являются ВС между молекулами ГПФ. При этом среднее число ВС, образуемых молекулой ГПФ с этанолом и другими молекулами ГПФ очень незначительно. Таким образом, с одной стороны, молекулы ГПФ, как и молекулы других монолигнолов, в среде водно-этанольного флюида способны образовывать между собой устойчивые водородносвязанные ассоциаты. Но при концентрациях, не превышающих порог растворимости вещества во флюиде, образование таких ассоциатов носит случайный характер, а подавляющее большинство времени молекулы ГПФ распределены в объёме флюида.

Данное исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 18-29-06072). Расчёты выполнены с использованием суперкомпьютерных ресурсов МВС-100к Объединенного суперкомпьютерного центра Российской академии наук.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИБРОМЗАМЕЩЕННОГО ДИПИРРОМЕТЕНАТА ЦИНКА(II) С ЭТАНОЛОМ И ДМФА: СОСТАВ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ

Нуранеева Е.Н.[1,2], Гусева Г.Б.[2], Антина Е.В.[2]
[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия [2]Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
vhk-90@bk.ru

Для управления спектрально-люминесцентными свойствами галогензамещенных дипиррометенатов [ZnL_2] в биорелевантных и биосредах важны представления о влиянии на эффективность флуоресценции электронодорных и протонодонорных компонентов, возможностях супрамолекулярных взаимодействий с люминофорами, структурной организации и устойчивости супрамолекулярных структур. В этой связи наши исследования были направлены на получение и изучение состава, структурной организации, спектрально-люминесцентных свойств, термо- и энергетической стабильности сольватов 3,3′,5,5′-тетраметил-4,4′-дибромзамещенного дипиррометената цинка(II) [ZnL_2] с этанолом и ДМФА (*Solv*) с привлечением методов РФА, масс-спектрометрии, спектро-флуориметрии, термогравиметрии и квантово-химического анализа. Медленной изотермической выкристаллизацией из насыщенных растворов [ZnL_2] в этаноле и ДМФА получены кристаллосольваты состава [$Zn_2L_2(Solv)_2$], определенного по данным термогравиметрического анализа. Установлено, что в сравнении с [ZnL_2] максимумы полос испускания спектров растворов [$Zn_2L_2(Solv)_2$] в циклогексане смещены гиспохромно на 4–6 нм, а квантовый выход флуоресценции (φ^{fl}) снижен в ~1.1–1.7 раз. Кристаллосольваты [Zn_2L_2(ДМФА)$_2$] и [$Zn_2L_2(C_2H_5OH)_2$] стабильны в атмосфере аргона до температур 111 и 150 °C, выше которых подвергаются термодиссоциации с ΔH = 97 и 151 кДж/моль, соответственно. По данным квантово-химических расчетов супрамолекулярные структуры [ZnL_2(ДМФА)$_2$] образованы за счет дополнительной координации электронодонорного молекулярного лиганда атомом комплексообразователя ($O:\rightarrow Zn^{\delta+}$). В случае [$ZnL_2(C_2H_5OH)_2$], наряду с координацией комплексообразователем кислорода гидроксильной группы, значительный вклад в формирование супраструктуры вносят водородные связи ($C_2H_5OH \leftarrow :N\leq$), в следствие чего как температура начала деструкции, так энтальпия ΔH термодиссоциации супрамолекулярных комплексов [$ZnL_2(C_2H_5OH)_2$] значительно выше, чем в [ZnL_2(ДМФА)$_2$].

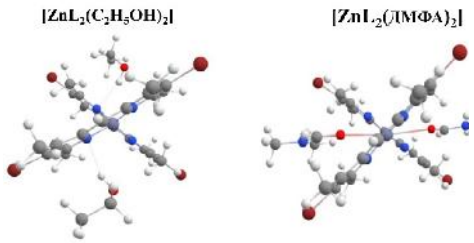


Рис. Молекулярная структура сольватов [$ZnL_2(Solv)_2$] (*Solv* = C_2H_5OH или ДМФА).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-60052 «Перспектива». Выражаем благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (г. Москва) за предоставленные ресурсы на кластере МВС 100K.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ В УГЛЕРОДНОЙ НАНОПОРЕ

Одинцова Е.Г.[1], Будков Ю.А.[1,2]
[1] Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия
[2]Московский институт электроники и математики им. А.Н. Тихонова, Национальный исследовательский университет Высшая Школа Экономики, Россия
oeg@isc-ras.ru

В последние несколько десятилетий для современных электрохимических приложений весьма актуальны исследования поведения ионных жидкостей, особенно при создании суперконденсаторов, где практически все значимые процессы протекают на границе электрод/жидкофазный электролит. Моделирование данных процессов требует корректного описания структуры двойного электрического слоя.

Работа посвящена молекулярно-динамическому (МД) моделированию поведения ионной жидкости при стандартных параметрах (Room-Temperature Ionic Liquids – RTIL) в щелевидной нанопоре с заряженными стенками графита. Цель исследования: описание профилей плотностей ионов RTIL в порах; анализ изменения расклинивающего (сольватационного) давления в зависимости от ширины

нанопоры, которая является одним из наиболее важных параметров конструкции электродных материалов.
При моделировании каждая стенка поры представляла собой кристаллическую решетку графена, фиксированные атомы которой взаимодействовали согласно потенциалу Леннард-Джонса. Ионы RTIL рассматривались в рамках грубоструктурной модели, т.е. моделировались заряженными сферически-симметричными частицами. Параметры силовых полей и заряды для ионов при моделировании были взяты из работы [1]. МД ячейка состояла из щелевидной поры и двух резервуаров: ширина поры варьировалась от 1 до 5 нм; емкость её была постоянна и составляла около 12 μФ/см^2. Для учета электронной поляризуемости RTIL при расчете электростатических взаимодействий диэлектрическая проницаемость составляла 2.5. Количество ионов в ячейке подбиралось согласно плотности системы при 400 K, что соответствует жидкой фазе RTIL. МД моделирование проводилось в NVT-ансамбле с использованием программного пакета Gromacs-5.1.5. Время минимизации, уравновешивания, наблюдения за поведением системы и сбора данных для последующего анализа составило до 20 нс.
Адсорбция ионов RTIL в поре происходит за счет межмолекулярных взаимодействий с поверхностью. Эти же силы приводят к возникновению давления в поре, отличающегося от давления в резервуарах. Расчет сольватационного давления проводился по соотношению [2]:

$$p_{\mathrm{solv}} = \frac{1}{A}\left\langle -\sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \phi_i(z_i)}{\partial z} \right\rangle$$

где A - площадь поверхности стенки поры, а ϕ_i - энергия взаимодействия иона жидкости с электродом.
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-11-00031).
1. S. Kondrat, P. Wu, R. Qiao, A.A. Kornyshev. *Nature materials*, 2014, **13(4)**, 387-393.
2. D.D. Do, D. Nicholson, H.D. Do. *J. Phys. Chem. C,* 2008, **112**, 14075–14089.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С АЛЬГИНАТОМ НАТРИЯ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ЛИЗОЦИМА

Абдуллин А.Р.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Научно-технологический университет “Сириус”, Сочи, Россия
alb3978@yandex.ru

Явление комплексообразования между биополимерами лежит в основе некоторых биологически процессов, таких как взаимодействие антиген-антитело, транскрипция белков и т.д. Белково-полисахаридные взаимодействия часто встречаются в живых организмах и имеют практическое применение в производстве гелей и пищевой промышленности. В связи с этим изучение термодинамики комплексообразования между белками и полисахаридами является важной задачей. В нашей работе было изучено взаимодействие между лизоцимом из куриного яйца и альгинатом натрия методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).
Кривые ДСК регистрировались при постоянной скорости нагревания 2 К·мин$^{-1}$ в диапазоне температур от 10 до 90 ^{o}C. Концентрация белка в образцах была равна 5 мг/мл, а отношение альгинат:белок варьировалось от 1:10 до 1:1 по массе. Из полученных данных были получены величины температур и энтальпий денатурации лизоцима.
Кривые ДСК денатурации лизоцима в присутствии различных избытков альгината показывают, что полисахарид снижает термическую стабильность белка. Это указывает на предпочтительное связывание альгината натрия с денатурированной формой. Денатурация лизоцима при этом становится необратимым процессом, что видно по отсутствию пика на кривой охлаждения.
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-315-51012.

РОЛЬ ПУСТОТ ПРИ РАСТВОРЕНИИ CO_2 В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Шелепова Е.А.[1,2], Медведев Н.Н.[1,2]
[1]*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
e.shelepova@g.nsu.ru

Вопрос о связи межмолекулярных пустот в ионных жидкостях (ИЖ) с растворимостью газов активно обсуждается в последние годы. Традиционно считается, что растворимость существенно зависит от наличия в чистом растворителе крупных полостей, сравнимых по размеру с молекулой растворяемого

газа (в нашем случае CO_2). Также предполагается, что растворенные молекулы преимущественно располагаются в этих полостях, мало меняя структуру ИЖ. В пользу этого говорит тот факт, что функции радиального распределения ИЖ практически не меняются при растворении CO_2. Однако существует также мнение, что наличие таких пустот не связано напрямую с растворимостью CO_2. Разночтения связаны, главным образом, с тем, что количественное исследование межмолекулярных пустот является трудной задачей.

В данной работе для изучения межмолекулярных пустот мы используем метод Вороного-Делоне, который позволяет проводить количественный анализ свободного пространства в различных молекулярных системах. Мы получили молекулярно-динамические модели серии ионных жидкостей $C_nMIM\ NTf_2$ с различной длиной алкильного заместителя (от двух до восьми метильных групп), а также их растворов с разным содержанием CO_2.

Показано, что в исследуемой серии чистых ИЖ, доля больших пустот не увеличивается с ростом длины алкильного заместителя, в то время как известно, что растворимость CO_2 улучшается с ростом длины заместителя. Также показано, что в растворе с CO_2 количество крупных межмолекулярных пустот не уменьшается по сравнению с чистой ИЖ. Напротив, добавление CO_2 в ИЖ приводит к некоторому увеличению как интегральной доли свободного объема, так и количества крупных межмолекулярных пустот. Все это убедительно говорит, что изначальное присутствие пустот в ИЖ не является ключевым фактором, определяющем растворимость CO_2 в ионных жидкостях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90144

ИЗМЕНЕНИЕ ВТОРИЧНОЙ СТРУКТУРЫ АЛЬБУМИНА ПРИ СВЯЗЫВАНИИ С ПОРФИРИНАМИ

Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С., Губарев Ю.А., Гусейнов С.С.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
yurina_elena77@mail.ru

Белки являются непосредственными участниками системы свёртывания крови. Таким образом, нехватка белка в организме, проблемы с его синтезом или самоагрегацией вызывают тяжелые нарушения в жизнедеятельности организма. Например, агрегация белков крови может вызывать гипоальбуминемию, что приводит к росту давления и сильным отекам. Причины, вызывающие агрегацию белков многочисленны, среди них биохимические, наследственные мутации, хронические бактериальные инфекции, физические (изменения солевого фона, термовоздействие), а также связывание различных лигандов.

В 2017г сформулированы 5 возможных механизмов формирования протеиновых агрегатов [1]. Многочисленные исследования позволили доказать, что независимо от полипептидной последовательности агрегация протеинов схожа и включает стадию образования β-складчатости. Причины, вызывающие конформацию протеинов, приводящей к формированию преимущественно β-складчатости протеинов и следующую за ней агрегацию достоверно не известны.

Целью данной работы было спектральное исследование агрегации комплексов альбумина с порфиринами группы крови, такими как дейтеропорфирин, протопорфирин и гематопорфирин.

Информацию о конформационном состоянии позволяет получить ИК спектральный метод. Спектральные изменения вызванные комплексообразованием БСА с порфиринами группы крови в I амидной области схожи, основной пик около 1656 $см^{-1}$ сохраняется, что говорит о том, что в исследуемых протеиновых системах α-структурирование сохраняется и преобладает над остальными элементами вторичной структуры. Однако в комплексах БСА с порфиринами значительно более ярко проявляется широкая полоса в области низких частот (1630-1615 $см^{-1}$), которая не связана с индивидуальным поглощением порфиринов. Зарегистрированные спектральные изменения говорят об увеличении доли β-складчатости (1610–1640 $см^{-1}$).

III амидная область позволяет оценить взаимную инверсию элементов вторичных структур. Обобщая спектральные данные можно заключить, что независимо от природы периферийных заместителей в молекуле порфирина и его агрегатного состояния вызываемые взаимодействием БСА с порфиринами изменения во вторичной структуре схожи, а именно: полоса в области 1314 $см^{-1}$ претерпевает смещение в высокочастотную область; существенно уменьшается поглощение в области 1296 $см^{-1}$; наблюдается инверсия интенсивностей полос в области 1230-1246 и 1251-1257 $см^{-1}$; существенно увеличивается поглощение в области 1226 $см^{-1}$ (в случае протопорфирина). Полученные спектральные изменения позволяют говорить о увеличении доли β -складчатости за счет уменьшения разупорядоченных и альфа-структур.

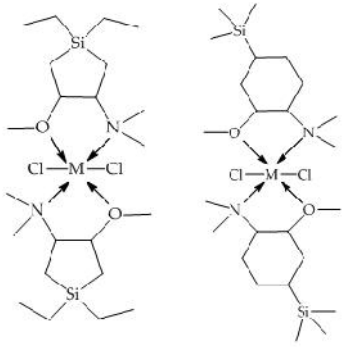
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00468 А).

1. M.K. Siddiqi, P. Alam, S.K. Chaturvedi, Y.E. Shahein, R.H. Khan. *Front. Biosci. (Elite Ed.),*2017, **9**, 1–20.

ВЛИЯНИЕ АТОМА КРЕМНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В МОЛЕКУЛАХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ 1,2- ГИДРОКСИАМИНОВ

Конкина И.Г., Хамитов Э.М., Пышкин А.А., Иванов С.П., Муринов Ю.И.
Уфимский институт химии УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия
pyshkinlexeylexeich@gmail.com

В работе [1] показано образование координационных соединений хелатного типа ***MK5*** и ***MK6*** хлоридов кобальта (II) и никеля (II) с кремнийсодержащими гидроксиаминами: 4-(диметиламино)-1,1-диэтилсилолан-3-олом (***K5***) и 2-(диметиламино)-5-триметилсилилциклогексан-1-олом (***K6***), подтвержденное методами ИК и ЯМР ^{1}H спектроскопии.



MK5 *MK6*

Введение в молекулы органических соединений атома кремния, элемента третьего периода, более объемного, чем атом углерода и имеющего 3*d*-орбитали, вносит различия в структуру и свойства соответствующих соединений кремния и углерода вследствие возможности $p_\pi - d_\pi$ связывания.

Целью настоящей работы явилось изучение квантово-химическими методами влияния атома кремния на распределение электронной плотности в молекулах лигандов, и оценка согласованности теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian09. Процедуру оптимизации и расчет колебательной задачи проводили методом TPSS/cc-pVTZ. Для лигандов были проведены количественные оценки электростатического потенциала ESP с использованием программы MultiWFN. Все структуры, рассчитанные в данной работе, являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии. Визуализация полученных данных осуществлялась с помощью программы VMD и Chemcraft Lite.

Проведено сравнение диапазона изменений значений ESP для молекул ***K5*** и ***K6*** с их углеродными аналогами. При анализе полученных результатов было замечено, что эндоциклически расположенный атом кремния существенно влияет на распределение ESP в области донорных атомов, особенно атома азота. Изменение диапазона ESP при замене углерода на кремний в ***K5*** оказалось на порядок больше, чем при экзоциклическом расположении атома кремния в молекуле ***K6.*** Расчеты показали также влияние расположения атома кремния в молекуле на межатомное расстояние C–N.

Расчетные данные находятся в согласии с результатами экспериментальной ЯМР спектроскопии. Сдвиг сигналов протонов алкильных заместителей у атома кремния, зарегистрированный при комплексообразовании с молекулой ***K5***, отсутствует при взаимодействии с ***K6.*** Это подтверждает наличие трансаннулярной связи Si ← N только в молекуле лиганда ***K5.***

1. И.Г. Конкина, Ю.И. Муринов. Вестник Башкирского университета. 2021. Т. 26. №1. С. 47-51.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОСТАВ И СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛАТА ЦИНКА

Скрипкин М.Ю., Мерещенко А.С., Богачев Н.А., Григорьев М.В., Гладнев С.В., Толмачев М.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Синтез и изучение свойств металл-органических каркасных структур (МОК) является одной из наиболее быстро развивающихся областей современной координационной химии. Активно изучается влияние таких факторов, как pH, длительность процесса, температура, соотношение реагентов. При этом существенно меньшее внимание уделяется исследованию такого важного аспекта как выбор соответствующего растворителя.

С целью выявления эффекта состава водно-органического растворителя на состав кристаллизующихся МОК было проведено исследование соединений, кристаллизующихся в обогащенной органическим растворителем области в системах $Zn(NO_3)_2$ – 1,4-BDC – DMF – H_2O и $Zn(NO_3)_2$ – 1,4-BDC – DMA – H_2O (1,4-BDC – терефталевая кислота, DMF и DMA – N,N-диметилформамид и N,N-диметилацетамид). В диапазоне 0 – 40 мольных процентов воды в первой из указанных систем при 120 ^{o}C кристаллизуется три различных МОК: MOF-5 и два соединения состава Zn(1,4-BDC)*$NHMe_2$*H_2O, а при содержании воды 30% и более основным кристаллизующимся продуктом является аддукт (NH_2Me_2)(H-1,4- BDC)*1,4-BDC. Следует отметить, что как и в системах, содержащих медь, в присутствии цинка также происходит

кислотный гидролиз органического растворителя – диметилформамида – при этом он наблюдается при более низких температурах (120 °C vs 150 °C).
В системе, содержащей в качестве органического растворителя ДМА, наблюдается меньшее разнообразие соединений. В отсутствие добавок воды из растворов кристаллизуется Zn(1,4- BDC)(DMA), а уже начиная с 10 мольных процентов воды – смесь его с Zn(1,4- BDC)(H_2O)*DMA. При проведении синтеза в условиях строгой стехиометрии и увеличении времени протекания реакции до 4 суток наблюдается кристаллизация единственного соединения – гидрата терефталата цинка. Данный факт представляется достаточно неожиданным – указанное соединение кристаллизуется и при использовании в качестве растворителя чистого DMF, то есть, в условиях, когда присутствие воды обусловлено исключительно использованием кристаллогидрата соли цинка. Большее донорное число амида по сравнению с водой (26,6 vs 18) должно приводить к предпочтительной координации этого растворителя. Вероятно, наблюдаемый эффект обусловлен аномальной основностью воды в области больших концентраций диметилформамида – повышением донорной способности H_2O вследствие перетекания электронной плотности с молекул DMF при образовании гетеромолекулярных водородных связей.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-33-70025). Авторский коллектив благодарит Ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ за большую помощь в получении и обработке результатов экспериментов.

ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ СУЛЬФАТ АММОНИЯ-ВОДА-ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ

Рыбакова Д.И., Смотров М.П., Хрыкина А.В.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия
maxim-smotrov@yandex.ru

Тройная система сульфат аммония–вода–этанол является перспективной экстракционной системой, в том числе для биологически активных веществ, вследствие малой токсичности составляющих ее компонентов. Кроме того, этиловый спирт в этой системе потенциально может выступать в качестве антирастворителя сульфата аммония. Для оценки указанных возможностей применения системы необходимо получить информацию о ее фазовом поведении в широком интервале температур. Цель исследования – выявление фазового поведения смесей компонентов тройной системы сульфат аммония–вода–этиловый спирт для построения изотермических фазовых диаграмм при различных температурах и последующего их анализа.
Фазовые равновесия в смесях компонентов указанной системы исследовали в интервале 5.0÷60.0°C. Температуры фазовых переходов определяли визуально-политермическим методом в стеклянных ампулах при давлении паров. Смеси компонентов по сечениям I–VI характеризовались переменным содержанием сульфата аммония и постоянным соотношением масс этилового спирта и воды. Политермы сечений I–VI аналогичны и состоят из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга поля фазовых состояний: монотектического, двух жидких фаз, насыщенных и гомогенных растворов. Политерма сечения VI представляет собой линию растворения соли в смесях воды и этилового спирта.
Смеси компонентов по сечению VII характеризовались переменным содержанием этилового спирта и постоянным соотношением масс сульфата аммония и воды. Политерма VII сечения представляет собой кривую, разделяющую поля насыщенных растворов и монотектики. Она состоит из двух ветвей, сходящихся в критической точке *KS*. Критическая точка *KS* отвечает смеси с равными объемами двух жидких фаз, находящимися в равновесии с кристаллами сульфата аммония. Таким образом, впервые определена температура образования критической ноды монотектики, которая составляет 8.5°C. На основе политермических данных построены фазовые диаграммы тройной системы при 5.0, 8.5, 10.0, 25.0, 40.0 и 60.0°C.
В интервале 5.0–8.5°C в системе наблюдается простое растворение соли в водно-этанольных смесях. При 8.5°C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода монотектического состояния, т.е. в тройной системе возникает расслоение. С повышением температуры происходит распад критического раствора, и критическая нода трансформируется в монотектический треугольник с примыкающими к нему полями двух жидких фаз и насыщенных растворов. С повышением температуры размеры полей насыщенных растворов уменьшаются, а площадь монотектического треугольника и поля расслоения – увеличивается.
Анализ изотерм позволил графически определить составы равновесных жидких фаз монотектического состояния и рассчитать коэффициенты распределения этанола между этими фазами при различных

температурах. С повышением температуры коэффициент распределения возрастает, что свидетельствует об усилении эффекта высаливания этанола из водных растворов сульфатом аммония. В то же время, этанол показал себя эффективным антирастворителем сульфата аммония при любых температурах интервала исследования.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОРАСТВОРИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЗМ ДЕНАТУРАЦИИ ЛИЗОЦИМА

Седов И.А., Магсумов Т.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Научно-технологический университет "Сириус", Сочи, Россия
igor_sedov@inbox.ru

Добавление органического растворителя к водным растворам белков вызывает снижение их термостабильности и может также приводить к изменению механизма разрушения нативной структуры белка, что было ранее показано для растворов лизоцима в глицерине [1].
В работе изучена термическая стабильность вторичной и третичной структуры лизоцима из куриного яйца в смесях воды с органическими растворителями (ацетон, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид, 1,4-диоксан, тетрагидрофуран, метанол, изопропанол, трет-бутанол) с помощью методов спектроскопии кругового дихроизма (КД) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Изменения вторичной структуры при нагревании образцов со скоростью 0,5 К/мин отслеживались по величине сигнала КД на длине волны 222 нм, изменения третичной структуры – на длине волны 290 нм.
В чистой воде вторичная и третичная структуры разрушаются при одной и той же температуре. Было обнаружено, что потеря вторичной структуры в присутствии многих органических сорастворителей продолжается выше температуры, соответствующей резкому изменению сигнала третичной структуры и пику на ДСК-кривой. Изменения вторичной структуры происходят в широком диапазоне температур и не фиксируются в виде пика на ДСК-кривых. В водно-спиртовых смесях происходит увеличение доли α-спиральных элементов вблизи температуры денатурации. Результаты исследования показывают, что при термической денатурации лизоцима в присутствии органических сорастворителей сначала происходит образование расплавленной глобулы с нарушенными третичными контактами и сохранением элементов вторичной структурой, которые разрушаются при дальнейшем нагревании.
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-315-51012.

1. A. Esposito et al. *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 16420–16424.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛОСТИ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЯХ

Магсумов Т.И., Седов И.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
timomax@mail.ru

Гидрофобный эффект играет ключевую роль в образовании мицелл и устойчивости трехмерной структуры белков, существовании супрамолекулярных комплексов типа «гость-хозяин» и ряде других явлений. Добавление даже небольших количеств органического растворителя может приводить к подавлению гидрофобного эффекта. Это проявляется в увеличении растворимости малополярных соединений, химической денатурации белков и разрушении мицелл. Для объяснения сольватационных свойств водно-органических растворителей может быть использована концепция об образовании в растворителе полости, по размеру соответствующей молекуле растворяемого вещества. Ранее нами были рассчитаны термодинамические функции образования полости в воде и различных индивидуальных органических растворителях [1,2]. В настоящей работе внимание уделяется процессу образования полости в водно-органических растворителях.
Термодинамические функции образования полости в смесях воды с ацетонитрилом, ацетоном, диметилсульфоксидом и тетрагидрофураном были рассчитаны на основе траекторий, полученных методом молекулярной динамики. Для воды использовалась модель SPC/E. Параметры силового поля для каждого органического растворителя были выбраны с учетом точности предсказания плотности смесей и энергий Гиббса сольватации инертных газов в чистых растворителях, а также отсутствия разделения смеси на органическую и водную фазы. В ходе расчетов кубические ячейки, содержащие суммарно 1000 молекул растворителя, уравновешивались в течение 2 нс, после чего записывалась траектория длиной 10 нс. Симуляции проводились для смесей с мольной долей органического растворителя от 0 до 1 с шагом 0,1. Полученные траектории использовались для расчета энергий Гиббса

образования полости $\Delta_{cav}G$ и сольватации инертных газов $\Delta_{solv}G$ методом вставки частицы. По температурной зависимости $\Delta_{cav}G$ и $\Delta_{solv}G$ определялись энтальпии образования полости $\Delta_{cav}H$ и сольватации инертных газов $\Delta_{solv}H$.
Расчет показал, что для термодинамических функций образования полости наблюдаются те же закономерности что и для термодинамических функций сольватации малополярных соединений, а именно: 1) нелинейная зависимость $\Delta_{cav}G$ от состава, 2) максимумы $\Delta_{cav}H$ при низких концентрациях органического сорастворителя, 3) линейная компенсация между $\Delta_{cav}G$ и $\Delta_{cav}H$ в широком диапазоне составов вплоть до концентраций органического сорастворителя порядка 15 мольных %. Таким образом, подавление гидрофобного эффекта сравнительно небольшим количеством органического сорастворителя определяется вкладом процесса образования полости.
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90185. Седов И.А. выражает благодарность за поддержку гранту Президента РФ МД-1444.2021.1.3.

1. I. Sedov, T. Magsumov. *J Chem Phys*, 2020, **153(13)**, 134501.
2. T. Magsumov, I. Sedov. *J Mol Liq*, 2021, **331**, 115738.

ШКАЛА ДЕНАТУРИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

Магсумов Т.И., Седов И.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Научно-технологический университет “Сириус”, Сочи, Россия
timomax@mail.ru

Водно-органические растворители имеют ряд преимуществ по сравнению с водой в качестве среды для реакций, катализируемых ферментами. Однако в таком случае во время реакции фермент должен оставаться в нативном состоянии. Важно знать, как природа и концентрация сорастворителя влияют на денатурационную стабильность белков.
В работе изучена термостабильность лизоцима из куриного яичного белка в смесях воды с органическими растворителями (ацетон, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид, 1,4-диоксан, тетрагидрофуран, метанол, изопропанол, трет-бутанол) с помощью капиллярной дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Концентрация белка в экспериментах составляла 1 мг/мл, скорость сканирования варьировалась в пределах 0,5-2 К/мин.
Во всех исследованных системах увеличение мольной доли органического сорастворителя x_1 приводит к снижению температуры денатурации T_d лизоцима. Для всех растворителей была определена денатурирующая сила, мерой которой послужила величина $\partial T_d / \partial x_1$. На основе значений $\partial T_d / \partial x_1$ получен ряд растворителей по их денатурирующей способности: диметилсульфоксид (самый слабый денатурант) < метанол < ацетонитрил, ацетон, диметилформамид < изопропанол, 1,4-диоксан < трет-бутанол < тетрагидрофуран (самый сильный денатурант). Полученный ряд коррелирует со способностью органических растворителей подавлять гидрофобный эффект при сольватации углеводородов в водно-органических смесях.
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-315-51012.

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF HYDROGEN BONDING INTERACTIONS IN A SERIES OF HYDROXYETHYLAMMONIUM-BASED PROTIC IONIC LIQUIDS

Fedorova I.V., Safonova L.P.
G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Russia
fiv@isc-ras.ru

Protic Ionic Liquids (PILs) belong to an important subclass of ILs and are formed easily through proton transfer from acid to amine. When the IL cations contain H atoms bound to the highly electronegative N or O atoms and anions have appropriate H atom acceptors there is the potential to form the hydrogen bonds (HBs). The hydrogen bond, due to its force and directivity, determine mutual orientation of cation and anion and impacts the ionic pairing and self-assembling. There is no doubt that hydrogen bonding within PILs affects their physicochemical properties. Therefore, molecular level understanding of the structural features of cation-anion pairs of PILs, mainly caused by the HBs formation, is of special interest.
The present study was undertaken to investigate the role of hydrogen bonding interactions in structural stability of the cation-anion pairs formed by the interaction of tertiary amines, containing a different number of hydroxyethyl groups (triethanolamine TEOA, ethyldiethanolamine EDEOA, diethylethanolamine DEEOA and triethylamine TEA) with different sulfonic acids from quantum chemical point of view. The main objectives

were to (i) investigate the possibility of the OH and NH hydrogen atoms in the cations to be involved in hydrogen bonding with anion; (ii) elucidate the strength of each hydrogen bond in the cation-anion pairs and (iii) evaluate which of these HB interactions is responsible for the ion pair structural stability.
Analysis of the results obtained in this study leads to following conclusions. The amines considered here are strong bases and their interaction with benzensulfonic, 3-nitrobenzensulfonic, 3-aminobenzensulfonic, methanesulfonic, triflic and sulfuric acids (BSu, NBSu, MTN, MsO, TfO and SA) gives the cation-anion pairs. All the ion pair structures are thermodynamically stable, that comes from the negative values of the Gibbs energy of their formation. Among them, the formation of the ion pairs with EDEOA cation and those containing TfO anion is thermodynamically most favorable. It was found that the HBs in the ion pair structures vary in their strength ranging from weak to moderately strong. The N-H group of the cation has more proton donor-like character than the O-H group that makes the N-H…O hydrogen bonds stronger, the higher energy values evidences that. The presence of terminal OH groups in the cation leads to increasing structural stability of the ion pairs with the same anion in the order: TEA<DEEOA<EDEOA<TEOA due to additional hydrogen bonding with acid anion. The ion-ion interaction strengthening when going from TEA to TEOA cation leads to a gradual decrease of conductivity in a series of protic ILs containing the triflate anion and is accompanied by an increase of their viscosity and density. These facts suggest that the HBs in the PILs under study are much more important relative to the coulombic interactions. The changing the anion in the ion pairs (for the same cation) leads to an increase in the interaction energy in the order: TfO<NBsu<SA<Bsu<MTN<MsO. This series is in agreement with the increase of the proton affinity of the considered acid anions; and the higher this value the stronger the anion is bounded with the cation in the ion pair.
This work was carried out with partial financial support of the Russian Foundation for Basic Research and the government of the region of the Russian Federation (№ 18-43-370009).

DFT STUDY OF FEW SMALL CLUSTERS OF PROTIC IONIC LIQUID WITH THE ETHYLAMMONIUM CATION

Fedorova I.V.[1], Yablokov M.E.[1, 2], Safonova L.P.[1]
[1]*G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Russia*
[2]*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia*
fiv@isc-ras.ru

The study of clusters properties is motivated to a large extent by the opportunities to investigate the transition from the gas phase to bulk phase behavior. Interesting questions arise concerning how large a cluster must be before it will display bulk properties in the real liquid.
In this work, we presented an analysis of the structure of the ethylammonium hydrogen sulfate EA/SA protic ionic liquid. A series of few clusters containing various numbers of the ionic pairs (n=1-6 IPs) were studied in detail from energetic and structural point of view by means of the B3LYP-GD3 dispersion corrected density functional theory with further analysis of electron density function based on the Bader method.
In the course of this study, it was found that the EA/SA 1IP has six-member ring structure of dual hydrogen bonds (HBs) formed by the hydrogen atoms in the NH_3 group of the cation and the oxygen atoms of the anion. These HBs are distinguished to each other; one of the bonds has the short NH…O distance of 1.527 Å, the other – the long distance of 1.943 Å. Both NHO bond angles are distorted from the linear geometry, being 160.3° and 128.1°, respectively. Similar ring structure of dual hydrogen bonds persists in the EA/SA clusters with 2IPs and 3IPs. The HBs in the six-membered rings, comprising these clusters, are longer than those in the EA/SA 1IP. A subsequent increase in the cluster size leads to noticeable variations in the EA/SA structure and hydrogen bonding interactions. In the structures obtained at sizes n=5 and 6 the EA cation prefers to form hydrogen bonds with three neighboring anions, resulting in a continuous hydrogen bond network. Our results show that some HBs are very bent and some nearly linear. The NH…O distances calculated for these EA/SA clusters are between 1.714 and 2.106 Å that is typical of medium strength HBs. The analysis of the electron-topological parameters for the HBs and their energy values also support this conclusion. It is interesting to note that the EA/SA cluster formation is favored not only by the electrostatic (dominant) interactions and hydrogen bonding but also by the dispersion forces between the ethyl groups in the EA cations. If we calculate all clusters without considering dispersion forces (“standard” B3LYP method), the total ion-ion interaction energy becomes smaller (less negative) showing how important it is to take dispersion effects into account. As cluster size grows, the dispersion contribution to the total interaction energy increases from 4.5 % (1IP) to 10 % (6IPs). The dispersion interactions contribute smaller to the overall energy stability than H-bonding in general (up to 23.8 %). Both calculation methods with and without dispersion corrections show a trend of increasing interaction energy calculated per ionic pair with the cluster size. Beyond n=4 however, as the cluster size increased the change in the energy values is minimal.

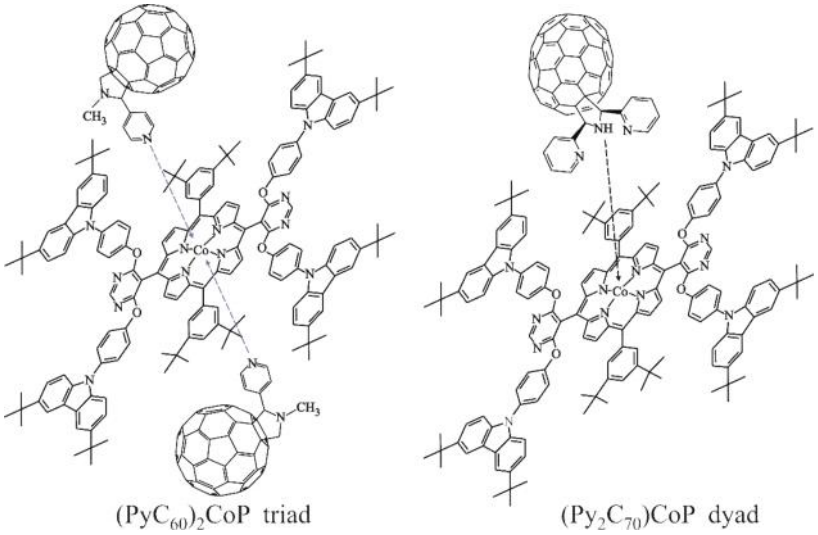
This work was carried out with partial financial support of the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 19-03-00505).

ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КАРБАЗОЛ-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОРФИРИНА КОБАЛЬТА(II) И ФУЛЛЕРО[60/70]ПИРРОЛИДИНОВ МЕТОДОМ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Овченкова Е.Н.[1], Бичан Н.Г.[1], Гостев Ф.Е.[2], Шелаев И.В.[2], Надточенко В.А.[2], ЛомоваТ.Н.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*
enk@isc-ras.ru

Сочетание специфических свойств металлопорфиринов и фуллеренов в донорно-акцепторных системах часто приводит к эффекту синергии, обеспечивая перспективу для использования в различных областях науки, техники, медицины и биотехнологии. Несмотря на сравнительно короткие времена жизни (12±4 пс) возбужденных состояний порфиринов Co(II) [1], они используются в качестве донорных строительных блоков для диад с фотоиндуцированным переносом заряда (PET) как термически, химически, электро- и фотостабильные системы с богатой аксиальной и редокс химией.

В данной работе синтезированы и охарактеризованы донорно-акцепторные PET системы на основе карбазол-функционализированного порфирина кобальта(II) (CoP) с 1-N-метил-2-(пиридин-4-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидином ($РуС_{60}$) и с 2,5-ди(пиридин-2'-ил)-3,4-фуллеро[70]пирролидином ($Ру_2С_{70}$) (Рисунок). Фемтосекундные переходные спектры поглощения снимались при возбуждении диады/триады длиной волны 400 нм, соответствующей возбуждению CoP в деаэрированном толуоле при разных временах задержки. Были определены времена жизни для состояний с разделенными зарядами и константы разделения (k_{CS}) и рекомбинации (k_{CR}) зарядов. Результаты указывают на фотоиндуцированный перенос электронов от CoP к координационно-связанному $РуС_{60}$ или $Ру_2С_{70}$ в триаде и диаде.



Работа выполнена на оборудовании Н.Н. Семеновского федерального исследовательского центра химической физики Российской академии наук (Москва) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований». Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, Грант РНФ № 21-73-20090.

1. H.Z. Yu, J.S. Baskin, B. Steiger, C.Z. Wan, F. C. Anson, A.H. Zewail, *Chem. Phys. Lett*., 1998, **293**, 1–8.

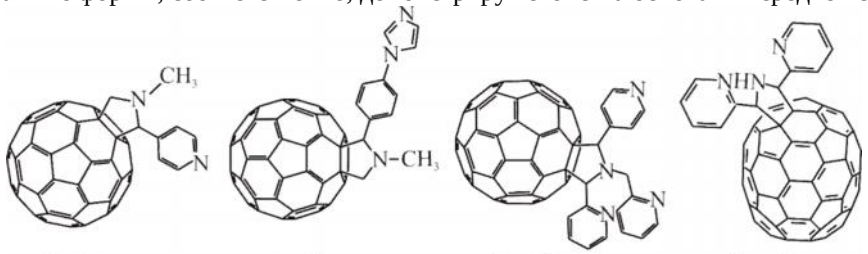
ОСНОВНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ ФУЛЛЕРО[60/70]ПИРРОЛИДИНОВ ПО ДАННЫМ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И DFT

Овченкова Е.Н.[1], Бичан Н.Г.[1], Цатурян А.А.[2], ЛомоваТ.Н.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*
enk@isc-ras.ru

Реакционная способность функционализированных фуллеренов изучена недостаточно в отличие от классических представителей $С_{60}$ и $С_{70}$. Присоединение к фуллерену активных групп позволяет расширять класс этих соединений и делает их перспективными для спектрофотометрических и фотохимических исследований. Теоретическое (в первую очередь квантово-химическое) исследование фуллеренов проводится для определения их реакционной способности, а также для оценки стабильности, которая может представлять наибольший интерес для синтеза и создания материалов на их основе.

Фуллеро[60]/[70]пирролидины, содержащие пиридильный или имидазольный заместители, используются в качестве строительных блоков для супрамолекул со свойством фотоиндуцированного переноса электронов.

В данной работе исследованы кислотно-основные свойства фуллеро[60/70]пирролидинов (Рисунок). Константы основности определены методом спектрофотометрического титрования в среде CF_3COOH-CH_2Cl_2 с использованием функций кислотности Гамета H_0 для данного смешанного растворителя. PyC_{60} и ImC_{60} протонируются однократно, Py_2C_{70} и Py_3C_{60} образуют моно-, дипротонированные и ди-, трипротонированные формы, соответственно, демонстрируя свойства оснований средней силы.



Константы кислотности сопряженных кислот фуллеро[60]/[70]пирролидинов определены с помощью квантово-химических расчетов методами DFT и TD-DFT (B3LYP/6-311G(d,p) уровень); определена их корреляция с полным дипольным моментом молекул. Эти данные будут способствуют дальнейшему развитию теории реакционной способности фуллеренов и могут быть использованы для объяснения и прогнозирования процессов с их участием.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370002. Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований». DFT расчеты проводились с использованием центра коллективного пользования SFEDU ‘‘The High Performance Computing’’.

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ C_{60}/C_{70} ФУЛЛЕРЕНОВ

Бичан Н.Г.[1], Мозгова В.А.[1,2], Кудрякова Н.О.[1], Ломова Т.Н.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет*
bng@isc-ras.ru

Обширные исследования в области химии фуллеренов обусловлены их потенциальными свойствами, перспективными для разработки функциональных материалов. Введение заместителей в фуллереновый каркас расширяет возможности его применения как строительного блока для молекулярных систем, обладающих заданными свойствами. Фуллерен, являясь органическим полупроводником n-типа с высокой подвижностью электронов ($\mu \approx 6$ см^2/В·с), представляет интерес для органической электроники [1], обладает электроноакцепторными свойствами, важными для формирования имитаторов фотосинтетических антенн, а также демонстрирует антибактериальные и противовирусные свойства [2].

С целью обеспечения возможности координации макрогетроциклическими комплексами *d*-металлов, были получены фуллеро[60]/[70]пирролидины **1-3** [3]. Для исследования межмолекулярного взаимодействия в водных средах был получен фуллеренол **4.** Синтез проводили в среде 30% H_2O_2 при ультразвуковой обработке (Рисунок).

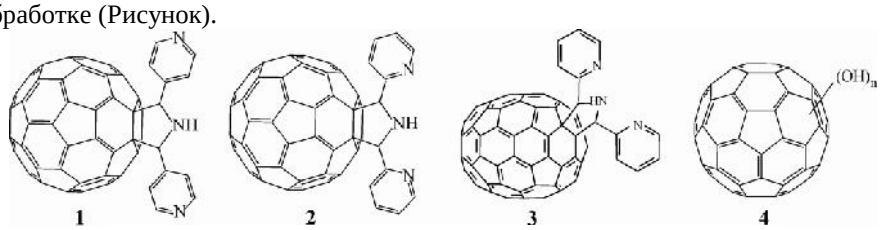


Рисунок. Химические структуры замещенных фуллеренов.

Фуллереновые производные охарактеризованы методами ИК-, ^{1}Н ЯМР, УФ-видимой спектрокопии и масс-спектрометрии. Окислительно-восстановительное поведение **1-3** в дихлорметане изучено методом циклической вольтамперометрии. Получены фотоэлектрохимические характеристики $Ti|TiO_2$ электродов, модифицированных фуллеро[60]/[70]пирролидинами. Установлено, что все пленки на основе

синтезированных замещенных фуллеренов являются фоточувствительными. Значение плотности фототока для фуллеро[70]пирролидина **3** несколько выше ($j_{ph}^{сред?}$ = 104 мкА/см^2), чем для производных C_{60}, что соответствует широкому электронному спектру поглощения **3**.
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370002. Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

1. T. B. Singh, N. S. Sariciftci. *Ann. Rev. Mater. Res.*, 2006, **36**, 199-230.
2. N.E. Fedorova, R.R.Klimova, Y.A. Tulenev и др., *Mendeleev Commun*. 2012, **22**. 254-256.
3. P.A. Troshin, A.S. Peregudov, S.M. Peregudova, et al., *Eur. J. Org. Chem.* 2007, **35,** 5861-5866.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ ДИАДЫ НА ОСНОВЕ (5,15-БИС (4,6-ДИХЛОРПИРИМИДИН-5-ИЛ) -10,20-БИС (2,4,6-ТРИМЕТИЛФЕНИЛ)ПОРФИНАТО)ЦИНКА(II)

Моторина Е.В., Бичан Н.Г., Груздев М. С., Ломова Т.Н.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
evm@isc-ras.ru

Известно, что металлопорфирины образуют координационные комплексы с гетероциклическими лигандами, что делает их перспективными в качестве синтетических рецепторных платформ. На основе наиболее часто используемых комплексов цинка(II) разработаны функциональные материалы, применяемые в медицине (фотобактерицидные материалы [1], фотосенсибилизаторы [2]), энергетике [3] и катализе [4]. В настоящей работе с целью создания систем со свойствами фотоиндуцированного разделения заряда (PET), посредством аксиальной координации замещенного фуллерена, функционализированного пиридином, получены донорно-акцепторные диады, содержащие в качестве электронодонорной платформы цинк(II) порфирин, замещенный различным числом галогенидных и метильных заместителей в *мезо*-арильных кольцах макроцикла. Реакция Py-замещенного фуллеропирролидина (PyF) с (5,15-бис(4,6-дихлорпиримидин-5-ил)-10,20-бис(2,4,6-триметилфенил)порфирином)цинка(II) изучена в толуоле при 298 K в широком диапазоне концентраций PyF спектральными методами (УФ, видимая, ИК и ^{1}H ЯМР, масс-спектрометрия, флуоресценция) химической термодинамики и кинетики Определены стехиометрияческий механизм и количественные параметры для реакции. С использованием данных по аналогичным донорно-акцепторным системам на основе порфириновых комплексов с Co(II), Mn(III), Mo(V), Nb(V) [5, 6] установлено, что донорно-акцепторная система ZnP-PyF может формировать состояние с разделенными зарядами.
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370002. Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

1. E. Feese, H. Sadeghifar, H.S. Gracz, D.S. Argyropoulos, R.A. Ghiladi. *Biomacromolecules*, 2011, **12**, 3528–3539.
2. J.- M. Park, K.-I. Hong, H. Lee, W.-D. Jang. *Acc. Chem. Res*, 2021, **54**, 2249−2260.
3. Y.-H. Jeong, M. Son, H. Yoon, P. Kim, D.-H. Lee, D. Kim, W.-D. *Angew. Chem., Int. Ed*, 2014, **53**, 6925−6928.
4. Y.-J. Yuan, D. Chen, J. Zhong, L.-X. Yang, J.-J. Wang, Z.-T. Yu, Z.-G. Zou, The Journal of Physical Chemistry, C, 2017, **44**, 24452−24462.
5. E.N. Ovchenkova, N.G. Bichan, A.A. Tsaturyan, N.O. Kudryakova, M.S. Gruzdev, F.E. Gostev, I.V. Shelaev, V.A. Nadtochenko, T.N. Lomova. *J. Phys. Chem.* C, 2020, **124**, 4010−4023.
6. T.N. Lomova, E.V. Motorina, E.G. Mozhzhukhina, M.S. Gruzdev. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2020, **24**, 1225−1232.

НОВАЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ (ОХО)(5,10,15,20-(ТЕТРА-4-ТРЕТ-БУТИЛФЕНИЛ)ПОРФИНАТО)(ЭТОКСИ)МОЛИБДЕНА(V) И 1’-N-МЕТИЛ-2’-(ПИРИДИН-4-ИЛ)ПИРРОЛИДИНО[3’, 4 ’: 1,2][60]ФУЛЛЕРЕНА СО СВОЙСТВОМ PET

Моторина Е.В., Бичан Н.Г., Ломова Т.Н.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
evm@isc-ras.ru

Моделирование природных реакционных центров фотосинтетической системы считается одной из важнейших задач современной науки. В связи с этим, огромные усилия предпринимаются в области молекулярного моделирования, имитирующего антенные функции природных фотореакционных

центров и, в первую очередь, фотоиндуцированное разделение зарядов. Конструирование фотоактивных систем стало возможным в последние годы, в том числе благодаря открытию фуллеренов, которые являются эффективными акцепторами электронов, а также синтезу большого количества металлопорфиринов, которые имеют интенсивные полосы поглощения в видимой области спектра и являются хорошими донорами электронов [1]. Для продвижения задачи эффективного фотоиндуцированного переноса электронов в синтетических донорно-акцепторных (D-A) системах были синтезированы (oxo)(5,10,15,20-(тетра-4-*трет*-бутилфенил)порфинато)(этокси)молибден(V) (O=Mo(OEt)T^{t}BuPP) и 1'-N-метил-2'-(пиридин-4-ил)пирролидино[3',4':1,2][60]фуллерен (PyF) [2]. Смеси этих соединений в толуоле подвергаются самосборке посредством донорно-акцепторных связей, в результате чего формируется октакоординационный комплекс, в котором связанные акцепторы электронов (PyF) располагаются аксиально по отношению к порфириновому макроциклу. Реакция образования и химическое строение координационного комплекса, как и промежуточных продуктов, охарактеризованы методами спектроскопии (УФ, видимая, ИК и ^{1}H ЯМР, масс-спектрометрия, флуоресценция), химической термодинамики и кинетики. Исследованием спектров флуоресценции исходного O=Mo(OEt)T^{t}BuPP и его смесей с PyF в толуоле с возрастающей концентрацией акцептора (PyF) установлено нарастающее тушение флуоресценции молибден(V) порфирина, что может быть следствием внутримолекулярного переноса электрона в порфирин-фуллереновой триаде [3, 4].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370002. Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

1. K. Kurlekar, A. Anjali, S. Sonalin, P.M. Imran, S. Nagarajan. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, **2**, 3402−13408.
2. M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano et al. *Tetrahedron*, 1996, **52**, 5221.
3. E.V. Motorina, T.N. Lomova, M.V. Klyuev. Mendeleev Commyn., 2018, **28**, 426−428.
4. N.G. Bichan, E.N. Ovchenkova, N.O. Kudryakova, A.A. Ksenofontov, M.S. Gruzdev, T.N. Lomova. *New J. Chem.*, 2018, **42**, 12449−12456.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДОРОДНОГО СВЯЗЫВАНИЯ В ДИМЕРАХ ПИРРОЛИДОНА И В КОМПЛЕКСАХ ПИРРОЛИДОН-ВОДА

Крестьянинов М.А., Колкер А.М.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
mak1111@bk.ru

Пирролидон - пятичленный циклический амид (лактам), применяется во многих промышленных процессах, а также в качестве модели сложных молекул, представляющих биологический интерес. Он способен к самоассоциации посредством H-связей, а также может образовывать водородные связи с молекулами воды, выступая как донор и как акцептор протона. Пирролидон и его водные растворы были достаточно подробно исследованы различными теоретическими и экспериментальными методами.

Целью работы является изучение водородных связей в димерах пирролидона и комплексах пирролидон-вода (состав 1:1, 1:2, 1:3) с использованием DFT-расчетов с функционалами B3LYP, PBE с использованием дисперсионной поправки GD3 и функционалом APFD включающем собственную дисперсионную поправку и достаточно большим базисным набором aug-cc-pVTZ. В нескольких работах проводился расчет подобных структур, но анализ характеристик индивидуальных H-связей не выполнялся и расчеты были выполнены без учета дисперсионных поправок и в меньшем базисе. Параметры водородных связей были оценены на основе методов натуральных орбиталей связей (NBO) и квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM). Рассчитаны энергии взаимодействия, частоты колебаний O-H и N-H связей в комплексах и их сдвиги по отношению к свободным молекулам. В рамках метода NBO рассчитаны энергии стабилизации водородных связей и величины переноса заряда. В рамках метода QTAIM рассчитаны электронная плотность и плотность потенциальной энергии в критической точке водородной связи. На основе зарядов рассчитанных с использованием атомного тензора поляризуемости (APT) рассматривается поляризация атомов при образовании водородных связей.

Образующиеся водородные связи O-H…O можно отнести к связям средней силы. Сила связи N-H...O очень сильно зависит от окружения. По данным QTAIM, более слабое взаимодействие O…H-C составляет около 10-25% от энергии водородных связей. Данные NBO-анализа хорошо коррелируют с данными QTAIM и частотами колебаний и их сдвигами (ν, Δν). Многочастичные эффекты играют важную роль в образовании H-связей, которые могут как усиливаться, так и ослабляться при добавлении новых молекул в комплекс. Рассмотрена поляризация атомов при образовании H-связей на основе зарядов APT

изолированных молекул и комплексов. Показано что имеет место взаимная поляризация OCNH при образовании циклического димера пирролидона. Более сильные связи соответствуют большей поляризации соответствующих атомов. Различные функционалы дают разные значения параметров связей, но в большинстве случаев наблюдается хорошее совпадение относительных значений.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований: проект № 20-03-00037-а

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОКСИКИСЛОТАМИ

Чевела В.В.[1], Иванова В.Ю.[1], Безрядин С.Г.[2], Березин Н.Б.[3]
[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[2]*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*
[3]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
sergbezryadin@mail.ru

Исследовано взаимодействия ионов щелочных металлов: Na^+, K^+, Cs^+ и тетрабутиламмония с цитрат- и тартрат- ионами различной степени протонизации методами pH-метрии и математического моделирования. Ионы Na^+, K^+, Cs^+ образуют с цитрат- ионами формы MH_3Cit, MH_2Cit^-, $MHCit^{2-}$, M_2HCit-. В случае тетрабутиламмония отсутствует форма M_2HCit^-, что можно объяснить его наибольшим радиусом. Ионы Na^+ и NBu_4^+ образуют с тартрат ионами комплексы состава MH_3T , MH_2T^-. Константы устойчивости большинства форм убывают в ряду $Na^+>K^+>Cs^+>NBu_4^+$ в соответствии с увеличением ионного радиуса. Показано, что все экспериментальные данные для изученных систем в диапазоне концентраций H_4Cit и H_4T 0.002-0.06 моль/л можно описать равновесиями образования комплексов катион (Na^+, K^+, Cs^+, NBu_4^+) - анион оксикислоты при использовании констант диссоциации оксикислоты при нулевой ионной силе.

СТРУКТУРА И СТЕРЕОЭФФЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИКАРБОКСИЛАТОВ ТИТАНА(IV), АЛЮМИНИЯ(III), ЖЕЛЕЗА(III)

Безрядин С.Г.[1], Чевела В.В.[2], Иванова В.Ю.[2], Березин Н.Б.[3], Межевич Ж.В.[3]
[1]*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*
[2]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[3]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
sergbezryadin@mail.ru

Методом DFT (программа PRIRODA) рассчитаны геометрические параметры и полные энергии структур ряда комплексов алюминия(III), титана(IV), железа(III) в водном растворе с учетом второй координационной сферы. В расчетах использовалась нульзарядная стехиометрическая единица, включающая комплекс и частицы второй координационной сферы. Титан(IV) в растворах титанилсульфата в отсутствии дополнительного избытка ионов водорода находится в виде гидратированных форм гидроксотитанила и тригидроксотитана. В условиях избытка ионов водорода основная форма существования – гидратированный катион дигидроксотитана(IV), что соответствует литературным данным. Первая координационная сфера во всех этих частицах представляет собой искаженный октаэдр. Отсутствие стереоселективности в образовании димерных dl – тартратов титана(IV) является следствием необычно устойчивой структуры dl – тартрата за счет образования внутреннего четырехчленного кольцевого фрагмента Ti_2O_2. Гипотетический d- тартрат железа(III) имеет в растворе типичную октаэдрическую геометрию. Для dl- димера найдена новая структура с неэквивалентным окружением ионов железа. Стереоспецифическое образование может быть обусловлено его меньшей энергией по сравнению с d-тартратом.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ГОМО СОПОЛИМЕРА МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Амарантов С.В.
ФНИЦ "Кристаллографии и фотоники" Институт кристаллографии им А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия
amarantov_s@mail.ru

Среди полиаминоалкилметакрилатов наиболее широко используются полимеры на основе поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата (.ПДМАЭМ/PDMAEMA) и поли-N,N-диэтиламиноэтилметакрилата

(ПДЭАЭМ). Они обладают антимикробными, противовирусными свойствами, способны восстанавливать ионы серебра и золота и стабилизировать образующиеся наночастицы металлов, проявляют pH и термочувствительность. В частности, для ПДМАЭМ характерна обратимая реакция на изменения свойств окружающей среды, приводящая к фазовому переход первого рода, сопровождающийся резким изменением удельного объема макромолекулы.

Исследование процесса ассоциации водного раствора ПДМАЭМ с ростом температуры и его фазового перехода известны из литературных данных, так в работе [1] сделана оценка стабильности ассоциатов ПДМАЭМ в водных растворах исходя из положения экстремума на изотермах вязкости растворов мономера в воде.

В данной работе измерения были проведены на малоугловой станции Bio-МУР РНЦ "Курчатовский институт" на рабочей длине волны λ=0,1445 нм [2]. В интервале температур от 20 до 80 градусов, при pH=8,5 c=5мг/мл, исследовалась температурная зависимость водного раствора ПДМАЭМ, а именно обратимый переход "клубок –глобула" от развернутой формы к более компактной с ростом и температуры. Был определен радиус инерции ассоциата из глобулярных структур, тип растворителя, радиус инерции отдельной глобулы/цепи, её степень компактности, персистентная и среднеквадратичная длина цепи. Модель описывающая экспериментальные кривые рассеяния $I(q)_{\mathrm{mod}}$: содержит два слагаемых, первое слагаемое описывает рассеяние от ассоциатов $I(q)_{\mathrm{Ass}}$, второе $I(q)_{\mathrm{PCh}}$ от полимерных цепей принимающих в растворе различную конформацию, интерференционный вклад в рассеяние межу цепями учитывается структурным фактором $S(q)$, где модуль вектора рассеяния $q=4\pi\sin(\theta)/\lambda$, θ- половина угла рассеяния

$$\boldsymbol{I(q)}_{\mathrm{mod}} = \boldsymbol{I(q)}_{\boldsymbol{Ass}} + \boldsymbol{I(q)}_{\boldsymbol{PCh}}(1+\boldsymbol{S(q)})$$

В данном случае, поскольку ПДМАЭМА является слабым полиэлектролитом и его третичные аминогруппы в каждом звене способны протонироваться, в результате чего клубок оказался деформированный (асимметричный) из-за того, что в водном растворе часть звеньев гомополимера была заряжена. При повышении температуры наблюдается формирование глобулярных структур, которые подвергаются вторичной ассоциации. При этом глобулы подвергаются дальнейшей дегидратации, то есть одновременно проходят два процесса: компактизация глобулярных структур и их агрегация в ассоциаты - мультиглобулы.

1. Р.С. Арутюнян и др. *Журнал физ. химии*, 2002, **76**. № 5, 846-850.
2. G.S. Peters, O.A. et al. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, 2019, **A 945** 162616.

ПРОТОННЫЕ АЛКАНОЛАММОНИЕВЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ: СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Кондратенко Ю.А.[1], Антуганов Д.О.[2], Золотарев А.А.[3], Кочина Т.А.[1]
[1] *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*ФГБУ «РНЦРХТ им. акад. А.М. Гранова» МЗ РФ, Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
kondratencko.iulia@yandex.ru

Ионные жидкости (ИЖ), представляющие собой органические соли с температурой плавления < 100 °C, находят широкое применение в науке и технике (органический синтез, катализ, биохимия, электрохимия и др.). Среди ИЖ особо следует выделить протонные алканоламмониевые ионные жидкости (ПААИЖ), образующиеся взаимодействием гидроксиалкиламина с протонной кислотой в среде полярного растворителя. В последнее время ИЖ на основе буферов Гуда, обладающие собственной буферной емкостью, стали выделять в отдельный класс (Good's buffer ILs, GB-ILs) [1]. Трис(2-гидроксиэтил)амин (TEA), трис(2-гидроксипропил)амин (TPA), бис(2-гидроксиэтил)амин (DEA), трис(гидроксиметил)аминометан (TRIS), бис-(2-гидроксиэтил)амино-трис(гидроксиметил)метан (BIS-TRIS) и их производные являются перспективными гидроксиалкиламинами для получения GB-ILs. Нами была синтезирована широкая серия TEA, TPA, DEA, TRIS и BIS-TRIS солей карбоновых кислот для изучения их структурных особенностей и свойств [2-4]. Возможность их использования в качестве буферов была продемонстрирована в реакциях ^{68}Ga-радиомечения биомолекул.

Изучение кристаллической структуры синтезированных соединений позволили установить, что: для TEA катионов характерна в основном трициклическая *эндо*-конформация (протатрановая структура) и в очень редких случаях – бициклическая *эндо-экзо*-конформация. В случае TPA катионов вероятность образования бициклической *эндо-экзо*-конформации существенно возрастает по сравнению с TEA солями, что, вероятно, связано с наличием трех дополнительных метильных групп. Для TRIS катионов

характерны три различные конформации: «плоскостная», «*экзо*»- и редкая «*эндо-экзо*»-конформация. Среди них «плоскостная» конформация, в которой три гидроксиметильные группы лежат в плоскости четвертичного атома углерода, является наиболее характерной для TRIS катионов. Наличие двух атомов водорода при аммонийной группе в DEA катионах приводит к реализации двух конформаций, в которых две гидроксиэтильные ветви ориентированы относительно одного аммонийного атома водорода (квазипротатрановая структура) или направлены к разным атомам водорода $^{+}NH_2$ группы.
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00033).

1. M. Taha, I. Khan, J.A.P. Coutinho. *J. Chem. Thermodynamics*, 2016, **94**, 152–159.
2. V.S. Fundamensky, T.A. Kochina, Y.A. Kondratenko, A.A. Zolotarev, Yu.G. Vlasov, I.S. Ignatyev. *J. Mol. Liq.*, 2017, **230**, 113–120.
3. Yu.A. Kondratenko, A.A. Nikonorova, A.A. Zolotarev, V.L. Ugolkov, T.A. Kochina. *J. Mol. Struct.*, 2020, **1207**, 127813.
4. Y. A. Kondratenko, D. O. Antuganov, O. Yu. Kadnikova, A. A. Zolotarev, V. L. Ugolkov, M. A. Nadporojskii, T. A. Kochina. *J. Mol. Liq.*, 2021, **324**, 114717.

ВИБРАЦИОННЫЙ ПЛОТНОМЕР ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ. ПЛОТНОСТЬ СМЕСИ ВОДА–2-ПИРРОЛИДОН

Макаров Д.М.[1], Коунина Л.Е.[2] Егоров Г.И.[1], Колкер А.М.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия*
dmm@isc-ras.ru

В данной работе была сконструирована установка для измерения плотности жидкости в широких параметрах состояния. Установка создана на базе плотномера с вибрирующей трубкой DMA HP имеющего диапазон рабочих температур 263.15–473.15 K и давлений до 70 МПа. Для проверки прибора и процедуры калибровки, были измерены плотности чистого толуола и 1 *m* водного раствора NaCl. Были применены две методики калибровки денсиметра. Полученные плотности выбранных эталонных веществ сопоставлены со справочными данными.
В работе также были измерены плотности смеси вода–2-пирролидон в интервале температур 278.15 K–323.15 K и давлений до 70 МПа. Экспериментальные данные плотности были описаны уравнением Тейта в том же диапазоне давления и температуры. Эти данные использовались для получения других объемных свойств смеси. Показано, что избыточные мольные объемы смеси вода–2-пирролидон отрицательны, а с ростом давления и температуры система стремится к идеальной смеси. Экстремумы на концентрационных зависимостях парциальных мольных объемов компонентов, в область низких концентраций 2-пирролидона, характеризуют влияние трехмерной сетки водородных связей воды. Была проведена оценка влияния 2-пирролидона на воду с помощью нескольких термодинамических критериев. Обнаружено, что соблюдается термодинамическая согласованность рассмотренных критериев и показано, что 2-пирролидон имеет гидрофобный характер взаимодействия с водой.
Работа выполнена при финансовой поддержки гранта РФФИ № 20-03-00037

PARTITIONING OF L-TRYPTOPHAN IN AQUEOUS BIPHASIC SYSTEMS CONTAINING DIALKYLIMIDAZOLIUM IONIC LIQUID WITH DIFFERENT ANIONS AND KOSMOTROPIC SALT

Korchak P.A., Safonova E.A.
Institute of Chemistry SPbU, St. Petersburg, Petergof, Russia
st034758@student.spbu.ru

Separation and purification of biomolecules (e.g. amino acids) are the crucial tasks in biotechnology [1]. Some ionic liquids (ILs) can serve as a safe alternative to organic solvents, many of which are toxic or flammable. Aqueous biphasic systems (ABSs) formed by IL, water and inorganic salt are of particular interest for bioextraction. An ability to form two liquid phases with the distribution of solute between these phases makes these systems applicable for the required partitioning of biomolecules. One of the important advantages of ILs is a possibility to modify their chemical structure in order to obtain the desired properties such as an extraction capacity. Among the modified ILs, the amino acid ILs (AAILs) attract much attention due to their low toxicity in comparison with conventional ILs [2]. However, extraction ability of ABSs with ILs or especially with AAILs is poorly studied.
The main aim of this work was to study the distribution of a solute between the liquid phases effect in ABS containing 1-alkyl-3-methylimidazolium ILs with halide and amino acid anions [$C_n$mim]X (where n - number of

carbon atoms in the alkyl chain of AAIL = 4, 6, 8; X = Cl – chloride, Br – bromide, [Leu] – L-Leucinate, [Val] – L-Valinate, [Lys] – L-Lysinate) and K_2HPO_4 and K_3PO_4 as inorganic salts. L-tryptophan was chosen as a model solute due to its high hydrophobicity.

As a result, new data on partition coefficients of L-tryptophan in the selected ABSs were obtained. The results showed that in ABSs with some AAILs, higher distribution coefficients are observed than in the systems with halide ILs. Moreover, a correlation was established between the partition and phase behavior (the results were obtained by us earlier [3]) of ABSs. It was found that, in general, partition coefficients of L-tryptophan are larger for ABSs with a wider heterogeneous region.

It should be concluded that ABSs with AAILs are promising for the extraction of small biomolecules. The results can be useful for understanding the driving force of phase separation and distribution of the solutes.

We thank the Russian Science Foundation, project # 20-13-00038, for financial support. Scientific research were performed at the Research park of St.Petersburg State University («Center for Chemical Analysis and Materials Research», «Center for Magnetic Resonance»)

1. Freire M. G. et al. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 4966-4995.
2. Egorova K. S. et al. *Toxicology Research*, 2015, **4**, 152-159.
3. Korchak P. A. et al. *Fluid Phase Equilibria*, 2020, **525**, 112789.

POLYMERIC IONIC LIQUIDS IN DILUTE AQUEOUS SOLUTION: MD SIMULATION OF POLY(DIMETHYL DIALLYL AMMONIUM) SALTS

Gotlib I.Yu, Victorov A.I.
Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia
i.gotlib@spbu.ru

Polymeric ionic liquids (PILs) containing amino acid anions is an important new class of PILs that attract an increasing attention. The effect of the anion chemistry on the conformational behavior of the PIL chain is one of the key issues.

In this work we report the results of molecular dynamics simulations for dilute aqueous solutions of poly(dimethyl diallyl ammonium) chloride (PDADMAC) and poly(dimethyl diallyl ammonium) lysinate (PDADMALys). Evolution of the polycation chain from a compact globule into an expanded coil is examined and discussed in terms of theoretical models. The effect of presence of ionic pairs on the free energy of the chain is estimated from the theory of dipolar chains [1, 2]. Conformational and diffusive characteristics of PDADMAC and PDADMALys are compared, revealing the effects of size and shape of the counterion.

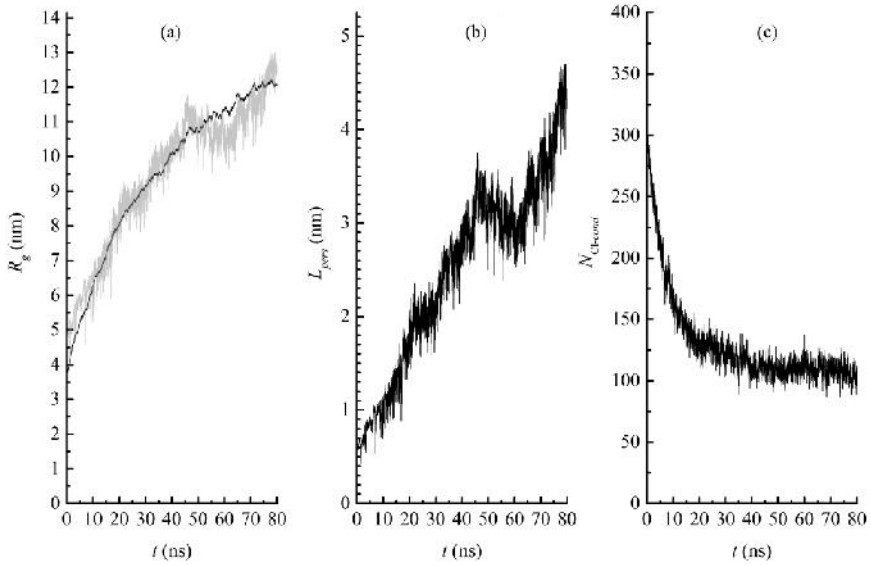


Figure 1. The gyration radius (a), the persistent length (b), and the number of Cl anions condensed on the chain (c) for a single poly(dimethyl diallyl ammonium) chain (400 monomers) in PDADMAC/water during its evolution from a globule to an expanded coil. Black, MD results; gray, the Benoit – Doty approximation for R_g using the persistent length from (b).

The authors thank Russian Science Foundation (grant #20-13-00038) for financial support.

1. Yu. D. Gordievskaya, Yu. A. Budkov, E. Yu. Kramarenko, Soft Matter, 2018, 14, 3232–3235.
2. Yu. Budkov, N. Kalikin, A. Kolesnikov, Chem. Commun., 2021, 57, 3983–3986.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В РАЗЛИЧНЫХ АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Кузьмиков М.С.[1,2], Дышин А.А.[1], Бондаренко Г.В.[3], Колкер А.М.[1], Киселев М.Г.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[3]*Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук, Черноголовка, Россия*
kms@isc-ras.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) выделяются среди всего многообразия наноматериалов в виду уникальных электронных, механических и оптических свойств. Материалы на основе УНТ имеют широкий спектр применения. Они могут применяться в качестве добавок к конструкционным материалам, в лаки, краски, смазочные материалы, аккумуляторов водорода, различных элементов радиоэлектроники, эффективных адсорбентов и т.д. Основная сложность при работе с УНТ и их практическом применении – высокая степень агломерации наночастиц. Эта особенность препятствует проявлению их уникальных свойств. Как один из вариантов решения данной проблемы рассматривается диспергирование УНТ в различных растворителях. Ранее было показано, что амидные растворители обладают хорошей диспергирующей способностью для образования устойчивых во времени суспензий однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ).

Целью работы было получение устойчивых во времени суспензий однослойных ОУНТ в различных амидных растворителях, а также определение, с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), их степени диспергирования и расчет диаметров углеродных нанотрубок преобладающих в суспензии.

Одностенные углеродные нанотрубки были помещены в осушенные амидные растворители и подвергнуты ультразвуковой обработке. Ультразвуковое воздействие способствует разрушению агрегатов нанотрубок, при этом молекулы растворителя проникают между нанотрубками и препятствуют их повторной агрегации. Для отделения агломерированных УНТ, суспензии были подвергнуты центрифугированию. Таким образом, были приготовлены суспензии ОУНТ в амидных растворителях: 2-пирролидон, N-метил-2-пирролидон и N,N-диметилацетамид. Для анализа влияния растворителя на степень диспергирования и расчета диаметров индивидуальных углеродных нанотрубок, преобладающих в суспензии, был проведен анализ КР-спектров полученных суспензий.

Показано, что применение амидных растворителей в качестве диспергирующих агентов позволяет достигать достаточно высоких значений степени диспергирования ОУНТ. В докладе анализируются особенности и эффективность диспергирования ОУНТ в указанных амидных растворителях

При выполнении работы было использовано оборудование центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp) и оборудование Института экспериментальной минералогии РАН.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00037-а).

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ N-МЕТИЛ-ПИРРОЛИДОН – ВОДА МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КОМПЬЮТЕРНОЙ ХИМИИ

Кузьмиков М.С.[1,2], Дышин А.А.[1], Ивлев Д.В.[1], Крестьянинов М.А.[1], Колкер А.М.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
kms@isc-ras.ru

Изучение свойств растворов биологически активных веществ, к которым относятся циклические амиды, экспериментальными и расчетными методами (колебательная спектроскопия, квантово-химические расчеты и молекулярно динамическое моделирование) позволяет получить востребованные характеристики о структуре смесей. Такие данные имеют большое значение, как для фундаментальных исследований, так и для различных отраслей промышленности. Исследования лактамов и их водных растворов с фундаментальной точки зрения, вызывают огромный интерес, благодаря присутствию в молекулярной структуре лактама амидной группы, которая из-за наличия пептидной связи позволяет моделировать фрагменты биомолекул. Прогресс в теоретической и экспериментальной химии, достигнутый в последние десятилетия, позволяет провести анализ влияния растворителя в сложных химических и биохимических процессах, а также разработать новые модели для интерпретации свойств жидких систем.

Исходя из этого, целью данной работы является изучение влияния состава на структуру водородно-связанных кластеров бинарной смеси N-метилпирролидон – вода при атмосферном давлении, температуре 25°С, в диапазоне концентраций от 0 до 1 м.д. воды экспериментальными и расчетными методами.
Данные ИК-спектроскопии с применением хемометрического анализа позволили проследить изменение структуры водородно-связанных кластеров в исследуемой системе. Для разработки модели и облегчения интерпретации полученных спектральных данных были использованы результаты квантово-химических расчетов структуры водородно-связанных кластеров исследуемых смесей. По данным ИК-спектроскопии наблюдается монотонное уменьшение числа водородных связей между молекулами N-метилпирролидона (>C=O) и воды (H–O–) с увеличением концентрации воды.
Интерпретации данных ИК-спектроскопии полностью соответствуют результатам, полученным с помощью метода молекулярной динамики. В докладе также обсуждаются особенности изменения количества водородных связей в смесях N-метил-пирролидона с водой в зависимости от концентрации.
При выполнении работы было использовано оборудование центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» (учредитель центра коллективного пользования – Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp).
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00037-а).

АГРЕГАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА ИНВЕРТИРОВАННЫХ И ХЛОРИНОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ В ВОДЕ И РАСТВОРАХ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ ТВИН 80

Моршнев Ф.К.[1,2], Лихонина А.Е.[2], Березин Д.Б.[1]
[1]*НИИ макрогетероциклов, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Объединенный физико-химический центр растворов, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
morshnevphilipp@gmail.com

Возрастающая полирезистентность патогенных микроорганизмов стало угрожать здоровью и жизни людей. Поэтому антимикробная фотодинамическая терапия (ФДТ) становится перспективным методом лечения многих заболеваний. Современное направление для ФДТ - поиск новых эффективных фотосенсибилизаторов (ФС). Целью нашей работы было синтезировать потенциальный ФС, 2-аза,21-карба-тетра-*мезо*-(*р*-сульфофенил)порфирин **2** [1] из гидрофобного инвертированного порфирина **1** по реакции сульфирования и сравнить их агрегационные характеристики с анионными ФС хлоринового типа, использующихся в клинической практике (Фотодитазин, Фоторан) [2, 3].
Эффективный ФС должен иметь следующие характеристики: Q-полоса с высоким коэффициентом экстинкции в красной области спектра, высокий квантовый выход генерируемого фотосенсибилизатором синглетного кислорода, который сильно зависит от баланса гидрофильных и липофильных свойств МГЦ, но, в первую очередь, ФС должен обладать низкой степенью агрегации в воде и растворах ПАВ.
По данным спектрофотометрического титрования сульфопроизводное инвертированного порфирина **2** в водных растворах и смесях EtOH – H_2O подвергается агрегации с содержанием воды более 61% ($m_{фс}$ = $7.3 \cdot 10^{-6}$ моль/кг). В аналогичных условиях хлориновые фотосенсибилизаторы начинают агрегировать при содержании воды в системе 43%. Таким образом, исследуемые ФС, использующиеся в клинической практике, более гидрофобны, чем сульфированное производное **2** инвертированного порфирина.
Методом динамического светорассеяния было показано, что соединение **2** остается в агрегированной форме как в водных, так и в этанольных растворах при концентрации ФС 10^{-4} моль/кг. Известно, что ассоциация ФС резко снижает эффективность ФДТ. Для решения этой проблемы использовалось биосовместимое неионогенное поверхностно-активное вещество Твин 80, были рассчитаны константы взаимодействия ФС-Твин 80, как для инвертированных порфириноидов, так и для хлориновых ФС.
Основные выводы исследования приводятся в докладе.
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00398.

1. A.P. Thomas, P.S. Babu, S.A. Nair, S. Ramakrishnan, D. Ramaiah, T.K. Chandrashekar, A. Srinivasan, M.R. Pillai. *J. Med. Chem.*, 2012, **55**, 5110-5120.
2. O.I. Koifman, T.A. Ageeva, I.P. Beletskaya, et al. *Macroheterocycles*, 2020, **13**, 311-467.
3. А.В. Кустов, Д.Б. Березин, А.И. Стрельников, Н.П. Лапочкина. *Противоопухолевая и антимикробная фотодинамическая терапия: механизмы, мишени, клинико-лабораторные исследования*. Москва: Ларго, 2020, 108 с.

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ХЛОРИНОВОГО ТИПА: ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СО СРЕДСТВАМИ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕСТ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПРЕПАРАТОВ

Моршнев Ф.К.[1,2], Кукушкина Н.В.[1], Печникова Н.Л.[1], Березин Д.Б.[1]
[1]НИИ макрогетероциклов, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
[2] Объединенный физико-химический центр растворов, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
morshnevphilipp@gmail.com

Полирезистентность патогенных микроорганизмов к действию фармпрепаратов представляет собой серьезную проблему. Фотодинамическая терапия (ФДТ), как хорошо известный и легко воспроизводимый метод устранения многих поверхностно расположенных опухолей и патогенов, таких как бактерии, грибы и вирусы, является хорошим альтернативным методом борьбы с инфекциями [1, 2]. Три нетоксичных компонента - фотосенсибилизатор (ФС), видимый свет и молекулярный кислород - взятые вместе, инициируют каскад фотохимических реакций, ведущих к образованию высокореактивных форм кислорода, включая синглетный кислород ($^1O_2$). ФДТ имеет несколько преимуществ, таких как простота, минимальные побочные эффекты, отсутствие резистентности, повторяемость и т. д.

Обычно макроциклы, которые можно рассматривать как подходящие ФС (порфирины и их аналоги) являются достаточно гидрофобными соединениями. Даже ФС с присоединенными заряженными группами все еще сохраняют тенденцию к агрегации в воде, особенно при терапевтических концентрациях [3, 4]. Включение молекул ФС в соответствующие наноносители, такие как мицеллы или липосомы, значительно увеличивает эффективность ФДТ в водных растворах за счет дезагрегации лекарств и увеличения квантового выхода синглетного кислорода. Более того, наноагрегаты солюбилизируют молекулы фотосенсибилизаторов и обеспечивают их эффективную доставку к нужным мишеням внутри живой ткани.

Здесь мы представляем обширное спектроскопическое исследование (спектры поглощения и флуоресценции, ^{1}H ЯМР, динамическое рассеяние света) взаимодействий между биосовместимым мицеллярным (Твин 80) поверхностно-активным веществом и молекулами ФС хлоринового типа. Приведены и обсуждены константы связывания и стехиометрия образования молекулярных комплексов. Рассчитанные константы тушения флуоресценции некоторых ФС в водных растворах ПАВ позволяют предположить расположение лекарственного средства внутри мицелл [3, 5]. Подробности приведены в докладе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00398.

1. M. Hamblin. *Current Opinion Microbiol*, 2016, **33**, 67-73.
2. О.И. Койфман, Т.А. Агеева, М.И. Базанов, Д.Б. Березин и др. *Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений.* Москва: Ленанд, 2019, 848 с.
3. D.B. Berezin, A.V. Kustov, M.A. Krestyaninov, O.V. Shukhto, D.V. Batov, N.V. Kukushkina. *J. Molec. Liquids*, 2019, **283**, 532-536.
4. A.V. Kustov, T.V. Kustova, D.V. Belykh, I.S. Khudyaeva, D.B. Berezin. *Dyes Pigments*, 2020, **173**, 107948.
5. A.V. Kustov, M.A. Krestyaninov, S.O. Kruchin, et al. *Mend. Commun.*, 2021, **31**, 65-67.

ПРЕДСКАЗАНИЕ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Стельмах Н.М.[1], Макаров Д.М.[2], Фадеева Ю.А.[2], Шмуклер Л.Э.[2]
[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
[2]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
les@isc-ras.ru

Ионные жидкости (ИЖ) – соли, которые находятся в расплавленном состоянии при температурах ниже 100°C, и обладают свойствами, сильно отличающимися от характеристик обычных молекулярных жидкостей. Ионные жидкости называют “Designer solvents”, потому что потенциальное число их возможных структур практически безгранично и лимитируется лишь доступностью подходящих органических молекул (катионов) и неорганических, органических и металлокомплексных анионов. Варьирование природы катионов и анионов в их составе, а также изменение длины алкильной цепи, ее

разветвление и функционализация позволяет синтезировать ИЖ с различными физико-химическими свойствами.
Несмотря на то, что синтетическая химия значительно ускорила эволюцию ионных жидкостей, экспериментаторы стремятся априори спрогнозировать, к чему может привести взаимодействие между выбранными основаниями и кислотами, то есть какими свойствами будет обладать синтезированная соль. Знание основных термических свойств PILs (температур деструкции, плавления, стеклования) предельно важно для оценки допустимого рабочего диапазона температур и выявления температурного интервала жидкого состояния.
Целью данного исследования является разработка модели, описывающей количественную связь структура-свойство (QSPR), для предсказания точек плавления различных классов ионных жидкостей. Предварительное прогнозирование способствует целенаправленному подбору оптимального состава новых материалов с заданными свойствами.
Все этапы QSRP-моделирования точек плавления ИЖ были выполнены на платформе для онлайн-химического моделирования OCHEM. В работе был использован набор данных по температурам плавления для 2390 ИЖ. Количественные модели были разработаны с использованием различных методов обучения и наборов дескрипторов, доступных в OCHEM. В этом исследовании мы представляем результаты для моделей, основанных на алгоритмах случайного леса (random forest), DeepChem, Transformer-CNNi, которые дали лучшие статистические характеристики. В работе была сгенерирована консенсусная модель, объединяющая несколько моделей. Среднее квадратичное отклонение температур плавления в рамках полученной консенсусной модели составило 35 ºC с коэффициентом корреляции 0.8. В работе так же обсуждается влияние природы катиона и аниона на точность предсказания.
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта №075-15-2021-579 от Правительства РФ.

INFLUENCE OF THE ALKYLIMIDAZOLIUM-BASED PROTIC IONIC LIQUIDS STRUCTURE ON THEIR PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES: COMPUTER MODELING AND EXPERIMENT

Stelmakh N.M.,[1] Fedorova I.V.,[2] Shmukler L.E.,[2] Fadeeva Yu.A.,[2] Safonova L.P.[2]
[1]*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*
[2]*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*
les@isc-ras.ru

Protic Ionic Liquids (PILs) are perspective compounds with a broad spectrum of possible applications owing to their unique properties. However, further development of these materials depends on the fundamental understanding of their structure-property relationships, which requires complex study covering results both of computational and experimental investigations. In the present paper, we have focused on a series of PILs with imidazolium and alkylimidazolium (1R3HIm, R = methyl, ethyl, propyl, and butyl) cations. Using the literature data and our experimental results on the melting, glass transition and decomposition temperatures as well as on the viscosity and electrical conductivity, we have analyzed the effects of the anion nature and the length of the alkyl radical in the cation structure on the PILs properties mentioned above. Density functional theory calculations in gas and solvent phase have resulted in the microscopic insights into the structure and cation-anion binding in these PILs. Noncovalent interactions in the PILs were unveiled through the quantum theory of atoms in molecules and the energy of these interactions was evaluated. A good agreement was achieved between some experimental data and computational results. The comparative analysis of the protic ILs (1R3HIm cation) and corresponding aprotic ILs (1R3MeIm cation) has been performed.
This research was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research (No. 19-03-00505 A).

PBI MEMBRANES DOPED WITH ALKYLIMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS

Shmukler L.E., Fadeeva Yu.A., Safonova L.P.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
les@isc-ras.ru

At present numerous investigations are aimed at development of proton conducting polymer membranes with high thermal stability and high conductivity at high temperatures in low humidity conditions. One of the basic approaches to producing such membranes is substitution of aqueous electrolytes with protic ionic liquids (PILs). For instance, alkylimidazolium PILs are widely used as such electrolytes. Polybenzimidazole (PBI) – an excellent candidate to be used in a high temperature environment due to its high chemical, thermal, and mechanical stability – was taken as a polymeric matrix of membranes. This work presents the results of the study of the thermal (temperatures of phase transitions and decompositions) and electrochemical (conductivity and

electrochemical stability) properties of PBI based membranes doped with alkylimidazolium ionic liquids, namely 1-methylidazolium triflate and 1-butylimidazolium triflate. The membranes with different molar ratios of the components (PIL/PBI) were prepared by the casting method from solutions in DMF. All the properties of the membranes as well as their appearance were analyzed as functions of the PIL/PBI ratio and the properties of the PILs used as dopants. Moreover the paper discusses the effect of the alkyl chain lengthening in cations and different structure of anions as well as the temperature effect on the membranes' conductivity and electrochemical stability.

This research was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research (No. 19-03-00505 A).

ALKYLAMMONIUM-BASED SALTS: IONIC LIQUIDS OR MOLECULAR COMPLEXES?

Shmukler L.E., Fedorova I.V., Fadeeva Yu.A., Safonova L.P.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
les@isc-ras.ru

In the last few years, the question of proton transfer in protic ionic liquids has been widely discussed in the literature. The interaction of the base and acid *via* the neutralization reaction does not always result in a complete transfer of the proton from the acid to the base and in PIL formation but can be more complicated:

B+HA	↔	[B…HA]	↔	$[BH^+ \ldots A^-]$	↔	$BH^+ + A^-$
Molecules		Molecular H-bonded complex		H-bonded ion pair		Dissociated ions

Our work is an attempt to understand how the degree of proton transfer can affect the resulting properties of the salts, expected to be protic ionic liquids. This paper considers the salts obtained *via* the neutralization reaction between triethylamine (TEA) with hydrochloric (Cl), nitric (N), phosphoric (H_3PO_4), acetic (Ac), propionic (PA), benzoic (BA), and salicylic (SA) acids; and diethylamine (DEA) with various sulfonic acids (sulfuric (H_2SO_4), methanesulfonic (MsO), trifluoromethanesulfonic (TfO), *para*-toluenesulfonic (PTSA), sulphamic (SAM), benzenesulfonic (BSu), nitrobenzenesulfonic (NBSu), sulfuric (H_2SO_4), *o*-sulfobenzoic (SBA), and 5-sulfosalicylic (SSA)). Various experimental (IR, NMR and impedance spectroscopy, DSC, TG, viscometry, densimetry) and computational (B3LYP-GD3 level of theory with the 6-31++G(d, p) basis set) methods were employed to study the products of interaction of amines with different acids. The paper discusses temperature dependencies of the properties of all the above compounds and correlations of their properties with each other. To evaluate the possibility of molecular complex formation in these PILs, we simulated proton transfer from the cation to the acid anion along the hydrogen bond within the ion pair by the scan technique of proton transfer coordinate along the potential energy surface.

Both the experimental and the calculation results show that all the systems with DEA and for most systems with TEA, the amine interaction with the acid results in the formation of a salt, in which the cation and anion are bound into an ion pair by Coulomb (dominant), H-bonding and dispersion interactions. It has been established that the thermodynamic stability of cation-anion ion pairs grows significantly when the amine affinity with the proton increases at a higher substitution degree in the amine. The thermal stability of PILs is shown to increase, in general, with an increase in the ΔpK_a (the difference between the pK_a values of the dissociation constant of the protonated base and acid in water) value and the anion and cation sizes. The relationship between the decomposition temperatures of TEA-based PILs and the calculated free energies of the ion pair formation has been obtained, namely: the greater the thermal stability is, the higher is this energy. The interaction of triethylamine with Ac and PA most probably results in the formation of hydrogen-bound molecular complexes, which agrees with experiments. Some controversy between the experimental and calculated data is observed for the TEA-BA mixture. The B3LYP-GD3 method also shows that the interaction between TEA and benzoic acid is more energetically favorable for the formation of a molecular complex, whereas the obtained experimental data are more characteristic of a protic ionic liquid. Although electrostatic interaction is the dominant type of interactions between the cation and the anion in these compounds, hydrogen bonding plays a significant role affecting the physicochemical properties of PILs. For example, the strong H-bonding interactions in the DEA – PTSA (or TfO) systems are responsible for the more "solid-like" character of their physical properties, whereas the formation of two distorted hydrogen bonds of medium strength in the DEA/MsO(HSO4) ion pairs produces PILs with more "liquid-like" properties.

This research was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research (No. 19-03-00505 A).

SOLUTE–SOLUTE INTERACTIONS AND CLUSTERING IN AQUEOUS SOLUTIONS OF UREA AND TETRAMETRHYLUREA

Kustov A.V., Ivanov E.V., Smirnova N.L., Batov D.V., Antonova O.A., Lebedeva E.Y.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences,
153045 Russia, Ivanovo, Akademicheskaya str., 1
e-mail: kustov@isuct.ru

Hydrophobic hydration and hydrophobic interaction play the major role in various important chemical phenomena such as formation of nanoscale micelles and bilayer membranes, protein folding, molecular recognition, *etc*. [1]. Here, we focus on the interaction in aqueous solutions of hydrophobic non-electrolyte tetramethylurea (TMU) and well-established hydrophilic non-electrolyte urea (U) in a wide temperature range. Our results indicate that the interaction between two TMU molecules in water is strongly thermochemically unfavorable and this effect decreases with the temperature, which is very similar to the interaction between well-established hydrophobes, *viz*. *N*-tetraalkylammonium bromides and amides [1, 2]. The total TMU–TMU interaction that is monitored by the free energy is strongly attractive due to the favorable entropic term. The calculation of the second virial coefficients and corresponding attractive terms clearly indicates the existence of strong hydrophobic interaction between two TMU molecules which strongly enhances in hot water. The interaction between two U molecules is thermochemically attractive for a physiological temperature range but seems to be repulsive at elevated temperatures. The analysis of the second virial coefficient and its temperature changes in aqueous solutions of U leads to a conclusion that urea molecules are prone to association at low temperatures. However, this effect seems to be much weakened in hot water. The solvent-induced forces occurring between TMU molecules in water lead to the formation of large TMU clusters at finite concentrations (see in Fig. 1). Our dynamic light scattering (DLS) studies indicate that the size of these entities increases with the solute concentration. This effect is so strongly pronounced suggesting that these hydrophobic clusters contains both TMU and water molecules.

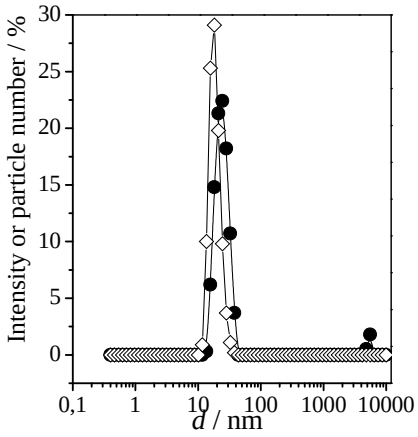


Fig. 1. DLS of aqueous TMU solutions at X = 0.01 m. f. and 298 K. The open and filled symbols represent the particle number and intensity distribution, respectively.

1. A.V Kustov, V.P. Korolev. *Thermochim. Acta*, 2005, **437**, 190–195.
2. A.V. Kustov, *Ibid.*, 2013, **566**, 19–23.

ПРОСТОЙ МЕТОД ОПТИМИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ ПОЛЯ СИЛ ДЛЯ МД МОДЕЛИРОВАНИЯ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ

Ничипоренко В.А.[1,2], Кадцын Е.Д.[1,2], Медведев Н.Н.[1,2]
[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
[2]Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия
vladislavnichiporenko@gmail.com

Молекулярно-динамическое (МД) моделирования в настоящее время становится важным инструментом исследования структуры растворов. Общей проблемой такого моделирования остается описание межчастичного взаимодействия для разных концентраций. Стандартные поля сил, такие как OPLS, ориентированы на моделирование чистых веществ, однако их точности оказывается недостаточно для растворов для количественного воспроизведения концентрационной зависимости некоторых свойств, например, парциального мольного объема.

Стандартным методом параметризация полей сил для данной системы, является привлечение методов квантовой химии и подгонка параметров под экспериментальные данные. Однако в случае растворов, особенно если нужен большой набор концентраций с малым шагом, такие подходы оказывается затратными. Поскольку силовые поля OPLS в целом не плохо воспроизводят исследуемые зависимости, в частности, минимумы на парциальных мольных объемах спиртов, качественно напоминают экспериментальные, то для улучшения МД моделей можно ограничиться небольшими поправками к исходным параметрам полей сил.

В данной работе мы предлагаем линейное масштабирование зарядов, приписанных к растворенным молекулам. Линейная зависимость отражает то факт, что полярности среды (диэлектрическая

проницаемость) водно-спиртовых растворов меняется практически линейно с концентрацией на всем исследуемом интервале (до 40%). Показано, что такой подход позволяет значительно улучшить описание концентрационных зависимостей для всех рассмотренных объемных свойств изучаемых систем. Для ряда спиртов (метанол, этанол, 1-пропанол, 2-пропанол) получены МД модели водных растворов с шагом 1% мольной доли спирта от 1% до 40%. Для расчета использован Gromacs . Рассчитаны объемные свойства, такие как мольный объём, избыточный мольный объём, кажущийся и парциальный мольный объём спирта. Показано отличие результатов полученных на усовершенствованных моделях и моделях с использованием стандартного OPLS.

TEMPERATURE-DEPENDENT VOLUME-RELATED PROPERTIES OF THE TETRAMETHYLENEDIETHYLENETETRAMINE (*TEOTROPINE* DRUG) AS A SOLUTE IN ORDINARY AND DEUTERATED WATER

Ivanov E.V.,[a] Lebedeva E.V.,[a] Baranov V.V,[b] Kravchenko A.N.,[b] Ivanova N.G. [c]
[a]*Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, 1 Akademicheskaya Str., 153045 Ivanovo, Russia*
[b]*Zelinsky Institute of Organic Chemistry of RAS, 47 Leninsky Ave., 119991 Moscow, Russia*
[c]*Ivanovo's State Power Engineering University, 34 Rabfakovskaya Str., 153003 Ivanovo, Russia*
E-mail: evi@isc-ras.ru

Of the most known macrocyclic aminals (compounds having a *cage-like* molecule structure, see Fig. 1) are tetramethylenediethylenetetramine (1,3,6,8-tetraazatricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecane), being a *teotropine* drug, and hexamethylenetetramine (1,3,5,7-tetraazatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane), better known as a pharmaceutical *urotropine*. In the solution physicochemistry, these compounds are of special interest due to, on the one hand, a quite large solubility in water, and, on the other hand, a joint presence of hydrophilic and hydrophobic moieties in their molecules which have great influence on the surrounding aqueous structure [1,2]. The additional irreplaceable information on structural effects induced by hydration in aqueous solutions of *teotropine* and *urotropin*e can be obtained using a combination of the precision densimetry and H/D solvent isotope substitution.

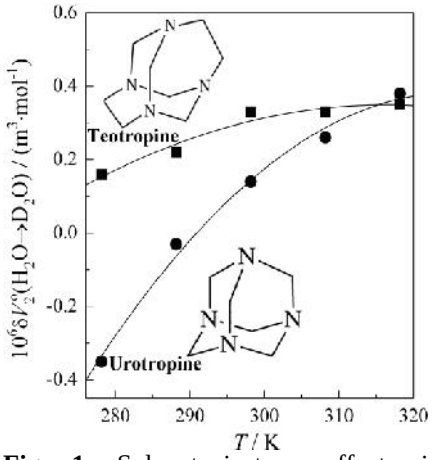


Fig. 1. Solvent isotope effects in standard molar volume of *teotropine* (■) and *urotropine* (●) in water as a function of temperature.

Figure 1 illustrates that, similar to the case of *urotropine*, the solvent H_2O-by-D_2O isotope substitution has an insignificant influence on the standard molar volume V_2^o for *teotropine* in water. The corresponding volume-isotope effect (IE) is positive by sign and increasing with temperature. Such an unusual situation does not in compliance with the customary behaviour of a hydrophobic solute. It may be caused by a configuration factor, *i.e.* by the different ability of *teotropine* molecules to be built into the initial structural matrix of each of water isotopologues. The structure of D_2O is best suited for incorporating a more bulking *teotropine* molecule into it, and vice versa, if we deal with the standard solution of urotropine in heavy water, at least, up to temperatures close to T = 290 K [1,2]. In turn, the isotope difference in V_2^o between aqueous aminals compared are disappeared nearby T = 318 K (Fig. 1). It is obvious also that the "hydration complex" formed by *teotropine* is thermally more stable than in the case of solute *urotropine* [1].

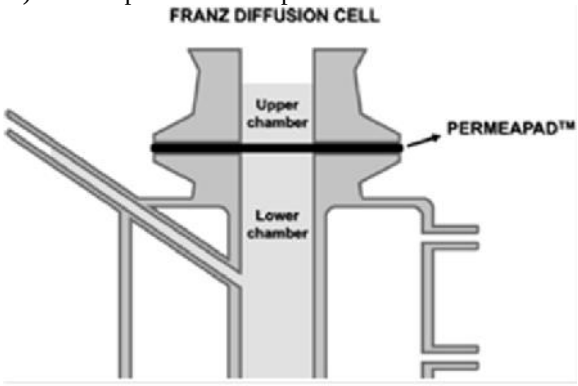
1. E.V. Ivanov. *J. Mol. Liq.*, 2018, **272**, 218–225.
2. E.V. Ivanov, D.V. Batov, E.Yu. Lebedeva, V.V. Baranov, *J. Mol. Liq.*, 2021, **326**, 115274(8).

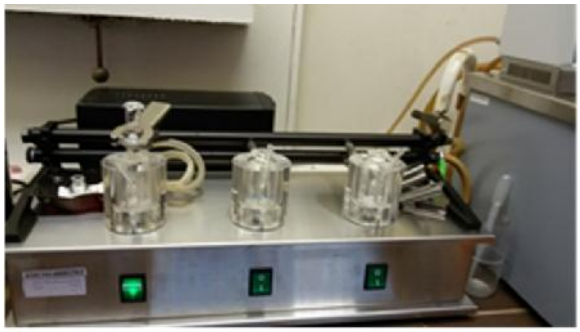
QUANTITATIVE STRUCTURE–PERMEABILITY RELATIONSHIPS FOR A SET OF DRUGS AND DRUG-LIKE COMPOUNDS OF DIVERSE STRUCTURE

Simonova O.R., Volkova T.V.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry RAS, 153045 Ivanovo, Russia.
vtv@isc-ras.ru

Solubility, lipophilicity and permeability are crucial issues determining the bioavailability of drugs. In particular, *in vitro* permeability assay is extremely important for drug discovery and development. In recent years, there has been an increasing demand in reliable methods for the screening of drug permeability and several models have been introduced and investigated. In general, in the course of permeability assay the transition kinetics (flux) of

drug molecules from a solution in a donor compartment through the respective barrier into an acceptor compartment is determined. The flux of drug molecules is measured by collecting the samples from the acceptor compartment over time. In the present study, the Permeapad™ barrier - an innovative membrane was applied as a tool for screening of drugs and drug-like compounds passive permeability. The mechanically flexible and resistant Permeapad™ barrier is composed of a support layer and a thin dry layer of lipid (phosphatidylcholine S-100). Permeapad™ was adapted to the Franz diffusion cell.





Permeability coefficients of a series of model drugs and biologically active compounds of widely different classes and properties (including NSAIDs, anti-arrhythmic, anti-tuberculosis, anti-fungal, anti-arthritic dugs and potential anti-Alzheimer and nootropic biologically active compounds) were measured. A search for the correlations between the permeability coefficients and distribution coefficients in 1-octanol/buffer systems and physicochemical descriptors (polarizability, and the donor/acceptor molecular ability to create hydrogen bonds) was performed. The appropriate correlation equations were derived and the predictive force of the models was assessed. The impact of the solubility on the diffusion fluxes of the investigated compounds through the Permeapad barrier was revealed. The results obtained in the present study would be useful when fast bioavailability screening of newly synthesized substances is required.

This work was supported by the National Program (№ 0092-2014-0005).

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОВМЕСТНЫМ ДЕЙСТВИЕМ ВЫСАЛИВАТЕЛЯ И ЭКСТРАГЕНТА

Хрыкина А.В., Атнагулова Д.Р., Черкасов Д.Г.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Саратов, Россия
dgcherkasov@mail.ru

Актуальность темы исследования определяется тем, что масляная кислота, ее соли и эфиры широко используются в органическом синтезе, для получения фармацевтической продукции, душистых веществ, в экстракционных процессах, животноводстве. Основные количества масляной кислоты в промышленности получают окислением масляного альдегида и бутилового спирта и немного – в результате маслянокислого брожения. Биохимическому методу получения масляной кислоты (ее называют «биомасляной») уделяется все большее внимание из-за его экологичности и практически неограниченной сырьевой базе. Потребители предпочитают биомасляную кислоту, несмотря на ее более высокую стоимость. Этот метод получения пока остается малорентабельным и неконкурентоспособным из-за низких концентраций масляной кислоты (до 8 мас.%) в ферментационных растворах. Концентрирование и выделение кислоты традиционными методами, например, дистилляцией, не является эффективным. Цель работы: разработка эффективного способа извлечения масляной кислоты из водных растворов путем совместного действия высаливателя и экстрагента при исследовании модельных систем.

На основе изучения визуально-политермическим методом фазовых состояний, построения и анализа фазовых диаграмм тройной системы сульфат аммония – вода – масляная кислота в интервале 10-60°С была доказана эффективность сульфата аммония в качестве высаливателя масляной кислоты. Выход целевого продукта близок к 90% при 20-40°С. После отделения органической фазы, богатой масляной кислотой (более 92 мас.%), остаются растворы (водная фаза), содержащие масляную кислоту (~1.6 мас.%) и растворенный (до 40 мас.%) сульфат аммония. Одновременное извлечение этих веществ из раствора на второй стадии проводили введением в водную фазу изопропилового спирта, который выполнял роль одновременно экстрагента масляной кислоты и антирастворителя для сульфата аммония.

Были изучены фазовые состояний в четырехкомпонентных смесях, построены и проанализированы фазовые диаграммы разреза тетраэдра состава четверной системы сульфат аммония – вода – изопропиловый спирт – масляная кислота в интервале 10-60°С, содержащие 2 мас.% масляной кислоты. Установлено, что сульфат аммония эффективно высаливает изопропиловый спирт, его коэффициент распределения между жидкими фазами монотектики составил более 800 (25°С). Масляная кислота обладает небольшой гидрофильностью и преимущественно концентрируется в спиртовую фазу, откуда ее можно извлечь.

Для оценки эффективности экстрактивной кристаллизации сульфата аммония под действием изопропилового спирта в изучаемом разрезе четверной системы проведен расчет массы твердой фазы сульфата аммония с использованием правила центра тяжести треугольника для ненасыщенного раствора с концентрацией соли 40.00 мас.%. Установлено, что при любой температуре увеличение концентрации спирта, вводимого в водно-солевые растворы, приводит к возрастанию выхода кристаллов соли. Найдено, что наилучший выход (95-97%) кристаллов соли наблюдается при введении 70 мас.% спирта при 25-30°С. Их можно использовать повторно на первой стадии высаливания масляной кислоты.

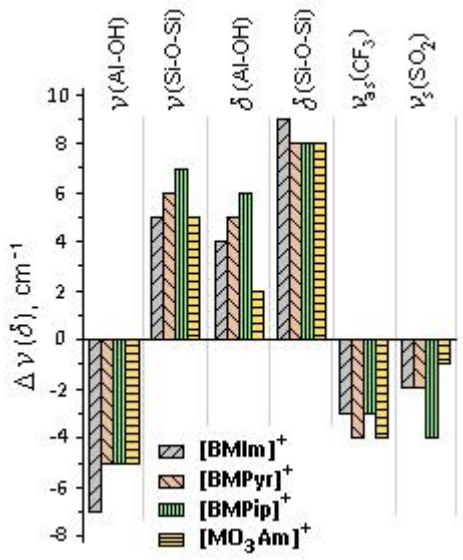
КОНФОРМАЦИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИОНА $[N(SO_2CF_3)_2]^-$, КОМБИНИРОВАННОГО С РАЗЛИЧНЫМИ КАТИОНАМИ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НАНОТРУБКАМИ ГАЛЛУАЗИТА

Раменская Л.М., Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
lmr@isc-ras.ru

В настоящее время ионные жидкости (IL), загущенные природными глинистыми минералами (ионогели), представляют большой практический интерес в качестве квазитвердых электролитов в производстве различных электрохимических устройств. Известно, что в результате ограничения в нанопорах и взаимодействия с поверхностью стенки, структура и свойств IL могут значительно изменяться.

В данной работе с целью изучения взаимодействий и структурных изменений ионных жидкостей, иммобилизованных алюмосиликатными глинами, методом FTIR спектроскопии исследовали IL, загущенные галлуазитом (Hal). Использовали: IL с анионом бис(трифторметилсульфонил)имид $[N(SO_2CF_3)_2]^-$ и катионами 1-бутил-3-метилимидазолия ($[BMIm]^+$), 1-бутил-3-метилипирролидиния ($[BMPyr]^+$), 1-бутил-3-метилипиперидиния ($[BMPip]^+$) и 1-метил-3-октиламмония ($[MO_3Am]^+$); галлуазит ($Al_2Si_2O_5(OH)_4\times2H_2O$) – многослойные нанотрубки (свитки) с положительно заряженной внутренней поверхностью из тетраэдров SiO_2 и отрицательно заряженной внешней поверхностью из октаэдров AlO_6, длина частиц ~ 1 мкм, диаметр трубчатой полости до 0.05 мкм и базальное расстояие7.8 нм. Ионогели готовили в избытке IL (2:1), остаточное содержание IL составило (54-58 масс.%). Спектры отражения полученных ионогелей и исходных компонентов регистрировали в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$ на ИК Фурье спектрофотометре VERTEX 80v.

Анализировали области спектра, где отмечены сдвиги характеристических частот IL и Hal в ионогеле от соответствующих частот в исходных компонентах. На гистограмме приведены величины основных сдвигов $\Delta\nu(\delta)=\nu(\delta)$ (исходные IL, Hal) – $\nu(\delta)$ (ионогель), $\nu(\delta)$ – валентные (деформационные) колебания атомов характеристических связей. Установлено, что молекулы IL замещают молекулы H_2O в галлуазите. При этом катион взаимодействует с отрицательно заряженной внешней силоксановой (–Si–O–Si–) поверхностью нанотрубок за счет электростатических и водородных связей (CH···OSi), анион – с положительно заряженной внутренней алюминольной (–Al–OH) поверхностью за счет электростатических и водородных связей (CF, SO···HO–Al). В этом случае соотношение цис-/транс- изомеров аниона $[N(SO_2CF_3)_2]^-$ изменяется в пользу транс конформера в зависимости от типа и размера катиона в следующем порядке: $[BMIm]^+$ > $[BMPyr]^+$ ~ $[BMPip]^+$ >> $[MO_3Am]^+$.

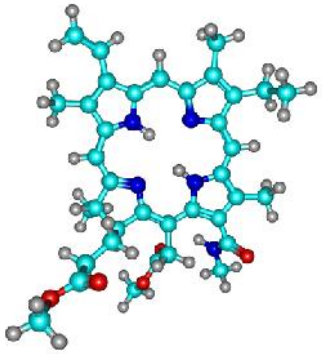


Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-29-12012 мк

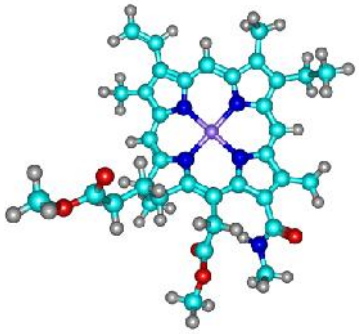
ВЛИЯНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА Е6 НА СВОЙСТВА МЕЗОМОРФНОЙ СМЕСИ АЛКИЛОКСИЦИАНОБИФЕНИЛОВ

Новиков И.В.[1], Александрийский В.В.[1], Бурмистров. В.А.[1], Белых Д.В.[2], Койфман О.И. [1]
[1] НИИМакрогетероциклических соединений,
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
[2] Институт химии КомиНЦ УрО РАН, Республика Коми, Сыктывкар, Россия
nmr@isuct.ru

Среди многочисленных современных материалов, таких как хроматографические стационарные фазы, разделительные мембраны, хемосенсоры, среды для проведения энантиоселективных химических реакций и др. особое место занимают жидкокристаллические материалы, обладающие дальним ориентационным порядком и текучестью. Особое внимание привлекают спиральные ЖК фазы вследствие их заметной хиральной селективности по отношению к биологически активным энантиомерам. Различные аспекты хиральности в жидких кристаллах (ЖК) представляют значительный интерес в научной и технической областях [1]. Наиболее заметным техническим применением спиральных фаз, состоящих из хиральных молекул или индуцированных хиральными допантами в нехиральных ЖК, являются электрооптические устройства отображения информации [2].
В работе синтезированы и исследованы в качестве спиральных индукторов хиральных мезофаз 13(N)-метиламид-15,17-диметиловый эфир хлорина L6 (I) и его никелевый комплекс (II).



(I)



(II)

Исследованы мезоморфные, оптические, диэлектрические и ориентационные свойства бинарной нематической смеси алкилоксицианобифенилов (СВ2) допированной соединениями I и II. Методом поляризационной микроскопии измерены температуры просветления смесей. Проведена оценка дестабилизации мезофазы при введении допанта. Измерен шаг спирали индуцированной хиральной нематики в смесях. Изучено влияние хирального допанта на анизотропные характеристики мезофазы. Установлено, что использование металлокомплексов макрогетероциклов приводит к значительному увеличению их индукционной эффективности по сравнению с макроциклическими лигандами.
Работа поддержана Минобрнауки России (№075-15-2020-782)

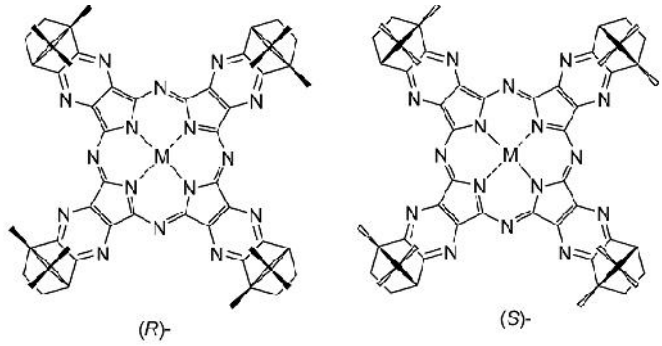
1. H.-S.Kitzerow , C. Bahr *Chirality in Liquid Crystals*//N.Y. ets.:. Springer, 2001.
2. S.M. Kelly, M.O'Neill *In Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* 2000

МЕЗОМОРФНЫЕ И АНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ НИКЕЛЕВОГО КОМПЛЕКСА ТЕТРАКАМФОРПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА

Новиков И.В., Александрийский В.В., Бурмистров.В.А., Батракова А.А. Койфман О.И.
Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия
nmr@isuct.ru

В последнее десятилетие макрогетероциклы представляют исключительно интересные объекты для создания супрамолекулярных образований разнообразной структуры, проявляющих уникальные фотофизические свойства. Также они представляют собой интересные объекты для создания новых материалов на основе металлопорфиринов для фото и электронных проводников, нелинейной оптики, катализа, сенсорных систем, мембранной технологии, медицины и др. Особый интерес представляет применение макрогетероциклов в жидкокристаллических системах в качестве дихроичных красителей и

индукторов спиральных фаз, а также компонентов электрооптических устройств и хроматографических стационарных фаз с высокой структурной и хиральной селективностью.



Камфорозамещенные порфиразины и порфирины с оптически активными заместителями могут быть использованы в качестве хиральных допантов [1]. Ранее было показано, что наиболее эффективная индукция спиральной мезофазы наблюдается при сочетании двух механизмов передачи хиральности - аксиальной координации и включения нематического жидкого кристалла [2].

В представляемой работе исследованы мезоморфные, диэлектрические и оптические свойства жидкокристаллических (ЖК) растворов на основе смесей алкоксицианобифенилов (СВ2) допированных оптически активным никелевым комплексом тетракамфорпиразинопорфиразина (R-)NiPz(camph)$_4$ и его рацематом (±)NiPz(camph)$_4$.

Добавление оптически активного макроцикла приводит к индуцированию хиральной нематики и заметному снижению диэлектрической анизотропии по сравнению с исходной ЖК смесью и растворами рацемической смеси тетракамфорпиразинопорфиразина. На основании данных по дихроичному отношению оптической плотности систем рассчитаны параметры ориентационной упорядоченности.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0008.

1. H. Lu, N.Kobayashi. *Chem Rev*., 2016, **116**, 6184–6261.
2. V.A. Burmistrov, I.V. Novikov, V.V. Aleksandriiskii. et all, *Liquid Crystals*, 2021, **48**,794-805.

РАДИОЯРКОСТНЫЕ КОНТРАСТЫ ВОДНО-ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ И ВОДНО-НЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ В ММ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Ефимов А.Ю.*, Лященко А.К.
Институт общей и неорганической химии им Н.С Курнакова РАН, Москва
119991, Москва, Ленинский проспект 31,
**e-mail: aleksey301291@mail.ru*

Радиояркостные характеристики водных растворов электролитов ($MnCl_2$, $MgCl_2$, $AlCl_3$, KCl и др.) и неэлектролитов ($HCONH_2$, CH_3CONH_2, $CH_3CON(CH_3)_2$ и $(CH_3)_2NC(O)H$)) в миллиметровой области спектра изучены с помощью высокочувствительного радиометра на частоте 61.2 ГГц в лабораторных условиях. Измеренные параметры радиояркости сопоставлены с величинами, полученными из расчетов по конкретной модели диэлектрического спектра. Комплексная диэлектрическая проницаемость $\pounds^*(\neg)$ в формуле Френеля связана с коэффициентом отражения $R(\neg)$ (оптические свойства растворов), измеряемым в радиометрии. Диэлектрические потери в случае растворов неэлектролитов определяются только дипольной релаксацией молекул, в отличии от растворов электролитов, где необходимо учитывать спектральные вклады как дипольных, так и ионных потерь. Пренебрежение ионным вкладом в диэлектрическое поглощение, даже в случае небольших концентраций соли, приводит к принципиальному изменению результатов расчета.

На примере рассмотренных растворов электролитов и неэлектролитов показано хорошее согласие экспериментальных и расчетных радиояркостных параметров в начальной области концентраций, где преобладают гидратационные изменения воды в растворах солей. Для растворов электролитов с разной гидратацией ионов (Mn^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} в отличии от K^+), радиояркостные контрасты отличаются даже по знаку изменений (см. рис. 1). В отличии от растворов электролитов, для водно-неэлектролитных систем характерны только однознаковые изменения радиояркостных параметров при переходе от воды к раствору (см. рис 2). Разнознаковые контрасты для электролитных систем могут быть связаны с наличием ионной составляющей потерь.

Сигналы радиометра в мм области спектра оказываются информативными для определения изменений гидратации и динамики ионов. Такая информация может быть полезной в технологической практике и для описания биологических объектов, где радиояркостные контрасты и связанные с ними изменения энергии могут возрастать.

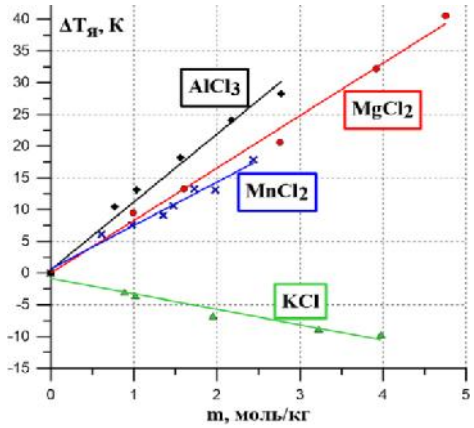


Рис.1 Разность радиояркостных температур ΔTя = Tя(раствора) – Tя(воды) для водно-электролитных систем

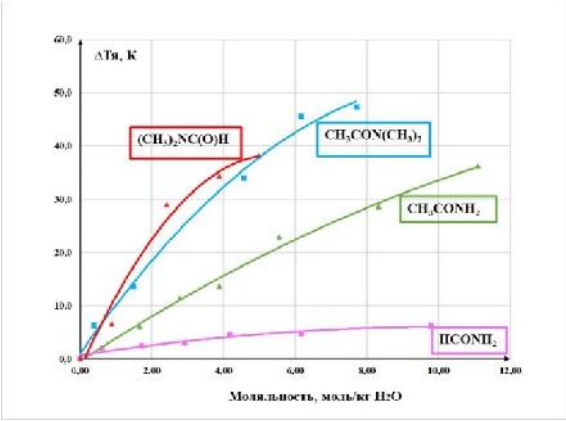


Рис.2 Разность радиояркостных температур ΔTя = Tя(раствора) – Tя(воды) для водно-неэлектролитных систем

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при поддержке РФФИ № 19-03-00033.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РУТИНА С ГИДРОКСИПРОПИЛ- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ В РАСТВОРИТЕЛЯХ H_2O-EtOH

Алистер Д.А.[1], Кушнир Р.А.[1], Куранова Н.Н.[1], Фам Тхи Лан[2], Усачева Т.Р. [1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт тропических технологий, ВАНТ, Ханой, Вьетнам*
oxt@isuct.ru

Практический интерес к исследованиям природных флавоноидов обусловлен уникальным широким спектром их свойств, часть которых уже используется, в основном, в медицинских целях. Однако большинство биофлавоноидов имеет низкую растворимость в воде, поэтому чтобы улучшить их биодоступность и обеспечить максимальную эффективность их действия, растворимость этих молекул должна быть увеличена. Увеличение растворимости гидрофобных биомолекул за счет образования комплексов включения с циклодекстринами в неводных средах может быть одним из путей решения этой задачи.

С этой целью в данной работе методом изотермической калориметрии титрования изучено влияние водно-этанольных растворителей с переменным содержанием воды на термодинамические параметры реакции образования комплекса включения гидроксипропил-β-циклодекстрина (HP-β-CD) с рутином (RU). RU является представителем класса биофлавоноидов, объединяет в своей структуре молекулы кверцетина и дисахарид рутинозы и обладает высокой антиоксидантной способностью.

Термодинамические параметры реакции образования [RU HP-β-CD] были определены из результатов калориметрических титрований. Калориметрические эксперименты были выполнены на калориметре TAM III (TA Instruments, США) с модулем титрования, снабженным реакционной ячейкой объемом 20 мл и предназначенным исследования взаимодействий в жидких средах. Рост содержания этанола в растворителе приводит к незначительному уменьшению устойчивости молекулярного комплекса [RU HP-β-CD]. Значения lg*K* [RU HP-β-CD], рассчитанные из термохимических данных, согласуются с полученными ранее по методу растворимости [1].

Проведен анализ влияния водно-этанольных растворителей на термодинамические параметры комплексообразования флавоноидов с HP-β-CD. Ранее было установлено, что добавки этанола к воде незначительно снижают устойчивость комплекса кверцетина QCT с HP-β-CD [2]. В отличие от комплексообразования RU и QCT с HP-β-CD, рост концентрации EtOH приводит к увеличению устойчивости молекулярного комплекса куркумина (CURC) с HP-β-CD [3], что, вероятно, обусловлено структурными особенностями комплекса [CURC HP-β-CD].

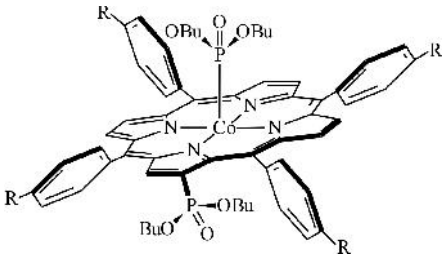
1. L. Pham Thi, T.R. Usacheva, I.A. Kuz'mina et al., *J. Mol. Liq.*, 2020, **318**, 114308.
2. T.R. Usacheva, D.N. Kabirov, D.A. Beregova, et al., *J. Therm. Anal. Cal.*,2019, **138**, 417–424.
3. D. Kabirov, T. Silvestri, M. Nicolli, et al., *J. Therm. Anal. Cal.*, 2020, https://doi.org/10.1007/s10973-020-10381-y

Исследование проведено в Институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ) при поддержке гранта ИГХТУ 16-ISUCT-21.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА Н-БУТОКСИФОСФОРИЛПОРФИРИНАТОВ КОБАЛЬТА В РЕАКЦИИ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ СУБСТРАТАМИ

Зайцева С.В.[1], Зданович С.А.[1], Камышан А.А.[2], Киселёв А.Н.[1], Сырбу С.А.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
svz@isc-ras.ru

Порфирины и их аналоги, благодаря многообразию структурных форм и свойств, нашли многочисленное применение в различных областях техники и медицины. Однако остается актуальным поиск систем и условий, в которых эти макроциклические соединения проявляли бы наибольшую активность. Для решения этой задачи необходимы систематические исследования реакционной способности порфиринатов металлов в процессах с различными субстратами, определение факторов, влияющих на координационную способность, и оценка устойчивости их молекулярных комплексов.



R = H, OCH_3

В работе исследована реакция н-бутоксифосфорилпорфиринатов кобальта с биологически активными субстратами (имидазол и его производные (Im, 1-MeIm, 2-MeIm), пиразин (Prz), 4,4’-бипиридин (BiPy) и бензимидазол (BzIm)). Образование самоорганизующихся систем на основе порфиринатов кобальта проходит быстро, в одну стадию и сопровождается четким спектральным откликом, различающимся в зависимости от природы субстрата. Продукты реакции идентифицированы методами UV-Vis- ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Получены параметры равновесного процесса. Оценена устойчивость молекулярных комплексов, которая растет в ряду оснований: 1-MeIm > Im > BzIm > BiPy > Prz > 2-MeIm.

Показано влияние аксиально ориентированного фосфита и периферического замещения порфиринового лиганда на субстратную специфичность исследуемых макроциклических комплексов кобальта по отношению к азотсодержащим основаниям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-3863.2021.1.3).

ВЛИЯНИЕ ТАУРОХОЛАТА НАТРИЯ НА ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫЕ СВОЙСТВА ЛЕФЛУНОМИДА

Агафонов М.А.[1], Кислинская Е.Е.[1,2], Терехова И.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
ama@isc-ras.ru

В настоящее время важным этапом исследования новых лекарственных соединений *in vitro* является их тестирование в биорелевантных средах (SIF, FaSSGF, FaSSIF, FeSSIF и др.), моделирующих состав и физико-химические свойства физиологических жидкостей организма человека. Обязательным компонентом сред, имитирующих желудочный и кишечный сок, является натриевая соль таурохолевой кислоты – таурохолат натрия (NaTCl). Являясь поверхностно-активным веществом, NaTCl представляет наибольший исследовательский интерес, поскольку он влияет на физико-химические свойства лекарств и играет определяющую роль в процессах их усвоения.

На сегодняшний день имеется большой кластер потенциально эффективных, но плохо растворимых в воде лекарств. Одним из них является противоревматический препарат лефлуномид (LEF),

терапевтическая активность которого достигается большими дозировками, что, в свою очередь, увеличивает токсичность лекарства. При разработке способов повышения растворимости LEF важно понимание поведения этого лекарственного соединения в физиологических средах организма. Поэтому, исследование взаимодействий лефлуномида с компонентами биорелевантных сред имеет научную и практическую значимость. Целью данной работы было изучение взаимодействий лефлуномида с таурохолатом натрия и выявление влияния NaTCl на фармакологически значимые свойства LEF.

Взаимодействия лефлуномида с таурохолатом натрия были охарактеризованы с привлечением ^{1}H ЯМР и УФ-спектроскопии. На основе анализа полученных экспериментальных данных доказано включение LEF в мицеллы, образуемые NaTCl в водном растворе.

Растворимость LEF в присутствии NaTCl в буферных растворах с физиологическим значением pH была определена методом изотермического насыщения при 25 ^{o}C. Полученные фазовые диаграммы растворимости проанализированы на основе подхода Хигучи и Коннорса. Обнаружено, что при концентрациях NaTCl ниже критической концентрации мицеллообразования растворимость LEF не меняется. Напротив, растворимость LEF заметно возрастает в присутствии более высоких концентраций NaTCl, что подтверждает включение липофильного LEF в гидрофобную область мицелл. Значительных различий в поведении LEF в кислой (pH 1.6) и слабощелочной среде (pH 6.8) не выявлено.

Мембранная проницаемость LEF была исследована на диффузионной ячейке Франца. Зависимость коэффициентов проницаемости LEF через модельную целлюлозную мембрану от концентрации NaTCl свидетельствует о том, что взаимодействие лекарства с мицеллами NaTCl ограничивает трансмембранный перенос LEF.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта №18-43-370025.

УЛУЧШЕНИЕ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ СВОЙСТВ МЕТОТРЕКСАТА ПОСРЕДСТВОМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С НАТИВНЫМ И ПОЛИМЕРНЫМ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

Агафонов М.А.[1], Елисеев С.С.[1,2], Гарибян А.А.[1,3], Терехова И.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия*
[3]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
ivt@isc-ras.ru

На сегодняшний день разработка новых лекарственных соединений уступает по популярности более рациональной задаче по улучшению эффективности уже известных препаратов, которые из-за плохой растворимости в воде и/или низкой трансмембранной проницаемости не могут в полной мере проявить свой терапевтический потенциал. Примером таких препаратов является метотрексат (МТХ), имеющий невысокую биодоступность и широко использующийся в лечении аутоиммунных и онкологических заболеваний. В силу указанных особенностей, требуются большие дозировки МТХ, приводящие к токсичности и проявлению нежелательных побочных эффектов.

Для улучшения физико-химических свойств лекарственных соединений используются различные подходы, большая часть из которых основана на солюбилизации и связывании молекул лекарственного соединения с водорастворимыми носителями. Одними и таких носителей являются циклодекстрины (ЦД), которые успешно применяются в фармацевтике как солюбилизирующие агенты. В настоящее время все более популярными становятся модифицированные и полимерные формы циклодекстринов.

Целью данной работы было изучение влияния полимерного β-циклодекстрина на растворимость и мембранную проницаемость метотрексата в сравнении с нативным β-циклодекстрином. Растворимость МТХ в присутствии переменного количества циклодекстринов была определена методом изотермического насыщения при 25 ^{o}C в буферных растворах с физиологическим значением pH (1.6 и 6.8). Мембранную проницаемость изучали с помощью диффузионной ячейки Франца в буферном растворе (pH=7.4) при 37 ^{o}C. В качестве модельной мембраны использовали искусственную целлюлозную мембрану MWCO (12 кД). Межмолекулярные взаимодействия МТХ с циклодекстринами были исследованы с привлечением ^{1}H ЯМР спектроскопии.

Установлено, что в присутствии циклодекстринов растворимость МТХ в кислой среде возрастает, однако в слабощелочной среде солюбилизирующего эффекта не наблюдалось. Выявленное различие обусловлено разным ионизационным состоянием МТХ в рассматриваемых буферных растворах. Вероятно, образование комплексов включения, определяющее солюбилизацию МТХ циклодекстринами, более предпочтительно с катионной формой лекарства, преобладающей в кислой среде. На основе проведенного ^{1}H ЯМР исследования предложен способ комплексообразования МТХ с нативным и полимерным β-циклодекстринами, выявлено

различие в строении циклодекстринов на процессы образования комплексов. Проанализировано влияние циклодекстринов на мембранную проницаемость – второе фармакологически значимое свойство, определяющее биодоступность МТХ.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНЬЮГАТЫ ГИДРОФОБНЫХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С БИОСОВМЕСТИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Куликова О.М.[1], Шейнин В.Б.[1], Малясова А.С.[2], Смирнова П.Н.[2], Койфман О.И.[1,2]
[1]Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
e-mail: omk@isc-ras.ru

В настоящее время существует тенденция, направленная на разработку препаратов ФДТ с полосами поглощения в спектральной области, так называемого, «терапевтического окна» (700-900 нм), где поглощение света биологическими тканями минимально. Для этих целей подходят и широко используются природные (выделяемые из растительного или животного сырья) и синтетические тетрапиррольные фотосенсибилизаторы порфиринового ряда.
Основной проблемой использования порфиринов в медицине и биологии является их высокая гидрофобность. Решением проблемы является создание супрамолекулярных коньюгатов гидрофобных тетрапиррольных фотосенсибилизаторов с водорастворимыми амфифильными полимерами в качестве солюбилизирующей транспортной молекулы-переносчика, которая играет роль молекулярного контейнера для доставки фотосенсибилизаторов в очаг поражения раковыми клетками.
Коньюгаты гидрофобных порфириновых ФС, платформа которых обладает свойствами pH-управляемого анион-молекулярного рецептора [1,2], были солюбилизированы с помощью биосовместимых анионных полиэлектролитов. В данной работе рассмотрены равновесия протонирования мицеллярных комплексов гидрофобных аминозамещенных тетрафенилпорфиринов в структуре которых имеются дополнительные к порфириновой платформе периферийные центры протонирования. Согласно квантово химическим расчетам, в отсутствие среды первым должен протонироваться внутрициклический атом азота, однако в мицелле протонирование периферийных атомов азота оказывается термодинамически более выгодным, возможно в результате дополнительной стабилизации за счет электростатического взаимодействия с анионами полиэлектролита.
Полученные ПЭК, были исследованы спектропотенциометрическим методом с синхронной регистрацией спектров поглощения, флуресценции и pH водных коллоидных растворов. Показано, что гидрофобные порфириновые ФС образуют ПЭК стабильные при физиологических условиях, обладающие интенсивной флуоресценцией. На примере модельной системы октанол-физиологический раствор было показано, что гидрофобные порфириновые ФС, солюбилизированные анионными полиэлектролитами, обладают высокой проницаемостью через биологические мембраны
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-01104

1. Sheinin V.B., Shabunin S. A., Bobritskaya E.V., Koifman O. I. // *Macroheterocycles*. **2011**, 4, 80-84.
2. Sheinin, V.B., Kulikova, O.M., Koifman, O.I. // *Journal of Molecular Liquids*. **2019**, 277, 397–408.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КРАУН-ЭФИРОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Садовская Н.Ю.[1], Глушко В.Н.[1], Блохина Л.И.[1], Ретивов В.М.[1,2]
[1]Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия, e-mail:sadovskaya-n@mail.ru
[2]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

Актуальной проблемой аналитических исследований в области мониторинга окружающей среды является проблема детектирования катионов металлов, способных нанести серьезный вред здоровью человека, таких как катионы бария, ртути, талия, свинца в сточных водах. Не менее важно точное экспрессное определение катионов металлов, участвующих в биологических процессах. Доказано, что с изменением концентраций меди и цинка связано течение раковых заболеваний, кобальта и марганца – заболевание сердечной мышцы, никеля – процессов свёртывания крови. Определение концентрации этих элементов в крови позволяет иногда обнаружить ранние стадии различных заболеваний [1,2].
Безусловно, в настоящий момент разработано большое количество хемосенсоров на различные ионы, однако, многие из них обладают существенными недостатками, такими как токсичность, малая доступность, низкая чувствительность и селективность, поэтому задача получения новых эффективных

соединений, способных точно, селективно и экспрессно детектировать ионы, даже при их низких концентрациях в растворе, является чрезвычайно актуальной, над которой работают исследователи, как в России так и за рубежом.

Макрогетероциклические азометины были получены из синтезированного нами бензо-15-краун-5 (I) конденсацией пирокатехина с дихлоридом тетраэтиленгликоля в спиртовой среде в присутствии щелочного агента. Полученный затем нитрованием азотной кислотой 4-нитробензо-15-краун-5(II) восстановлен гидразин гидратом на Ni/Al-катализаторе до 4-аминобензо-15-крауна-5 (III), из которого нами был получен ряд оснований Шиффа, а именно (4-аминобензо-15-краун-5)-бензальдимин, (4-аминобензо-15-краун-5)-4-метоксибензальдимин, (4-аминобензо-15-краун-5)- 4-пиридинкарбоксальдимин, (4-аминобензо-15-краун-5)-4-бифенилкарбоксиальдимин, (4-аминобензо-15-краун-5)-5-нитро-2-фуранакролеинимин. Определена термическая устойчивость новых соединений.

Спектрофотометрически исследованы взаимодействия полученных соединений с катионами переходных металлов Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}. Взаимодействие синтезированных краун-содержащих иминов с ионами металлов сопровождается как изменением окраски растворов, так и существенными изменениями в их спектрах поглощения

1. Садовская Н.Ю., Глушко В.Н., Ретивов В.М., Белусь С.К., Гроховский В.В., Журнал общей химии, том 85, № 12, с. 2041-2048
2. Садовская Н.Ю., Глушко В.Н., Барышникова М.А., Афанасьева Д.А., Жила М.Ю., Белусь С.К., Журнал общей химии, том 89, № 3, с. 412-418

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ L-ТРИПТОФАНА С МОЧЕВИНОЙ И ГЛИЦЕРИНОМ В ВОДЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Батов Д.В., Антонова О.А., Смирнова Н.Л., Кустов А.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
bat21dv@yandex.ru

Определение термодинамических свойств водных растворов аминокислот, содержащих добавки соединений, способствующих или препятствующих денатурации белков, в широком интервале параметров состояния представляет значительный теоретический и практический интерес для широкого круга специалистов в области химии и медицины. В последние годы проведено немало исследований, в которых в качестве космотропной добавки к водному раствору аминокислоты используется глицерин (Gl), а в качестве хаотропной добавки – мочевина (U). Однако все указанные работы выполнены при одной стандартной температуре.

В работе получены следующие результаты: измерены энтальпий растворения L-триптофана (Trp) в смесях воды с глицерином и мочевиной при температурах 298.15, 308.15, 318.15 и 328.15 K; определены теплоемкость растворения аминокислоты и ее парциальная мольная теплоемкость в растворе; с использованием литературных данных по растворимости при 298.15 K рассчитаны растворимость, энергия Гиббса ($\Delta_{sol}G^0$) и энтропия ($\Delta_{sol}S^0$) растворения Trp при температурах 308.15, 318.15 и 328.15 K; рассчитаны энтальпийные, гиббсовы и энтропийные параметры парного и тройного взаимодействия Trp с глицерином и мочевиной в исследованном температурном интервале; обсуждается влияние температуры и состава смешанного растворителя на полученные параметры.

Обнаружено, что изменение энтальпии переноса Trp из воды в смесь H_2O – Gl отличается от поведения всех других исследованных аминокислот. Его $\Delta_{tr}H^0$ положительна и увеличивается примерно до 0.04 м.д. Gl, а затем начинает уменьшаться и становится отрицательной при X_{Gl} > 0.07 м.д. Такое изменение характерно для $\Delta_{tr}H^0$ во всем исследованном интервале температур. Однако высота максимума $\Delta_{tr}H^0$ при 0.04 м.д. Gl снижается с увеличением температуры. Учитывая, что глицерин является космотропной добавкой к воде, такое изменения является ожидаемым. Концентрационные зависимости $\Delta_{tr}H^0$ имеют общую точку ($\Delta_{tr}H^0 \approx$ -0.1 кДж/моль при $X_{Gl} \approx$ 0.075 м.д.), в которой происходит их температурная инверсия.

$\Delta_{tr}H^0$ Trp из воды в ее смеси с U имеют отрицательные значения, возрастающие с увеличением концентрации U. Отмечено, что температура оказывает слабое влияние на $\Delta_{tr}H^0$ Trp. Максимальное различие не превышает 0.8 кДж/моль при изменении температуры на 30 градусов.

В воде и ее смесях с Gl ниже 320 K оба вклада в $\Delta_{sol}G^0$ являются положительными, причем $\Delta_{sol}H^0 > -T\Delta_{sol}S^0$. Значения $\Delta_{sol}H^0$ возрастают, а величины $-T\Delta_{sol}S^0$ уменьшаются при увеличении температуры. Энтропийный член имеет более сильную температурную зависимость, что и приводит к усилению растворимости Trp с ростом температуры. В смеси H_2O – U изменение температуры оказывает аналогичное влияние на термодинамику растворения Trp. Только с увеличением содержания мочевины в

смеси изменяется соотношение энтальпийной и энтропийной составляющих. При низких температурах и большом содержании U энтропийный вклад доминирует над энтальпийным вкладом.

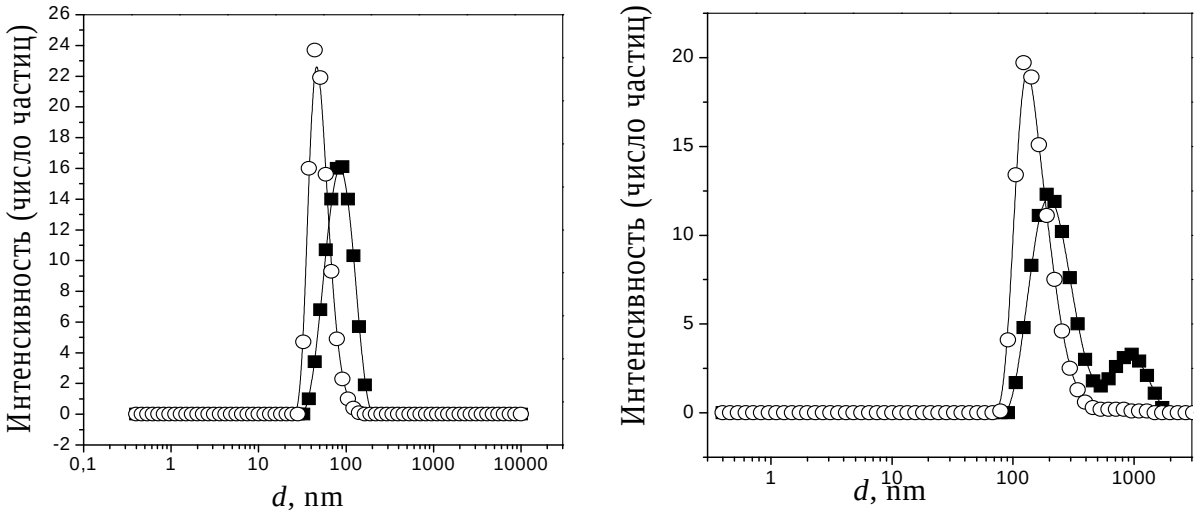
К ВОПРОСУ О МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТИ В РАСТВОРАХ ТЕТРАМЕТИЛМОЧЕВИНЫ В АССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Батов Д.В., Антонова О.А., Смирнова Н.Л., Кустов А.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
bat21dv@yandex.ru

Одной из основных проблем при изучении сольвофобных эффектов в растворах является установление взаимосвязи лабильности и упругости сетки Н-связей с явлениями сольвофобной сольватации и сольвофобного взаимодействия.

Для исследования этого вопроса в настоящей работе методом динамического светорассеяния изучены растворы тетраметилмочевины (ТММч) в трех ассоциированных Н-связями жидкостях: воде, этиленгликоле (ЭГ) и формамиде (Ф). Известно [1, 2], что в указанных растворителях структура сетки водородных связей имеет свои особенности.

Ниже на рисунке представлено распределение частиц по размерам в 1 мол.% (а) и 7 мол. % (б) водных растворах ТММч при 298 К. Светлые символы показывают распределение по интенсивности рассеяния, темные – по числу частиц.



а б

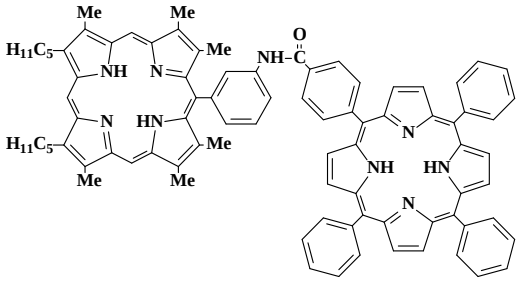
Видно, что в водных растворах конечных концентраций ТММч наблюдается образование кластеров очень большого размера, указывающего на то, что в процесс, наряду с молекулами ТММч включены и молекулы воды. Полученные результаты согласуются с выводами термодинамического изучения [3, 4] и компьютерного моделирования [5] этих растворов.

1. М.Н. Родникова, Н.А. Чумаевский, В.М. Троицкий, Д.Б. Каюмова. *Ж. физ. химии*, 2006, **80**, 947-951.
2. M.N. Rodnikova, N.A. Chumaevskij. *Zhurn. struktur. himii*, 2006, **47**, 154-161.
3. E.V. Ivanov, A.V. Kustov, D.V. Batov, N.L. Smirnova, N.L. Pechnikova. *J. Mol. Liquids*, 2021, **326**, 113994.
4. M.A. Krestyaninov, A.V. Kustov. *Mend. Commun*., 2020, **30**, 522-524.
5. R. Gupta, G.N. Patey. *J. Chem. Phys*., 2014, **141**, 064502.

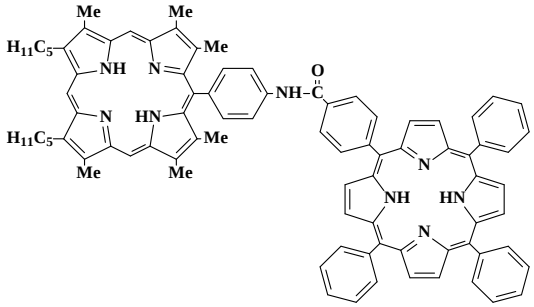
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПОРФИРИНОВЫХ ДИМЕРОВ С СОЛЯМИ 3D-МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Горнухина О.В.[1], Вершинина И.А.[2], Семейкин А.С.[1], Кувшинова Е.М.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
ov_gor@mail.ru

Осуществлен синтез 5-{4-[3-(2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-ди-н-амил-порфирин-5-ил)фениламидокарбонил]-фенил}-10,15,20-трифенилпорфина (*м*-димер) и 5-{4-[3-(2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-ди-н-амил-порфирин-5-ил)фениламидокарбонил]-фенил}-10,15,20-трифенилпорфина (*п*-димер) и их моноядерных цинковых комплексов. Структура полученных соединений доказана ЯМР, ИК, масс-спектроскопией и ЭСП. Проведено исследование кинетики реакций комплексообразования синтезированных порфириновых димеров с ацетатами цинка, меди и кобальта в пиридине и уксусной кислоте. Обсуждается связь реакционной способности порфириновых лигандов с эффектами пространственного искажения ядра порфирина и строением сольватных оболочек солей 3d-металлов.



5-{4-[3-(2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-ди-н-амил-порфирин-5-ил)фениламидокарбонил]-фенил}-10,15,20-трифенилпорфин (*м*-димер) (**1**)



5-{4-[3-(2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-ди-н-амил-порфирин-5-ил)фениламидокарбонил]-фенил}-10,15,20-трифенилпорфин (*п*-димер) (**2**)

Установлена зависимость кинетических параметров комплексообразования порфириновых димеров **1, 2** от природы катиона соли (скорость реакции растет в ряду Co < Cu < Zn) и растворителя (скорость реакции в пиридине на три порядка ниже, чем в уксусной кислоте).

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0008) и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

КОНВЕРГЕНТНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ФОТОАКТИВНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Колкер А.М., Груздев М.С., Червонова У.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
amk@isc-ras.ru

Создание гибридных макромолекулярных систем, физические свойства которых контролируются и переключаются внешними воздействиями, является актуальным направлением науки о материалах. Цель данной работы – направленный синтез новых железосодержащих самоорганизующихся координационных соединений с двумя функциональными центрами, определяющими перспективные свойства, Рис. 1.

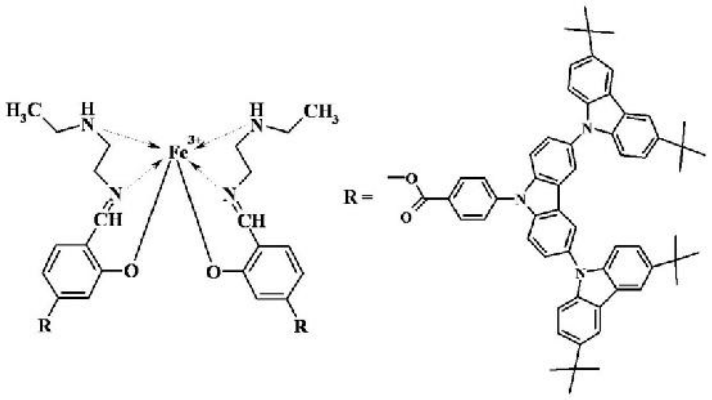
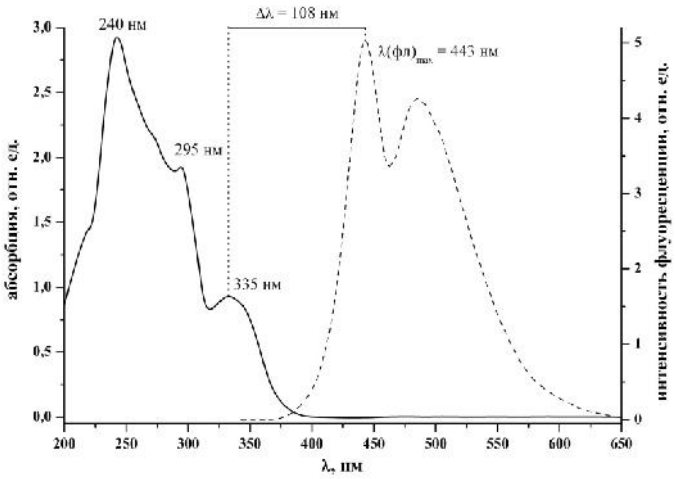


Рис. 1. Схематическое изображение комплексов Fe(III).

Конвергентная схема построения макромолекул предполагает проведение «каскада» реакций для создания координационной сферы вокруг атома металла, т.е. синтез ряда дендронов заданной структуры, генерации и молекулярной массы.

В качестве ядра дендримерной молекулы выступает Fe(III)-содержащий комплекс основания Шиффа, отвечающий за потенциальные спин-переменные свойства системы. Эмиссионные свойства синтезированных металокомплексов изучены в растворе дихлорметана с применением спектрофото-метрических методов анализа. При возбуждении на 335 нм соединения проявляют интенсивную флуоресценцию с максимумом при 443 нм. Наблюдается значительная величина Стоксова сдвига (108 нм), Рис. 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-04016_мк.



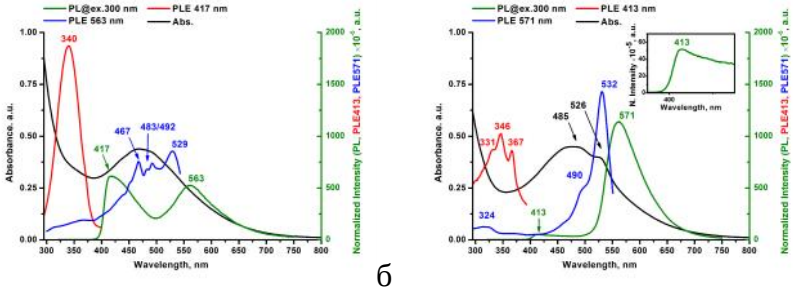
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОНЪЮГАТОВ Mo_{132}-ФЛУОРЕСЦЕИН НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ

Гржегоржевский К.В., Деникаев А.Д., Тания О.С.
[1]*Уральсктй федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
kirillvalentinovich@urfu.ru.ru

В рамках концепции по использованию гигантских нанокластерных полиоксометаллатов (ПОМ) для задач темплатного синтеза надмолекулярных структур нами была проведена ковалентная конъюгация ксантенового красителя флуоресцеина (ФЛ) и Кеплерата Mo_{132} = $(NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^{V}_{60}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]\cdot(\sim 300H_2O)\ \cdot(\sim 10CH_3COONH_4)$. Такие конъюгаты ПОМ с фотосенсибилизаторами имеют как фундаментальную значимость для изучения фотофизических свойств (перенос энергии, заряда, время жизни флуоресценции) ансамблей молекул красителя в условиях локализации на текстурированной поверхности нанокластера, так и практическую значимость для создания подходов к дизайну фотокаталитических систем.

С целью получения целевых конъюгатов нами использовалась стратегия постфункционализации: на первом этапе поверхность Mo_{132} была терминировна аминопропильными группами посредством взаимодействия ПОМ с аминопропилтриметоксисиланом в метаноле; на втором этапе к очищенному продукту был добавлен синтезированный NHS-эфир флуоресцеина для получения желаемого мольного соотношения ПОМ:ФЛ (а именно, 1:10 и 1:20). В полученных образцах целостность структуры ПОМ была подтверждена методом ИК спектроскопии.

Анализ спектров флуоресценции (PL), возбуждения флуоресценции (PLE) и электронных спектров поглощения (Abs) показал, что за счет конъюгации с ПОМ возникает интенсивная полоса переноса заряда (526 нм), которая соответствует переносу заряда от HOMO ПОМ (-5.8 eB) к LUMO уровню ФЛ (-3.4 eB). Кроме того, с ростом концентрации молекул ФЛ на поверхности ПОМ уменьшается доля лактамной формы красителя, что сопровождается исчезновением флуоресценции при 417 нм. Для обоих систем ПОМ:ФЛ (1:10 и 1:20) в ДМСО наблюдаются концентрационные зависимости спектров PL и PLE, обусловленные межмолекулярным взаимодействием как между конъюгатами, так и между молекулами ФЛ на их поверхности: реализуется равновесие «окрашенная форма-лактамная форма» (рис.1).



а б

Рис.1. Спектры Abs, PL и PLE для конъюгатов ПОМ:ФЛ (1:10 (а) и 1:20 (б)).

Полученные результаты говорят о возможности использования предложенных подходов для дизайна фотофизических параметров гибридных органо-неорганических систем для фотокаталитических приложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-00311.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ РЗЭ С МОЧЕВИНОЙ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ РЗЭ

Караваев И.А.[1], Савинкина Е.В.[1], Григорьев М.С.[2], Бузанов Г.А.[3]
[1]*МИРЭА–Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия*
[2]*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*
[3]*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
mister.karavaev@inbox.ru

Комплексные соединения нитратов переходных и редкоземельных элементов с амидными лигандами стали объектом повышенного интереса исследователей в связи с развитием высокотемпературного самораспространяющегося синтеза в растворах – solution combustion synthesis (SCS). Данный метод позволяет получать разнообразные наноразмерные материалы, такие как, оксиды, сульфиды, оксосульфиды металлов, которые находят применение в качестве люминофоров, катализаторов.
В представленной работе были исследованы условия синтеза и выделения координационных соединений нитратов РЗЭ с таким амидным лигандом как мочевина. Условия синтеза и кристаллизацию комплексов осуществляли на основании данных изотерм растворимости: $Ln(NO_3)_3$–H_2O–Ur [1] при мольном соотношении компонентов 1:1, 1:2, 1:4 и 1:6 при температуре 5◦C. Спустя 90 дней наблюдали формирование кристаллов, окрашенных в цвет редкоземельного иона. Состав и строение полученных комплексов были установлены с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии, РФА, РСА, термического анализа (ТГА, ДСК). Состава продуктов термической деструкции был проанализирован с помощью РФА и EDX-спектроскопии.
По результатам проведенных исследований было показано, что состав образующихся комплексов в зависимости от иона редкоземельного элемента отвечает следующим формулам: $[Ln(Ur)_4(NO_3)_3]$, где Ln = Pr, Nd; $[Ln(Ur)_4(H_2O)(NO_3)_2]NO_3$, где Ln = Sm–Er, Y и $[Ln(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$, где Ln = Tm, Lu. Координационные соединения другого состава и строения выделить не удалось.
Методами РФА и спектроскопии EDX показано, что в результате термической деструкции формируются оксидные фазы.

1. Solubilities Data Series—Volume 13: Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates: S. Siekierski, M. Salomon and T. Mioduski (Editors), Pergamon, London, 1983.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $LiNO_3 – Ca(NO_3)_2 – H_2O$ ПРИ 25°C

Егорова М.И., Егоров А.В., Баранаускайте В.Э., Чижик В.И.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
maryaverina@gmail.com

Выявление закономерностей, связывающих подвижность компонентов в концентрированных многокомпонентных водных растворах с особенностями локальной микроструктуры, является актуальной задачей для современной теории жидкого состояния. Особый интерес представляют растворы на основе нитратных солей, которые характеризуются аномально высокой растворимостью. В частности, в работе [1] были рассмотрены структурные переходы в тройной системе $LiNO_3 – Ca(NO_3)_2 – H_2O$. Для объяснения характера изменения физико-химических свойств раствора авторами была выдвинута гипотеза о существовании структурной микрогетерогенности при высоких концентрациях солей.
В рамках данной работы предпринята попытка комплексного исследования влияния соотношения компонентов на молекулярную подвижность и особенности локальной микроструктуры в тройном водном растворе нитратов лития и кальция при комнатной температуре и нормальном давлении. Методика исследования основана на сочетании компьютерного моделирования и ЯМР диффузометрии на ядрах ^1H и ^7Li. Рассмотрено три серии растворов с соотношениями компонентов $[LiNO_3]:[Ca(NO_3)_2]$ равными 2:1, 3:1 и 1:2. Для каждой серии проведены измерения коэффициентов самодиффузии воды и ионов лития. Серия с соотношением компонентов $[LiNO_3]:[Ca(NO_3)_2]$ равным 2:1 детально исследована с помощью классического метода Молекулярной динамики. Для нее рассмотрено 10 различных концентраций раствора, а также бинарные системы $LiNO_3$ и $Ca(NO_3)_2$ во всем диапазоне растворимости солей. Вычисления проводились с помощью пакета MDynaMix [2]. По данным моделирования

рассчитывались функции радиального распределения для всех пар атомов, координационные числа ионов, коэффициенты самодиффузии всех компонентов, а также среднее время пребывания молекул воды в сольватных оболочках ионов. На основе сопоставления полученных величин с экспериментальными данными предложена модель, связывающая молекулярную подвижность компонентов тройной системы с характеристиками локального окружения ионов.

Исследования проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (Ресурсный центр "Магнитно-резонансные методы исследования").

1. М.К. Хрипун, К.Ю. Червоненко, А.Ю. Ефимов, В.Д. Хрипун, А.А. Киселев *Журн. общ. химии*, 2000, **70**(2), 217-222.
2. A.P. Lyubartsev, A. Laaksonen *Comp. Phys. Comm.*, 2000, **128**, 565-589.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА Sn(IV)-ОКТАЭТИЛПОРФИРИНА С ФЛУОРЕСЦЕИНОМ

Лихонина А.Е.[1,2], Мамардашвили Н.Ж.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановской государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
talanovaanastasiya@mail.ru

Порфиринаты Sn(IV) являются шестикоординационными комплексами, имеющими два аксиальных лиганда, расположенными по обе стороны макроцикла порфирина. Данные соединений является перспективными материалами для создание молекулярных фото- и хемо-сенсоров, чьи свойства могут контролироваться внешними факторами: кислотностью, температурой и вязкостью среды. Настоящая работа посвящена порфиринату олова(IV) {$OEtPSn(Fl)_2$, **3**} в аксиальных положениях у которого находятся фрагменты флуоресцеина (Fl).

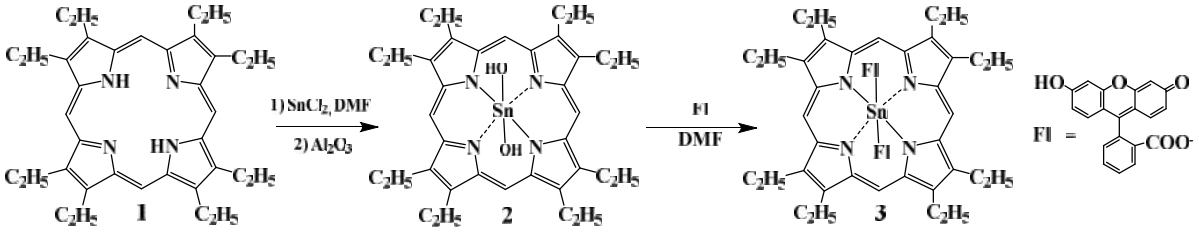


*Рис. 1. Схема синтеза дигидрокси-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирината Sn(IV) {$OEtPSn(OH)_2$, **2**} и его производного {$OEtPSn(Fl)_2$, **3**} с двумя экстралигандами (Fl).*

Установлено, что флуоресценция $OEtPSn(Fl)_2$ в среде DMF, по сравнению с исходным комплексом (**2**), существенно снижается. Так, квантовый выход флуоресценции (φ_x) $OEtPSn(Fl)_2$ в DMF составляет 0.025, что почти в 4 раза меньше, чем для $OEtPSn(OH)_2$ (φ_x = 0.11).

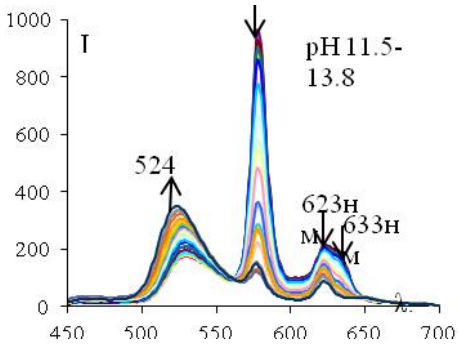


Рис. 2. Изменение спектров флуоресценции $OEtPSn(Fl)_2$ в DMF ($\lambda_{возб}$ = 400нм).

Известно, что в растворе молекула флуоресцеина в зависимости от pH среды может существовать в четырёх формах - в виде монокатиона (H_3Fl^+), в нейтральной форме (H_2Fl), в виде моноаниона (HFl^-) и дианиона (Fl^{2-}), следовательно, образование подобных форм можно ожидать, и от комплекса **3**.

При добавлении раствора соляной кислоты (pH 0.9) в спектре флуоресценции $OEtPSn(Fl)_2$ наблюдается смещение полосы с 623 нм до 633 нм и падение ее интенсивности, что свидетельствует об образовании H_3Fl^+ в составе $OEtPSn(Fl)_2$.

Образование флуоресцеином моноанионой формы HFl^- в комплексе **3** фиксируется в слабощелочной среде до pH 9.8. Дальнейшее увеличение щелочности раствора приводит к разрушению комплекса $OEtPSn(Fl)_2$ и образованию индивидуальных Sn-порфирина и дианионной формы флуоресцеина, что отражается в снижении интенсивности полосы испускания в области 577 нм и дальнейшем росте при 524 нм соответственно (рис. 2). Разрушение комплекса легко фиксируется с помощью электронных спектров поглощения.

** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-78 А.*

КИНЕТИКА МЕТАЛЛООБМЕНА ОРТО-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОВ Cd(II) С СОЛЯМИ d-МЕТАЛЛОВ В ДМФА

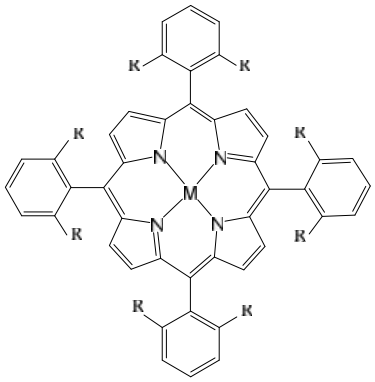
Звездина С.В., Чижова Н.В., Лихонина А.Е.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
svvr@isc-ras.ru

Многообразие структур металлопорфиринов представляет большие возможности для их широкого применения в качестве химических и биологических катализаторов, органических полупроводников и красящих пигментов. Одной из важных реакций, в которые могут вступать комплексы порфиринов, является реакция металлообмена. Уравнение реакции металлообмена в общем виде можно записать следующим образом:

$$\mathbf{MP + M'X_n(Solv)_{m-n} \rightleftarrows M'P + MX_n(Solv)_{m-n}},$$

где MP и M′P – металлопорфирины, $M'X_n(Solv)_{m-n}$ – сольватокомплексы металлов.

В данной работе спектрофотометрическим методом исследована реакция металлообмена Cd(II)-5,10,15,20–тетра-(2,6–дихлорфенил)порфирина и Cd(II)-5,10,15,20–тетра-(2,6–дифторфенил)-порфирина с хлоридами кобальта и цинка в ДМФА. Рассчитаны кинетические параметры реакции металлообмена, установлен возможный стехиометрический механизм.



Cd(II)-5,10,15,20–тетра-(2,6–дихлорфенил)порфирин; M=Cd(II); R=Cl (**I**);
Cd(II)-5,10,15,20–тетра-(2,6–дифторфенил)порфирин; M=Cd(II); R=F (**II**).

Выявлено влияние природы сольватосоли на скорость реакции металлообмена. Проведено сравнение истинных констант скоростей (k_v^{298}) реакции металлообмена (**I**) и (**II**) с $CoCl_2$ и $ZnCl_2$ в ДМФА. Установлено, что реакция металлообмена (**I**) с $CoCl_2$ в ДМФА протекает быстрее, чем с $ZnCl_2$ в 2 раза.

Реакция металлообмена (**II**) с $CoCl_2$ в ДМФА протекает быстрее, чем с $ZnCl_2$ в 4.0 раза.

Рассмотрено влияние *орто*-F- и *орто*-Cl- заместителей в тетрафенилпорфиринате Cd(II). Сравнением истинных констант скоростей (k_v^{298}) реакции металлообмена (**I**) и (**II**) с $CoCl_2$ и $ZnCl_2$ в ДМФА установлено, что с $CoCl_2$ в ДМФА скорость металлообмена (**II**) больше, чем (**I**) в 3.6 раза. С $ZnCl_2$ в ДМФА скорость металлообмена (**II**) больше, чем (**I**) в 2.3 раза. Данный факт, вероятнее всего, обусловлен тем, что *орто*-F-замещенные тетрафенилпорфиринаты Cd(II) обладают наиболее выраженным –I-эффектом, по сравнению с *орто*-Cl-замещенными.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 19-73-20079.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ НЕКОТОРЫХ ДИПЕПТИДОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Гридчин С.Н.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
sergei_gridchin@mail.ru

В настоящей работе представлены результаты потенциометрических и калориметрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия в водных растворах некоторых дипептидов. В качестве объектов исследования использованы L-валил-L-валин, D,L-валил-D,L-лейцин, D,L-валил-глицин, D,L-лейцил-глицин, L-лейцил-L-лейцин, D,L-аланил-D,L-лейцин, L-аланил-L-изолейцин, D,L-аланил-глицин, D,L-аланил-D,L-серин, D,L-аланил-D,L-гистидин, глицил-L-гистидин, β-аланил-глицин, глицил-глицин, глицил-β-аланин, глицил-L-аланин, глицил-D,L-валин, глицил-D,L-норвалин, глицил-D,L-лейцин, глицил-D,L-глутамин, глицил-D,L-серин, глицил-D,L-треонин, глицил-L-аспарагиновая кислота, глицил-

L-глутаминовая кислота. При 298.15 K в интервале значений ионной силы от 0.1 до 1.0 M определены термодинамические характеристики (lgK, ΔG, ΔH, ΔS) исследованных равновесий. Полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными для ряда родственных соединений (аминокислот, комплексонов и дипептидов), исследованных ранее в нашей лаборатории при идентичных экспериментальных условиях [1-12]. Проанализировано влияние природы и концентрации «фонового» электролита на термодинамические параметры реакций ступенчатой диссоциации аминокарбоновых соединений. Рассчитаны значения соответствующих параметров для стандартного состояния. Рассмотрены закономерности изменения термодинамических характеристик реакций в зависимости от количества и взаимного расположения функциональных групп в цвиттер-ионах исследованных соединений, гидрофобности боковых фрагментов в C- и N-терминальных остатках аминокислот (-CH_2CH_2COOH, -CH_2COOH, -$CH_2CH_2CONH_2$, -CH_2CONH_2, -CH_2OH, -$CH(CH_3)OH$, -H, -CH_3, -$CH(CH_3)_2$, -$CH_2CH_2CH_3$, -$CH_2CH(CH_3)_2$, -$CH(CH_3)CH_2CH_3$) и расстояния между носителями положительных и отрицательных зарядов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0009).

1. С.Н. Гридчин, В.М. Никольский. *Ж. физ. химии*, 2021, **95**, 53-56.
2. С.Н. Гридчин, Н.В. Чернявская, В.М. Никольский. *Ж. физ. химии*, 2020, **94**, 1434-1436.
3. С.Н. Гридчин. *Ж. физ. химии*, 2018, **92**, 1914-1919.
4. С.Н. Гридчин. *Ж. физ. химии*, 2016, **90**, 1649-1656.
5. С.Н. Гридчин. *Ж. общ. химии*, 2015, **85**, 563-569.
6. С.Н. Гридчин. *Росс. хим. журнал*, 2015, **59**, 107-113.
7. С.Н. Гридчин, Д.Ф. Пырэу. *Ж. физ. химии*, 2015, **89**, 5-8.
8. С.Н. Гридчин. *Ж. общ. химии*, 2013, **83**, 1061-1064.
9. S.N. Gridchin, G.G. Gorboletova, D.F. Pyreu. *J. Therm. Anal. Cal*, 2007, **90**, 607-609.
10. С.Н. Гридчин, Г.Г. Горболетова, Д.Ф. Пырэу. *Ж. физ. химии*, 2007, **81**, 2165-2168.
11. С.Н. Гридчин, Д.Ф. Пырэу. *Ж. общ. химии*, 2007, **77**, 948-950.
12. Г.Г. Горболетова, С.Н. Гридчин, Е.С. Сазонова. *Ж. физ. химии*, 2005, **79**, 1390-1394.

КИНЕТИКА РАННЕГО СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Шведова М.А., Артамонова О.В., Славчева Г.С.
Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
marishwedowa@mail.ru

В настоящее время установлено, что эффективность и технологичность строительной 3D-печати зависит от возможности регулирования следующих характеристик смесей: пластичности для экструдируемости, структурной прочности для формоустойчивости при укладке слоев, скорости структурообразования и твердения. Все эти свойства можно регулировать путем введения в исходную сырьевую смесь различных добавок, которые существенно влияют на раннее структурообразование материала, изменяя процессы гидратации и твердения модифицированных цементных систем.

В данной работе в качестве модификатора использовалась комплексная наноразмерная добавка (КНД) на основе SiO_2 ($\omega_{НРЧ}$ = 0.01%, размер частиц 5 – 10 нм), методика её синтеза подробно описана в работе [1]. Целью работы являлось исследование кинетики схватывания модифицированных цементных систем. Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице: определены время начала схватывания τ (прибор Вика) и пластическая прочность P_{pl} (универсальный пенетрометр Geopocket – S068).

Экспериментальные данные кинетики схватывания модифицированных цементных систем для строительной 3D-печати

Состав системы	В/Ц	Схватывание	
		τ, мин	$P_{pl.}$, кПа
Цемент (Ц), вода (В), суперпластификатор (СП), известняковая мука (ИМ)	0,38	120	344,90
Ц – В – СП – ИМ – КНД	0,37	120	465,81
Ц – В – СП – ИМ – КНД – полипропиленовое волокно (ВЛ)	0,37	75	320,94
Ц – В – СП – песок (П)	0,30	120	168,37
Ц – В – СП – П – КНД	0,26	120	454,34
Ц – В – СП – П – КНД – ВЛ	0,26	45	288,85

Введение КНД в цементные системы повышает значения P_{pl} в 1,4 и 2,7 раза для систем с ИМ и П соответственно. Это обусловлено тем, что частицы SiO_2, входящие в состав КНД обладая высокими значениями поверхностной

энергии и родственной кристаллохимической природой к минералам цементного клинкера, ускоряют гетерогенные процессы фазообразования гидратных соединений, тем самым увеличивая P_{pl} смесей, что необходимо в технологии 3D-печати. Введение в наномодифицированные цементные смеси ВЛ способствует дополнительному уплотнению их структуры за счет микроармирования. При этом τ сокращается до 45 и 75 минут для систем с П и ИМ соответственно. Однако, получить более высокие значения P_{pl} для таких систем не представляется возможным в связи с ограничением измерительных возможностей прибора.

Работа выполнена согласно проекту 7.10781.2018/11.12 по государственному заданию «Выполнение проектов для получения первичных научных результатов, обеспечивающих расширение участия подведомственных образовательных организаций в реализации Национальной технологической инициативы».

1. О.В. Артамонова. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов. Монография, Изд. Воронежский ГАСУ, Воронеж, 2016, 100 с.

COMPOSITION AND TEMPERATURE DEPENDENCE OF SURFACE TENSION AND DENSITY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF DIBUTYL SULFONE

Manucharyan V.K., Papanyan Z.K., Gabrielyan L.S.
Department of Chemistry, Yerevan State University, 0025 Yerevan, Armenia
lgabriel@ysu.am

Studying the surface properties of aqueous solutions of organic nonelectrolytes, particularly the dependence of surface tension on composition and temperature is important for understanding the mechanism of adsorption on the liquid-gas interface. Sulfone and sulfoxides containing solutions are of peculiar interest due to their unique physicochemical properties and importance in various fields of industry. In this context we investigated the surface and volumetric properties of dibutyl sulfone (DBSO2) aqueous solutions via tensiometry and densitometry and compared the results obtained with those of dibutyl sulfoxide (DBSO). The static and dynamic surface tension measurements of dibutyl sulfone (DBSO2) aqueous solutions were performed using the maximum bubble pressure method (SITA t60) (Fig. 1 and 2). The densities of solutions at the same concentration and temperature range were measured using Anton Paar DMA 4500 vibrating-tube densimeter. As it is evident from Fig. 1, the concentration dependence of static surface tension of DBSO2/water mixture can be well described by Shishkovsky's equation. From the concentration and temperature dependences of surface tension various parameters, such as equilibrium adsorption, maximum adsorption, equilibrium constant as well as the standard Gibbs free energy of adsorption were also determined. It is found that in comparison with DBSO [1] DBSO2 exhibits higher surface activity in aqueous solutions for the whole concentration range studied, which is limited by solubility. From the concentration and temperature dependencies of density the apparent molar volumes and the partial molar volumes of DBSO2 were estimated. The apparent molar volumes of DBSO2 don't show any significant change in this concentration range.

[1] A. Terzyan, S. Markarian, *Proc. YSU, Chem. Biol.*, 2009, **2**, 10-14.

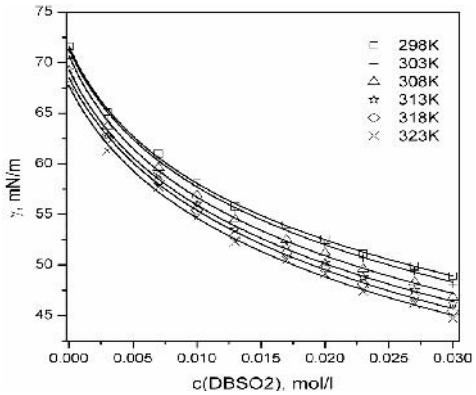


Fig. 1. Dependence of static surface tension of DBSO2/water mixture on concentration of DBSO2 at various temperatures.

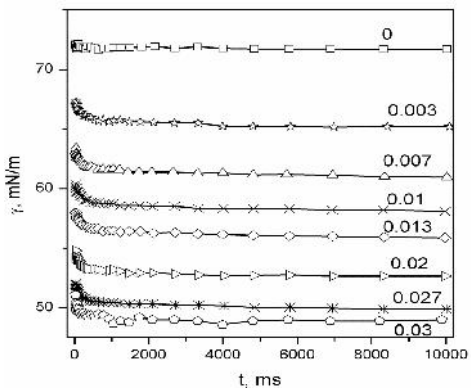


Fig. 2. Dynamic surface tensions for various concentrations of DBSO2 (c, mol/l).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ В АПРОТОННЫХ ДИПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ 298,15 К

Новиков А.Н.[1], Василев В.А.[2], Соловьев С.Н.[2], Рахманова П.А.[2], Скорба В.Р.[1], Стародуб А.Н.[1], Новикова С.Н.[1]
[1] *Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия*
[2] *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
anngic@yandex.ru

В работе экспериментально с высокой точностью исследованы теплоемкости и плотности растворов иодидов бария и кадмия в апротонных диполярных растворителях: диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА) при 298,15 К.
Для измерения теплоемкости растворов (C_p) использовали герметичный калориметр с изотермической оболочкой и платиновым термометром сопротивления в качестве датчика температуры, погрешность измерения C_p составляла не более $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ Дж/(г·К). Для исследования плотности (°) растворов была использована прецизионная пикнометрическая установка. Погрешность измерения плотности растворов составляла $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г·см$^{-3}$.
На основании экспериментальных данных о C_p и ° были вычислены кажущиеся мольные теплоемкости Φ_c и объемы Φ_v иодидов бария и кадмия в ДМСО и ДМФА при 298,15 К, экстраполяцией концентрационных зависимостей которых к состоянию бесконечного разбавления определены стандартные парциальные мольные величины $\overline{C}^o_{p,2}$ и $\overline{V}^o_2$. Разделение величин $\overline{C}^o_{p,2}$ и $\overline{V}^o_2$ на ионные составляющие проводили исходя из условия аддитивности парциальных мольных величин и значений $\overline{C}^0_{p,i}$, $\overline{V^0_i}$ для иодид иона в ДМСО и ДМФА [1,2]. Значения $\overline{C}^0_{p,i}$ и $\overline{V^0_i}$ ионов бария и кадмия в ДМСО и ДМФА приведены в таблице.

	Ba^{2+} (ДМСО)	Cd^{2+} (ДМСО)	Ba^{2+} (ДМФА)	Cd^{2+} (ДМФА)
$\overline{C}^0_{p,i}$ Дж(моль·К)$^{-1}$	-133±15	-126±15	35±15	43±15
$\overline{V^0_i}$, см^3·моль$^{-1}$	6.4±0.3	8.2±0.3	–2.7±0.3	17.7±0.3

Сопоставление величин $\overline{C}^0_{p,i}$ и $\overline{V^0_i}$ ионов бария и кадмия в ДМСО и ДМФА показывает, что специфические взаимодействия иона кадмия с молекулами растворителя вызывают увеличение объема, но не приводят к заметному изменению теплоемкости.

1. Y. Marcus, G. Hefter. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996, **92**, 757-761.
2. Y. Marcus, G. Hefter. *Chem. Rev*. 2004. **104**, 3405-3452.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ИОДИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ

Новиков А.Н.[1], Василев В.А.[2], Соловьев С.Н.[2], Рахманова П.А.[2], Ильина Т.А.[1], Баканина А.К.[1], Сидорова А.О.[1]
[1] *Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия*
[2] *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
anngic@yandex.ru

Работа является продолжением исследований трехкомпонентных растворов электролитов в N-метилпирролидоне (МП). Изучение аддитивности свойств смесей растворов электролитов дает полезную информацию о взаимном влиянии ионов в трехкомпонентной системе. Ранее на основе анализа величин изменения теплоемкости и объемных свойств при образовании трехкомпонентных систем в МП были установлены значительные отклонения от аддитивности, существенно превышающие отклонения в водных растворах. Это свидетельствует об особенностях ион-молекулярных взаимодействий в растворах МП и требует продолжения исследований в данном направлении. Ввиду сложности и многообразия процессов в многокомпонентных системах, в первую очередь представляет определенный интерес изучить растворы образованные близкими по природе электролитами. Поэтому в настоящей работе при

298,15 К экспериментально исследованы теплоемкость C_p и плотность ρ трехкомпонентных систем NaI–CsI–МП, KI–CsI–МП и результаты сопоставлены с ранее полученными данными по свойствам NaI–KI–МП, KI–RbI–МП. Для исследования теплоемкости и плотности растворов были использованы прецизионные калориметрическая и денсиметрическая установки. Погрешность измерения C_p составляла не более $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ Дж(г· К)$^{-1}$, ρ – не более $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ г · см$^{-3}$.
Для объяснения характера изменения теплоемкости и объема трехкомпонентных растворов электролитов в МП при смешении изомоляльных бинарных растворов были рассчитаны коэффициенты аддитивности δ_c и δ_v. Установлено, что величины $\delta_c < 0$ и $\delta_v > 0$, что соответствует уменьшению C_p и увеличению V при смешении. Наиболее значительные отклонения свойств от аддитивности наблюдаются только для растворов, содержащих иодид натрия, что, на наш взгляд, может быть обусловлено преобладанием процессов ионного взаимодействия. Их протеканию способствуют как более низкое, по сравнению с водой, значение диэлектрической проницаемости МП, так и меньшая сольватация анионов в МП, приводящие к значительной ассоциации ионов уже при малых концентрациях. Процессы ионного взаимодействия, приводящие к разрушению сольватных оболочек ионов, частичной или полной десольватации, вызывают уменьшение теплоемкости системы. Освобождение молекул МП из сольватов, также сопровождается уменьшением эффекта электрострикции и в результате приводит к увеличению объема. Из электростатических представлений следует, что ион натрия проявляет большую склонность к процессам ионной ассоциации, чем ионы калия, рубидия и цезия, поэтому в системах содержащих ион Na^+ наблюдаются более существенные отклонения от аддитивности.

МИГРАЦИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ $LiAsF_6$ - ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

Чекунова М.Д.[1], Тюнина Е.Ю.[2]
[1]*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет», Иваново, Россия*
[2]*ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
marchekunova@mail.ru

Понимание того, каким образом неводные растворители и образующиеся электролиты ведут себя на молекулярном уровне, необходимо для создания новых электролитных систем для современных электрохимических устройств хранения энергии и требует применения комплексного подхода, предусматривающего изучение закономерностей влияния природы компонентов, состава системы, температуры на такую важную эксплуатационную характеристику, как электропроводность [1].
В работе измерена электропроводность растворов $LiAsF_6$ в диметилсульфоксиде (ДМСО) с моляльной концентрацией ионофора от 0.2 до 1.7 моль/кг при температурах 293.15, 303.15, 323.15, 313.15 и 333.15 К. Электропроводность измеряли на установке, включающей автоматический цифровой мост переменного тока Р-5083. Относительная погрешность определения электропроводности составляла 0.1 %.
Изотермы зависимости удельной электропроводности от концентрации для исследуемых растворов характеризуются четким максимумом и могут быть описаны эмпирическим уравнением Кастела-Амиса. Применение уравнения Аррениуса для растворов $LiAsF_6$ в ДМСО позволило оценить энергию активации процесса переноса заряда. Анализ результатов, полученных для растворов гексафторарсената лития в апротонных растворителях, показал, что энергия активации процесса переноса заряда линейно зависит от концентрации ионофора в растворе и повышается в последовательности: ацетонитрил < тетрагидрофуран < метилацетат < N,N-диметилформамид < диметилсульфоксид. При этом наблюдается уменьшение их удельной электропроводности в ряду: ацетонитрил → метилацетат → тетрагидрофуран → N,N-диметилформамид → диметилсульфоксид. Принимая во внимание роль разных факторов (вязкости и диэлектрической проницаемости растворителя, концентрации электролита, температуры), можно предположить, что в исследуемых растворах $LiAsF_6$ в ДМСО реализуется ион-миграционный механизм переноса заряда [2].
Дополнительно проведено кондуктометрическое исследование растворов $LiAsF_6$ в смешанном растворителе пропиленкарбонат (ПК) – диметилсульфоксид в широком интервале температур и концентраций. Показано, что для растворов $LiAsF_6$ в чистом ДМСО и в смеси (0.2м.д.ПК /0.8м.д.ДМСО) характерны меньшие вклады растворителя в энергию активации процесса переноса заряда, что согласуется с большими значениями удельной электропроводности в этих растворах. Вероятно, растворы $LiAsF_6$ в ДМСО и в смешанном растворителе ПК/ДМСО в соотношении 1/4 обладают примерно одинаковой динамической вязкостью, что косвенно подтверждает перемещение ионов как движение «шаров» в вязкой среде согласно ион-миграционному механизму переноса заряда.

1. Е.Ю. Тюнина, М.Д. Чекунова. *Электрохимия*, 2021, **57**, 152-161.
2. Е.Ю. Тюнина, М.Д. Чекунова. *Изв. выс. учебн. завед. Хим. и хим. технол.*, 2015, **58**, 112-115.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕЙ АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРИЛОВ С СУЛЬФОКСИДАМИ НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ ДЕНСИТОМЕТРИИ, ВИСКОЗИМЕТРИИ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Казоян Е.А., Григорян З.Л., Маркарян Ш.А.
Ереванский государственный университет, Ереван, Армения
heghine@ysu.am

Изучение термодинамических свойств бинарных смесей алифатических нитрилов (ацетонитрил (АцН), пропионитрил (ПН), бутиронитрил (БН) и акрилонитрил(АН)) с сульфоксидами (диметилсульфоксид (ДМСО), диэтилсульфоксид ДЭСО) проведено методами денситометрии, вискозиметрии и фазового равновесия жидкость-пар в температурном интервале 298.15-323.15K при внешнем давлении.
Плотности растворов измерены с помощью колебательно-резонансного денситометра Anton Paar DMA 4500 с точностью измерения плотности и температуры соответственно $\pm 5\times10^{-5}$г.см$^{-3}$ и ±0.03K. Рассчитаны обьемные параметры: избыточные, кажущиеся и парциальные мольные объемы.
С помощью вискозиметра Уббелоде были измерены времени протекания чистых компонентов и растворов. Вычислены динамические вязкости и избыточные вязкости.

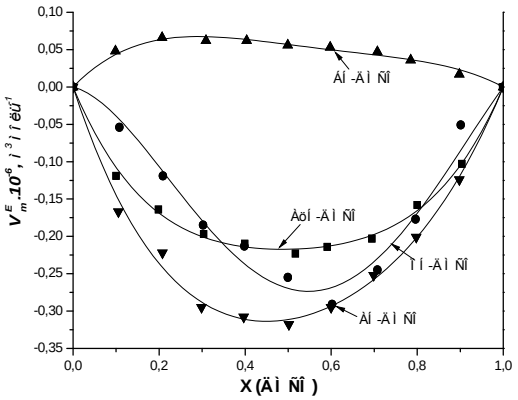


Рис. Избыточные мольные объемы бинарных смесей алифатических нитрилов с сулфоксидами при температуре 298.15 K

Фазовые равновесия жидкость-пар в этих системах исследованы измерением общего давления насыщенных паров статическим методом. Парциальные давления компонентов, а также избыточные мольные энергии Гиббса вычислены путем интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема.
Избыточные мольные термодинамические свойства описаны уравнением Редлиха-Кистера. Рассчитаны также коэффициенты уравнения Редлиха-Кистера и стандартные отклонения избыточных мольных параметров.
Отклонение от идеального поведения этих растворов объяснается наличием конкурирующих гомо- и гетеромолекулярных взаимодействий, а также влиянием длины и характера углеводородной цепи (рис.) как нитрилов, так и сульфоксидов на величины термодинамических параметров [1,2].

1. Z.L. Grigoryan, H.H. Ghazoyan, S.A. Markarian. *Proceedings YSU, Chem. Biol. Sci.*, 2017, **51**(3), 147-155.
2. H.H. Ghazoyan, Z.L. Grigoryan, L.S. Gabrielyan, S.A. Markarian. *J. Mol. Liq.*, 2019, **284**, 147-156

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ДЕСКРИПТОРЫ ИНТЕНСИВНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФОНИЛАМИДОВ И α-КАРБОАНГИДРАЗ

Крылов Е.Н [1], Вирзум Л.В [2], Ильина А.Ю. [2]
[1] *Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2] *Ивановская государственная сельскохозяйственная академия, Иваново, Россия*
enk2000S@yandex.ru

Сульфонамидная группа сульфониламидов (RSO_2NH_2) является их ключевым структурным фрагментом, обеспечивающим ингибирование изоцимов α-карбоангидраз (CA) [1], используемое в медицинских целях. Сульфамиды в анионной форме связывают катион цинка в активном центре CA атомом сульфамидного азота с высокими константами связывания K (logK = 4 ÷ 9), что нарушает координацию Zn^{+2} с H_2O [2], необходимую для связывания CO_2 по схеме $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$. Для описания взаимодействия CA и RSO_2NH_2 использованы многопараметрические корреляционные соотношения с R = 0.8 ÷ 0.85, однако однопараметрические соотношения представляют б**О**льший интерес для раскрытия механизма ингибирования CA [3] и выявления определяющих видов взаимодействий.
В результате квантово-химического анализа на уровне теории DFT M06/6-311++G** (SMD) обнаружено, что атомный электростатический потенциал на атоме сульфониламидного азота [Vesp(N)], заряд

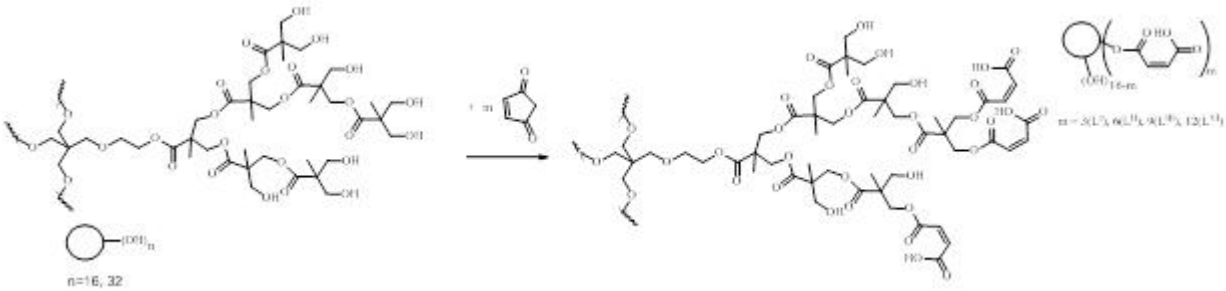
Хиршфельда на этом атоме [Q(N)], квантово-химическая жесткость молекулы ингибитора (η) [4] и ее эффективный объем (Veff) представляются адекватными (определяющими) дескрипторами взаимодействия сульфониламидов с различными изоцимами карбоангидраз [CA(I), CA(II), CA(XII)].
logKi = (-717.84±82.69) – (38.82±4.51)*Vesp(N), R=-0.902, SD=0.277, N=19, P < 0.0001.
logKi = (-6.26±0.14) – (13.13±1.041)*Q(N), R = -0.985, SD = 0.080, N = 7. P < 0.0001.
logKi = (-6.480 ± 0.214) + (18.080 ±1.922)*η, R = 0.973, SD = 0.106, P = 0.000229.
logK=(6.12±0.21) + (0.007±0.001)*Veff, R = 0.982, SD = 0.153, N = 6, P = 0.00051
Жесткость молекул ингибитора может быть дескриптором ингибирования CA, поскольку желательна максимальная разница между электронными химическими потенциалами (μ) ингибитора (нуклеофила, Nu) и катиона цинка (электрофила, E) и минимально возможная сумма η их структур [4] для достижения максимума переноса заряда (N) с нуклеофила (ингибитора) на катион цинка:
$N = [\mu(Nu) – \mu(E)]/[\eta(Nu) + \eta(E)]$,
Близкая к линейной зависимость эффективности ингибирования CA от величины Vesp(N) на атоме азота в анионе $ArSO_2NH_2$ носит закономерный характер, косвенно подтверждает анионный характер ингибирования и соответствует линейной зависимости pKa сульфониламидов от величины Vesp(N) [5].
logK = (-7223.3±2349.5) – (-387.6±125.9)*Vesp(N), R = -0.839, SD = 0.482, N=6, P= 0.037.
Разброс расчетных величин от линейных корреляционных зависимостей вызван наложением взаимодействием скелета ингибитора (scaffold) с аминокислотным окружением на основное взаимодействие $ArSO_2NH_2$ и Zn^{+2}.

1. P. Srivastava, Sh. Srivastava, A.K. Soni, R.K. Singh. *J. Comp. Meth. Mol. Des.* 2012, **2**, 99–106.
2. C.T. Supuran C.T. *Expert opinion on drug discovery*, 2017, **12,** 61–88.
3. C.T. Supuran. *J. Enzyme Inhyb. Med. Chem.* 2016, 345–360.
4. *A matter of density. Exploring the electron density concept in the chemistry, biological and materials sciences* / Sukumar N., Ed. Hoboken: J.Wiley and Sons Inc. 2013. 318 p.
5. Е.Н. Крылов, Л.В. Вирзум. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2019, 527–531.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И НАНОЧАСТИЦЫ КОБАЛЬТА И МЕДИ В МАТРИЦЕ ДЕНДРИТОПОДОБНЫХ ПОЛИЭФИРОПОЛИАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

Ханнанов А.А., Россова А.А., Игнатьева К.А., Осипова А.М., Улахович Н.А., Кутырева М.П.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
arthann@gmail.com

Природа, структура и физико-химические свойства гиперразветвленных биоразлагаемых полиэфирополиолов (ГРПО) определяют их активное применение для создания функциональных наносистем. Представлены результаты исследований по синтезу и исследованию физико-химических характеристик металлополимерных комплексов и наночастиц, полученных на основе гиперразветвленных полиэфирополикарбоновых кислот второй *псевдо*генерации $\mathbf{L^I}$-$\mathbf{L^{IV}}$:



Комплексообразующая способность синтезированных полиэфирополикислот $\mathbf{L^I}$-$\mathbf{L^{IV}}$ оценена по отношению к ионам Co(II) и Cu(II). По данным спектрофотометрии установлено, что в металлокарбоксилатном центре один ион металла может быть координирован с одной или двумя карбоксильными группами, что характерно и для линейных полиакрилатов. Константы образования металлополимерных комплексов были рассчитаны по данным титрования с использованием метода Кальвина-Мельхиора (табл. 1).
Таблица 1. Составы, значения логарифмов констант устойчивости и средних ступенчатых констант ионизации комплексных соединений Co(II) и Cu(II) с гиперразветвленными полиэфирополикарбоновыми кислотами в растворе ДМСО на фоне 0.1 моль/л $LiClO_4$.

ЛИГАНД	Co(II)		Cu(II)	
	lg β'$_{1:1}$	lg β'$_{1:2}$	lg β'$_{1:1}$	lg β'$_{1:2}$
L^{I}	3.78±0.02	5.58±0.22	6.15±0.17	7.79±0.21
L^{II}	3.58±0.12	6.17±0.13	5.54±0.10	8.32±0.16
L^{III}	-	7.48±0.07	-	9.66±0.07
L^{IV}	-	8.74±0.09	-	10.19±0.15

Предложен способ синтеза наночастиц меди, основанный восстановлении металлополимерных комплексов меди гидратом гидразина или борогидридом натрия. Зафиксировано образование полимер-стабилизированных наночастиц Cu(0), для которых с ростом степени функционализации поликислоты наблюдается увеличение гидродинамического диаметра от 90 до 110 нм и уменьшение дисперсности.

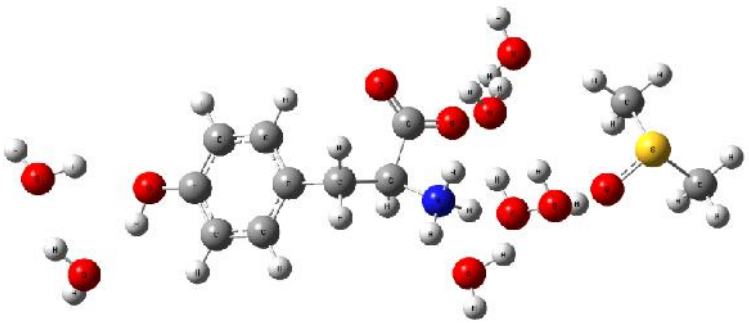
STRUCTURAL PECULIARITIES OF L-TYROSINE ASSOCIATES IN DIMETHYLSULFOXIDE AQUEOUS SOLUTIONS

Zatikyan A.L., Shilajyan H.A., Grigoryan K.R.
Yerevan State University, Yerevan, Armenia
ashkhen@ysu.am

Spectral properties of aromatic amino acids (tryptophan - Trp, tyrosine - Tyr and phenylalanine -Phe) are widely used for tracing and analyzing molecular interactions and dynamics of conformational changes in protein studies. Intermolecular (C=O···HO) and intramolecular (HN···HO-C) hydrogen bonds stabilizing the structure of proteins depend on solvent properties, especially the medium polarity changes. Dimethylsulfoxide (DMSO), a polar aprotic solvent with low relative permittivity (ε_r=48), can decrease the polarity of the aqueous solutions and form associates with water molecules of different structures via hydrogen bonding.

We present the results of spectroscopic (UV/vis, fluorescence and FTIR) and theoretical studies on structural peculiarities of L-tyrosine associates in DMSO aqueous solutions. The UV/vis (absorption) and fluorescence (emission) bands spectral characteristics (intensity and wavelengths shifts) showed the existence of more polar/competitive interactions between the components of Tyr-H_2O-DMSO system. The 3D fluorescence spectra of Tyr indicate excited-state ionization and/or resonance energy transfer of Tyr can undergo in the presence of DMSO, resulting the formation of hydrogen bonding on the aromatic hydroxyl group. Due to strong intermolecular interactions between DMSO and water molecules the both water and DMSO molecules prefer to be in mixed cluster forms, depending on the concentration of DMSO. Complexes of different composition ($1H_2O$:2DMSO and $2H_2O$:1DMSO) in DMSO aqueous solution can be formed.

The analysis of FTIR spectra showed the absence of an intense band at 1800 -1700 cm^{-1} (free ν(C=O) group absorption) indicating the existence of a probable L-tyrosine zwitterionic structure in the presence of DMSO.



Molecular structures formed in L-tyrosine-DMSO-H_2O mixtures

The theoretical studies (DFT /6-311+g(d,p) calculations) performed by the GAUSSIAN 09 software package proved that different intermolecular Tyr/H_2O associates and L-tyrosine zwitterionic structure were formed in the presence of DMSO.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ФОРМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ “ГАЛОГЕНИД КАДМИЯ – ТИОМОЧЕВИНА”

Семенов В.Н., Самофалова Т.В., Переслыцких Н.В., Такмакова Е.В.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
TSamofalova@bk.ru

С помощью термодинамического расчета на основе констант устойчивости построены диаграммы преобладания комплексных форм в растворе "галогенид кадмия - тиомочевина" (рис.). Общие закономерности наблюдаются в левых частях диаграммы. В правых характер распределительных диаграмм отличается: в рядах CdF_2–$CdCl_2$–$CdBr_2$–CdI_2 уменьшается мольная доля доминирующих аква- и однороднолигандных. Одновременно увеличиваются области устойчивости ацидокомплексов и разнолигандных. Причем от F^- к I^- растет число последних.
Рассчитанные диаграммы являются основой для выбора условий синтеза координационных соединений, а также оптимальных режимов осаждения пленок сульфидов металлов, протекающего через стадию формирования тиомочевинных комплексов.

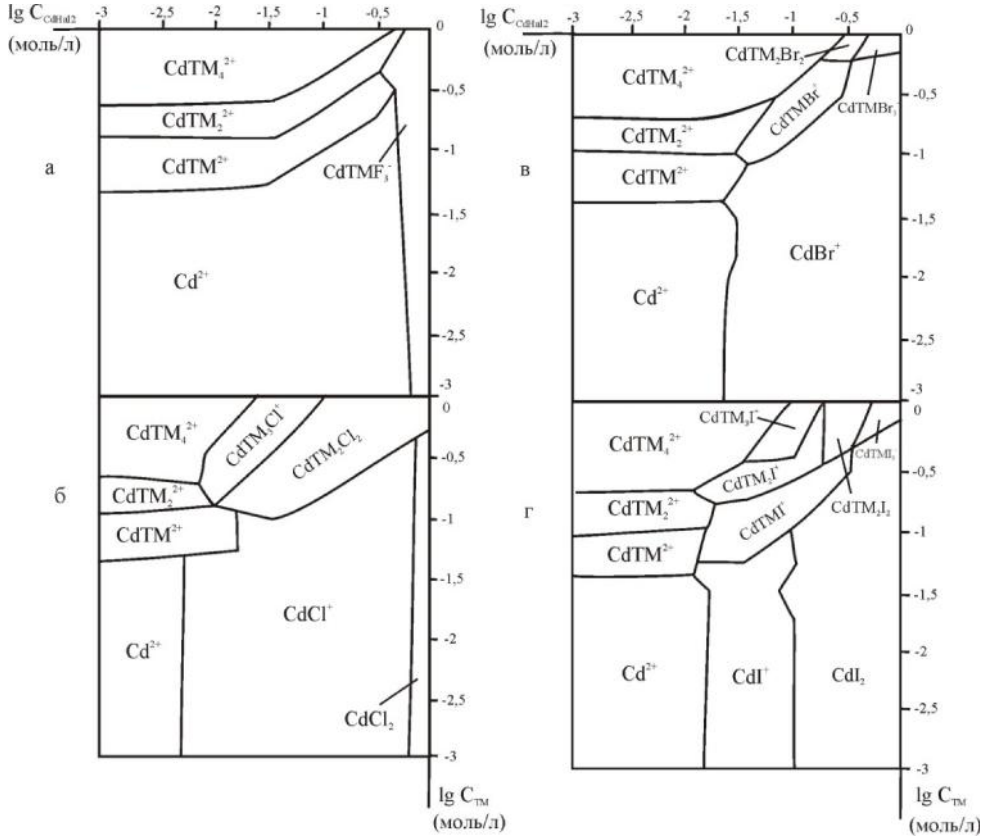


Рис. Диаграммы преобладания для систем: а) CdF_2 – ТМ; б) $CdCl_2$ – ТМ; в) $CdBr_2$ – ТМ; г) CdI_2 – ТМ.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНА НИКЕЛЯ (II) С ТРИПТОФАНОМ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОБРАЗУЮЩИХСЯ КОМПЛЕКСОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Григорян Г.С.
Ереванский государственный университет, Ереван, Армения
gevsgrig@ysu.am

Нами проводятся исследования комплексообразования “металлов жизни” первого переходного ряда (Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} и др.) с аминокислотами природного происхождения в водных растворах при различных условиях [1,2]. С целью получения экспериментальных закономерностей и сравнительных данных проведено изучение комплексообразование двухвалентного никеля с триптофаном (Trp)

методами ИК и электронной спектроскопии, а также каталитической активности образующихся комплексов на распад гидропероксида кумола в водной среде.

ИК-спектроскопические исследования проводились с использованием растворов D_2O. ИК спектры регистрировались на спектрометре “NICOLET NEXUS” с Фурье преобразованием в области от 950 до 2000 $см^{-1}$ с использованием KRS стекол. Показано, что присутствие иона никеля (II) в системе Trp+D_2O приводит к возрастанию частоты антисимметричного валентного колебания карбоксилат-иона аминокислоты ($\nu_{антис.}$=1612 $см^{-1}$) на 6 $см^{-1}$ и, одновременно, к уменьшению частоты симметричного валентного колебания той же группы ($\nu_{сим}$=1412 $см^{-1}$) на 11 $см^{-1}$. Эти данные указывают на то, что группа $–COO^-$ аминокислоты становится более асимметричным, что связано с электростатическим взаимодействием иона никеля (II) с атомом кислорода карбоксилат-иона, т.е. в системе Ni^{2+}+Trp+D_2O происходит комплексообразование.

Аналогичная закономерность наблюдается также при регистрации электронных спектров поглощения водных растворов Ni^{2+}, Trp и их смеси. Спектры регистрировались на спектрометре “Analytic Jena SPECORD 50”. Добавление Trp к водному раствору хлорида никеля (II) приводит к коротковолновому смещению максимума поглощения и увеличению молярной экстинкции из-за образования комплекса при взаимодействии компонентов. Методом насыщения установлено, что в изучаемой системе Ni^{2+}+Trp+H_2O образуются комплексы составов 1:1 и 1:2.

Изучение каталитической активности образующихся комплексов проводилось на примере реакции разложения гидропероксида кумола (ROOH) в водной среде. Надо отметить, что отдельные компоненты системы не вызывают распад ROOH в водной среде. Распад ROOH происходит только при совместном наличии иона никеля (II) и аминокислоты в водно-щелочном растворе. Кинетически показано, что из образующихся комплексов каталитическую активность проявляет только бидентантный хелатный комплекс состава 1:1 – $[NiTrp]^+$. На основании полученных данных выведено кинетическое уравнение скорости каталитического распада ROOH:

$$W_0 = -d[ROOH]_0/dt = K_{кат}[Ni^{2+}]_0[Trp]_0[ROOH]_0 = K_{эфф}[ROOH]_0,$$

где $K_{эфф}=K_{кат}[Ni^{2+}]_0[Trp]_0$ – эффективная константа скорости распада ROOH, которая в интервале температур 50-70^{0}C выражается следующим аррениусовским уравнением ($E_{эфф}$ в кДж/моль):

$$K_{эфф}=(1.87\pm0.02)10^6\exp[-(49.8\pm0.3)/RT]\ мин^{-1}.$$

1. G.S.Grigoryan, S.K.Grigoryan, D.A.Martiryan. *Proc. YSU B: Chem. Bio. Sci*., 2019, **53**, №2, 75–80.
2. G.S.Grigoryan. *Proc. YSU B: Chem. Bio. Sci*., 2020, **54**, №2, 105–111.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ РЕШЕНИЙ, НАЙДЕННЫХ РЯДОМ ИТЕРАТИВНЫХ МИНИМИЗАЦИОННЫХ МЕТОДОВ, ПРИ АНАЛИЗЕ ДАННЫХ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ОТ РАСТВОРА КРЕМНЕЗОЛЯ

Крюкова А.Е.[1.2], Конарев П.В.[1.2], Волков В.В.[1]
[1]*Федеральный научный исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
alenka3112007@yandex.ru

Метод малоуглового рассеяния (МУР) является одним из универсальных методов для исследования структуры монодисперсных растворов белков и полидисперсных систем (смесей белков, наноэмульсий, наночастиц), а также произвольных конденсированных систем (нанокомпозитов, гелей, аэрозолей, полимеров, сплавов, мезопористых материалов и т.п.). Для анализа растворов многокомпонентных систем, состоящих из различных типов полидисперсных частиц (двухслойные сферы и цилиндры, эллипсоиды, “гантелеобразные” частицы) была разработана программа MIXTURE [1], которая входит в пакет программ ATSAS [2]. С помощью программы MIXTURE можно находить средние размеры частиц, степень полидисперсности и объемные доли компонентов, а также учитывать межчастичные взаимодействия для сильно концентрированных образцов в приближении Перкуса-Йевика.

С целью поиска наиболее эффективного алгоритма для восстановления решений были исследованы на устойчивость 4 модификации программы MIXTURE, в которых реализованы следующие методы минимизации: градиентный метод с реализованным методом переменной метрики в варианте Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шанно с простыми ограничениями на параметры (**BFGS**), метод имитации отжига (**SA**), комбинация этих двух методов (**BFGS** + **SA**), а также симплекс-метод Нелдера-Мида (**NM**). В качестве объекта исследования был выбран раствор кремнезоля, состоящий из двух типов сферических частиц ТМ-50 и SM [3]. Анализ полученных данных позволил расположить методы в порядке возрастания их эффективности: **NM**, **SA**, **BFGS**, **BFGS** + **SA**. Таким образом, алгоритм поиска, с

последовательным комбинированием методов минимизации **BFGS** и **SA**, для систем сферических частиц с малоперекрывающимися объемными распределениями частиц по размерам, позволяет максимально эффективно восстанавливать функцию распределения частиц по размерам и в более широких диапазонах стартовых значений параметров, чем с использованием других предложенных алгоритмов. Развитые подходы применимы к исследованию систем различной природы, в том числе и для растворов белковых комплексов.

В будущем полученные результаты будут проверены в аналогичных исследованиях полидисперсных систем цилиндрических частиц.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-32-90190 Аспиранты).

1. P. V. Konarev et al. *J. Appl. Cryst*., 2003, **36**, 1277.
2. D. Franke et al. *J. Appl. Cryst*., 2017, **50**, 1212.
3. V. E. Asadchikov et al. *JETP Letters*, 2011, **94**, №7, 625.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КРС ПРОЦЕССОВ И РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В СРЕДЕ СЖИЖЕННОГО ХЛОРОВОДОРОДА

Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
salyulev@ihte.uran.ru

Сжиженный безводный хлороводород – еще сравнительно мало изученный растворитель с высоким давлением паров (до 50 атм) при комнатной температуре. Исследование *in situ* различных процессов в его среде проводили с помощью Раман-спектрометров “Microprobe MOLE” (Франция) и “Renishaw U1000” (Великобритания) непосредственно сквозь стенки запаянных реакционных кварцевых ампул.

В среде жидкого безводного хлороводорода хлориды щелочных, щелочно- и редкоземельных элементов практически нерастворимы, а трихлориды алюминия и галлия, как установлено нами, растворяются хорошо в виде молекул Al_2Cl_6, Ga_2Cl_6. При комнатной температуре в жидком безводном HCl тетрахлорид титана растворяется тоже в молекулярном виде (в спектрах КРС растворов, рис. 1, присутствуют только полосы тетраэдрических молекул $TiCl_4$). Полос же комплексных анионов $TiCl_6^{2-}$, которые тетрахлорид титана образует в высококонцентрированной соляной кислоте или в среде безводного HCl при минусовых температурах, в спектрах при 18–25ºC нами не зафиксировано.

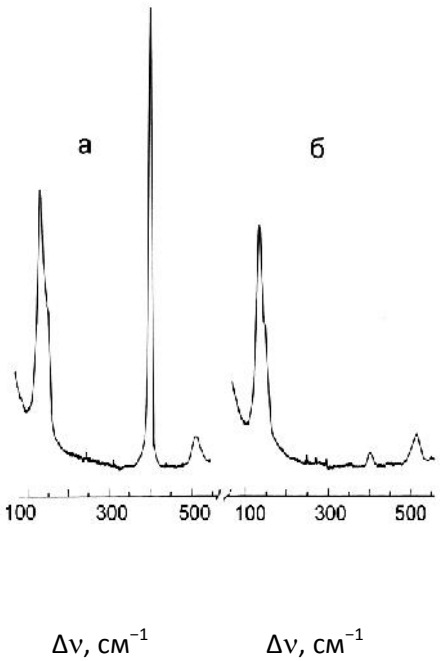


Рис. 1. Спектры КРС раствора $TiCl_4$ в жидком HCl при 25ºC (а, б – разные поляризации)

Напротив, пентахлорид фосфора при комнатной температуре хорошо растворим в безводном хлороводороде в виде комплексных катионов PCl_4^+ (а не молекул PCl_5). В спектрах КРС растворов зафиксированы полоса растворителя (жидкий HCl) − 2810 $см^{-1}$, широкая полоса с максимумом при 2550–2600 $см^{-1}$ ионов сольватированного хлора $(HCl)_nCl^-$ и линии ионов PCl_4^+ (T_d) при 658, 458, 255 и 176 $см^{-1}$. Это могло бы способствовать, по нашему мнению, образованию комплексных хлоридов различных поливалентных элементов (например, РЗЭ), содержащих фосфор(V) в составе тех же катионов – PCl_4^+.

Такие комплексные соединения, действительно, были обнаружены в поверхностном слое кристаллов хлоридов многих элементов после их выдержки в жидком HCl в присутствии PCl_5 в течение нескольких суток при комнатной температуре.

Установлено, что растворенный в безводном хлороводороде трихлорид алюминия при комнатной температуре взаимодействует с хлоридами щелочных металлов, образуя на поверхности их частиц хлорокомплексы только одного состава – $M[AlCl_4]$. Даны также примеры других процессов и реакций.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $TlCl_3$ С TlCl В ИХ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЯХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
salyulev@ihte.uran.ru

Хлорид таллия (III) имеет низкую термическую устойчивость. С помощью прямого структурочувствительного метода – спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектрометры “Microprobe MOLE” и “Renishaw U1000”) нами показано, что при хлорировании металлического таллия хлором под давлением 1 атм при 450ºС образуются расплавленные смеси с приблизительно эквимольным соотношением концентраций моно- и трихлоридов таллия (в спектрах расплава и застывшего плава доминируют полосы комплексных анионов $TlCl_4^-$). В зависимости от температуры и давления хлора в расплавленных смесях (и плавах) фиксируются следующие анионные группировки:

$$Cl^- \leftrightarrow TlCl_6^{3-} \leftrightarrow TlCl_5^{2-} \leftrightarrow TlCl_4^- \leftrightarrow Tl_2Cl_7^- \leftrightarrow Tl_3Cl_{10}^- \leftrightarrow Tl_nCl_{3n+1}^- \leftrightarrow \text{“}TlCl_3\text{”}.$$

В ходе многочасовой выдержки солевых расплавов $TlCl–TlCl_3$ в вакууме при поэтапном повышении температуры расплавы постепенно теряют хлор в результате термической диссоциации комплексных ионов таллия (III). При этом равновесия между комплексными группировками сдвигаются в левую сторону. При максимальной температуре нагрева (560ºС) из расплавленных смесей при их вакуумировании начинает улетучиваться в заметных количествах TlCl, в то время как примесь трихлорида, образующего в расплавах прочные комлексные анионы $TlCl_6^{3-}$, еще остается.

Повышение давления хлора и понижение температуры сдвигают указанные выше равновесия в расплавах в правую сторону. Однако даже в присутствии жидкого, суб- и сверхкритического хлора при повышенных давлениях последнего (до 120 атм) при 145−185ºС образуются только расплавы $TlCl−TlCl_3$ с высокой (более 67 мол. %) концентрацией трихлорида, входящего в состав сложных комплексных группировок $Tl_nCl_{3n+1}^-$, n ≥ 3 [1]. В застывшем плаве $TlCl_3$ все же присутствует (рис. 1), но с примесью монохлорида в составе соединения $Tl[TlCl_4]$.

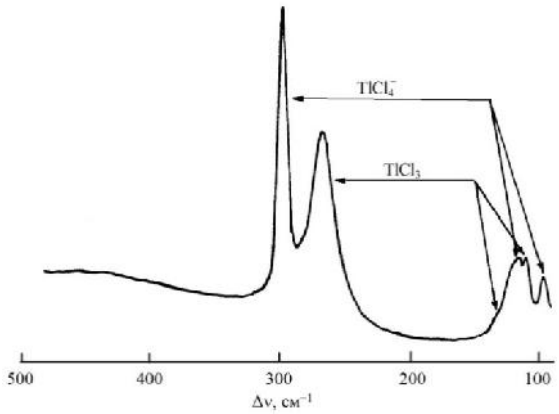


Рис. 1. Спектр КРС нижней части солевого плава, полученного после выдержки расплавленной смеси $TlCl–TlCl_3$ при температуре 160ºС под давлением газообразного хлора 80–90 атм.

Таким образом, с помощью КРС-спектроскопии, установлено, что варьирование в широких пределах давления хлора в газовой атмосфере и температуры приводит к существенному изменению состава смешановалентных (I, III) хлорокомплексов и мольно-долевого соотношения $TlCl/TlCl_3$. Однако описанным способом не удается получить, в предельном случае, чистые расплавы моно- и трихлорида таллия.

1. А.Б. Салюлев, И.Д. Закирьянова. *Расплавы*, 2012, № 6, 63–71.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИМИНОДИАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Щеглова Н.В.[1], Попова Т.В.[2], Феофанов М.С.[1]
[1]*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия*
[2]*Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия*
ecoanalit@marsu.ru

Исследование комплексных соединений кобальта(III) в настоящее время является весьма актуальным. Достаточно отметить, что комплексные соединения кобальта(III) в N,O-координационном окружении являются эффективными катализаторами гомогенного окисления органических субстратов и обладают уникальными антибактериальными свойствами. Большой интерес представляет получение новых

комплексных соединений высокоокисленного кобальта, изучение их строения и свойств, а также подбор оптимальных условий синтеза координационных частиц определённого состава. Ранее были детально изучены процессы образования полиаминополикарбоксилатов кобальта(III) в водных растворах с анионами ряда полиаминополикарбоновых комплексонов таких, как нитрилотриуксусная, этилендиаминтетрауксусная и диэтилентриаминпентауксусная кислоты, подобраны оптимальные условия формирования координационных частиц определённого состава и надёжно оценены их константы устойчивости [1-3]. Показано, что высоокисленное состояние катионов кобальта в растворах полиаминополикарбоксилатных комплексообразующих реагентов может быть достигнуто при использовании в качестве реагента-окислителя пероксида водорода, а образующиеся хелаты кобальта(III) характеризуются высокой термодинамической устойчивостью.

При изучении процессов комплексообразования кобальта(III) с иминодиуксусной кислотой (Ida) было установлено, что применение пероксида водорода как окислителя в комплексообразующей водной системе кобальт(II)-Ida не обеспечивает полноту окисления катионов кобальта(II) и в растворе преимущественно формируются моно- и бис-иминодиацетаты кобальта(II). Для получения иминодиацетатов кобальта(III) предварительно синтезировали тригидрат трикарбонатокобальтат(III) натрия, который растворяли в горячем водном растворе иминодиуксусной кислоты. Водный раствор бис-иминодиацетата кобальта(III) малиново-фиолетового цвета имеет характерный дуплетный электронный спектр поглощения с максимумами полос светопоглощения на длинах волн 440 и 545 нм. Установлено, что образующийся хелат кобальта(III) устойчив в широком интервале значений pH, включая среды с высокой кислотностью (ΔpH 0 - 8,1). Логарифм константы устойчивости депротонированных координационных частиц состава $[Co(Ida)_2]^-$ составляет 20,32±012. Как и в случае других полиаминополикарбоксилатов кобальта(III), термодинамическая устойчивость бис-иминодиацетата кобальта(III) значительно больше аналогичной характеристики бис-иминодиацетата кобальта(II) (lgβ = 12,06).

1. Н.В. Щеглова, Т.В. Попова, А.А. Яровикова, А.И. Шевченко, С.С. Ахтямова, С.Ю. Софьина. *Вестник Технологического университета*, 2016, **19**, 42-46.
2. Н.В. Щеглова, А.И. Шевченко, Т.В. Попова, Т.В. Смотрина, С.Ю. Софьина. *Вестник Технологического университета*, 2016, **19**, 29-32.
3. А.И. Шевченко, Н.В. Щеглова, Т.В. Смотрина, Т.В. Попова. *Известия Уфимского научного центра РАН*, 2014, **3**, 91-93.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТОВ ХРОМА(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Щеглова Н.В.[1], Попова Т.В.[2], Крылов И.А.[1]
[1]*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия*
[2]*Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия*
ecoanalit@marsu.ru

Реакции образования комплексных соединений хрома(III) в водных растворах представляют особый интерес в том числе и в плане расширения возможностей практического применения таких координационных соединений [1-3]. В данном исследовании изучение кинетики и механизма реакции лигандного обмена в водных растворах, содержащих аквакоординированные катионы хрома(III) и оксиэтилидендифосфоновую кислоту (oedph, H_5L), выполнено спектрофотометрическим методом при варьировании значений концентраций компонентов, pH и температуры растворов в широких диапазонах. Полученные концентрационные зависимости изменения величины светопоглощения растворов позволили определить первый общий порядок реакции комплексообразования в системе хром(III)-oedph и смоделировать механизм процессов хелатирования катионов хрома(III) в растворе. Установлено, что лимитирующей стадией реакции образования комплексных частиц состава $[CrH_3L]^+$ (lgβ = 2,80) и $[CrH_2L]^0$ (lgβ = 7,11) является реорганизация ионной пары гексааквахрома(III) с протонированными анионами лиганда во внутрисферный комплекс. Ассоциативный механизм процессов комплексообразования подтверждается низким значением энергии активации реакции, которая составляет 142,8 кДж/моль. Существенное влияние на скорость реакции хелатирования хрома(III) оказывает кислотность среды, а максимальное значение константы скорости при 20°C, равное $2{,}38\cdot10^{-6}$ моль·л$^{-1}$с$^{-1}$, соответствует интервалу ΔpH 3,5-4,1, который является оптимальной областью pH для нахождения оксиэтилидендифосфонатов хрома(III) в водных растворах. Математической обработкой кинетических кривых, полученных при изучении влияния ионной силы раствора (KCl) на кинетику хелатирования катионов хрома(III), показано, что, увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению значений константы скорости реакции вследствие отрицательного катализа реакции разноименных ионов и благодаря образованию ассоциатов с полной или частичной компенсацией заряда.

Значение константы скорости реакции комплексообразования хрома(III) с oedph при бесконечном разбавлении раствора составляет $1{,}14 \cdot 10^{-6}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$. Изучено влияние концентрации катализатора гидрокарбоната натрия на скорость лигандного обмена в координационной сфере хрома(III) и установлено, что наиболее значительное изменение константы скорости реакции наблюдается только в том случае, когда содержание катализатора сравнимо с концентрацией катионов хрома(III) и практически не зависит от кислотности среды.

1. Т.В. Попова, Н.В. Щеглова, Е.В. Мотовилова, Т.В. Смотрина. *Бутлеровские сообщения*, 2013, **36**, 110-114.
2. Н.А. Иванова, Н.В. Щеглова. *Современные проблемы медицины и естественных наук: сб. ст. Всерос. науч. конф.*, 2018, 283-286.
3. Д.Д. Уткина, Н.В. Щеглова. *Современные проблемы медицины и естественных наук: сб. ст. Междунар. науч. конф.*, 2019, **8**, 247-249.

УСТОЙЧИВОСТЬ ИЗОНИКОТИНАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu^{2+} В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Гущина А.С., Куранова Н.Н.
Ивановский государственный химико-технологический университет
guschina_as@isuct.ru

Изоникотинамид, как и его структурный изомер никотинамид, проявляет биологически активные свойства. Никотинамид является витамином РР, а изоникотинамид проявляет противоположные ему свойства. Представляется интересным сравнить влияние растворителя на равновесия реакций с участием этих двух лигандов.

В настоящей работе получены константы кислотно-основного взаимодействия изоникотинамида и константы устойчивости его комплексов с ионами меди (II) в широком составе растворителей вода-этанол и вода-диметилсульфоксид.

Константы устойчивости комплексов рассчитывали из данных pH-метрического титрования с помощью компьютерной программы KEV [1]. При проведении эксперимента в герметичную термостатируемую ячейку помещали водно-органический раствор, содержащий 0.02 моль/л $Cu(ClO_4)_2$ и 0.01 моль/л $HClO_4$ (T = 298.2 ± 0.1 K), фоновый электролит – перхлорат натрия (0.25 моль/л). Количество добавляемого титранта – водно-органического раствора изоникотинамида (0.3 моль/л) – определяли гравиметрически. Константы протонирования, необходимые для расчета констант устойчивости комплексов, в растворителе вода-этанол получены нами ранее [2].

Замена воды на водно-органический растворитель приводит к увеличению устойчивости изучаемого комплекса. Подобная закономерность наблюдается и для комплексов ионов Cu^{2+} с никотинамидом в водно-этанольных растворах. Однако изменение устойчивости проявляется в меньшей степени, чем в случае изоникотинамида. В водно-диметилсульфоксидных растворах наблюдается уменьшение устойчивости комплексов с никотинамидом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FZZW-2020-0009).

1. A.N. Meshkov, G.A. Gamov. *Talanta*, 2019, **198**, 200-205.
2. Н.А. Чеснокова, А.С. Гущина, Н.Н. Куранова. *Межвузовский сборник научных трудов "Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов"*, 2019, **11**, 374–379.

ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПИРРОЛИДИНОФУЛЛЕРИДЫ БИСАРЕНХРОМА В РАСТВОРЕ ТГФ

Маркин Г.В., Кетков С.Ю., Лопатин М.А., Шавырин А.С., Куропатов В.А., Черкасов А.В., Беликов А.А.
ФБГУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
mag@iomc.ras.ru

(Ацетилциклопентадиенил)((5′Jбензил J2’Jметил J5′Jгидро J1′*H*Jпирроло[3′,4′:1,9](C_{60}JI_h)[5,6]фуллерен J2′Jил)циклопентадиенил)железо (**1a**) и фуллерены **1b, 1c** взаимодействует с бис(3,5-диметил-третбутилбензол)хромом (**2a**) в растворе PhMe с образованием соответственно 5′-бензил-2′-(1’-ацетил-ферроценил)-2′-метил-5′-гидро-1′*H*-пирроло[3′,4′:1,9]-(C_{60}-I_h)[5,6]фуллерида бис(3,5-диметил-третбутилбензол)хрома (**3a**) и фуллеридов **3b, 3c**. Фуллериды **3a-c** не растворимы в алифатических и ароматических углеводородных растворителях, хорошо растворимы в ТГФ. NIR спектры фуллеридов **3a-**

c в растворе ТГФ имеют полосу поглощения типичную для анион-радикалов **[1a-c]**$^{J\delta}$ (950-1010 нм). Спектр ЭПР фуллерида **3a** в растворе ТГФ содержит сигналы, относящиеся к анион-радикалам **[1a]**$^{J\delta}$ (g=1.9995) и катион радикалам **[2a]**$^{+\delta}$ (g=1.9869), значит фуллериды **3a-c** являются анион-радикальными солями, и в растворе ТГФ не димеризуется. Все работы проведены в инертной атмосфере.

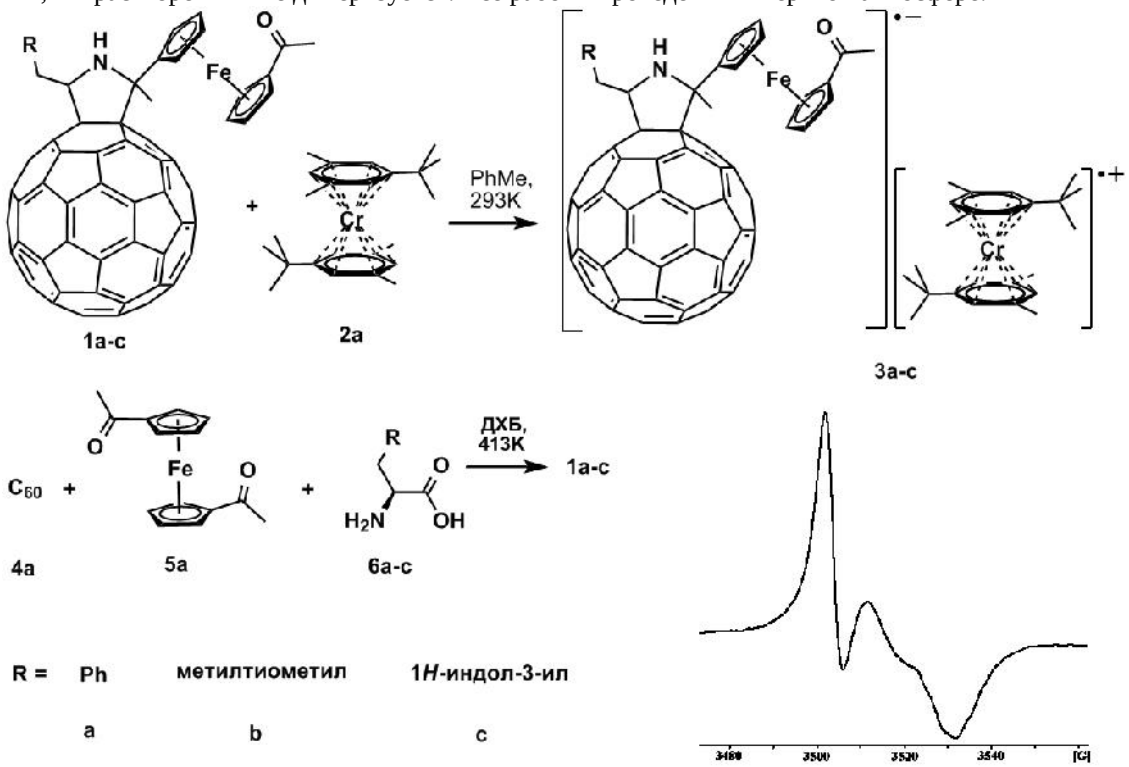


Рис.1 Синтез и спектр ЭПР **3a** в растворе ТГФ

Работа поддержана РФФИ (№ 19-03-00755, № 19-53-52001), ФЦП (RFMEFI62120X0040) с использованием Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН»

ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ ИОДИДА НАТРИЯ В СМЕСЯХ ИЗОПРОПАНОЛ-ВОДА ПО ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Ахапкина Т.Е., Соловьев С.Н.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
snsol@muctr.ru

В сообщении анализируются термохимические величины – энтальпии разбавления растворов иодида натрия в смесях изопропанол-вода, содержащих 90, 80 и 60 масс.% спирта, и теплоемкости названных растворов, полученные прямыми калориметрическими измерениями.

Найденные термохимические величины были обработаны в рамках простейшей модели ионной ассоциации, предполагающей наличие в растворе равновесия между ионами и ионной парой одного вида [1, 2]. Полностью ионизированная часть электролита описывалась при любых концентрациях теорией Дебая-Хюккеля во втором приближении. Раствор ионных пар рассматривался как идеальный, коэффициенты активности ионов рассчитывались по теории Дебая-Хюккеля.

По результатам измерения энтальпий разбавления были определены энтальпии и константы ионной ассоциации, а по величинам теплоемкости – константы ионной ассоциации. В пределах погрешности измерений отмечается совпадение значений констант ассоциации, найденных по результатам измерений энтальпий разбавления и теплоемкости.

Таким образом, простейшая модель ионной ассоциации удовлетворительно описывает концентрационную зависимость термохимических свойств исследованных растворов вплоть до единиц моляльности.

1. Т.Е. Ахапкина, А.А. Гуров, С.Н. Соловьев, С.В. Кожевникова. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2019, **1 (82)**, 77-87.
2. С.Н. Соловьев, Т.В. Хекало. *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*, 1989, **158**, 129-138.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ВИТАМИНА B_{12} С ДНК МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

Саркисян А.Р., Маркарян Ш.А.,
Ереванский государственный университет, Ереван, Армения
hassarg@ysu.am

Методом УФ-видимой спектроскопии исследована комплексообразование витамина B_{12} с ДНК в фосфатном буфере (pH=7.4), при комнатной температуре. Процесс комплексообразования приводит к снижению характерного поглощения витамина при 361нм (рис.1).

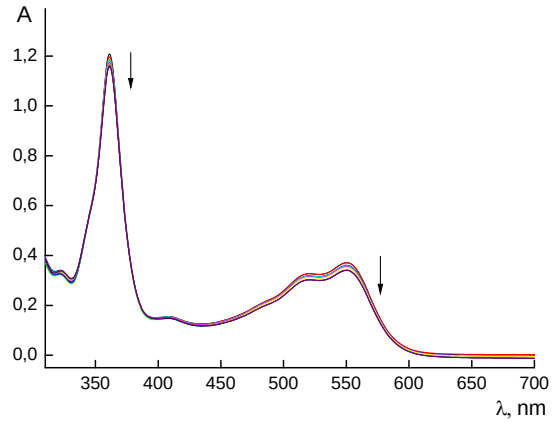


Рис. 1 Спектры поглощения витамина B_{12} в фосфатном буфере pH=7.4, при наличии ДНК: [ДНК]=0.0, $0.87\cdot10^{-4}$, $1.74\cdot10^{-4}$, $2.61\cdot10^{-4}$, $3.48\cdot10^{-4}$, $4.35\cdot10^{-4}$, $5.22\cdot10^{-4}$, $6.96\cdot10^{-4}$, $7.83\cdot10^{-4}$, $8.70\cdot10^{-4}$ л·моль$^{-1}$, $[B_{12}]= 5.56\cdot10^{-5}$ л·моль$^{-1}$

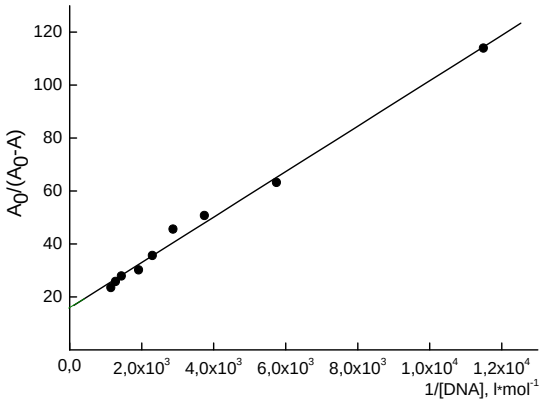


Рис.2. Зависимость $\frac{A_o}{A-A_o}$ от $\frac{1}{[DNA]}$

С помощью уравнения $\frac{A_0}{A_0-A}=\frac{£_f}{£_b-£_f}+\frac{£_f}{£_b-£_f}\cdot\frac{1}{K_b[DNA]}$ [1] графическим методом определена константа связывания K_b (рис. 2), где A_0 и A поглощения витамина, $£_f$ и $£_b$ значения молярного коэффициента поглощения при 361 нм в отсутствии и присутствии ДНК соответственно, а $[DNA]$ – концентрация ДНК. Величина константы связывания составила $K_b = 1.85\cdot10^3$ л·моль$^{-1}$.

1. R. Hajiana, P. Hossainia, Z. Mehrayina et al. *J. Pharm. Anal.,* 2017, **7**, 176–180.

SOLVATES FORMATION ON UPON GRAPHITE OXIDE SWELLING IN POLAR SOLVENTS

Avramenko N.V., Rebrikova A.T., Parfenova A.M., Usoltseva L.O., Mikheev I.V., Volkov D.S., Senyavin V.M., Korobov M.V.
Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia
natvas2709@gmail.com

The structures formed by two interaction of graphite oxides GO with polar liquids (Swollen Structures, SwSt) are defined by temperature and external pressure and are different for different types of polar liquids and GO [Brodie GO (B-GO) versus Hummers GO (H-GO)]. Extensive characterization of these materials provides evidence that SwSt of B-GO are more regular compared to H-GO. The former were similar to the binary phases with fixed composition, while the latter were with the solid solution in the two component systems. Brodie graphene oxide is also known to exhibit much better mechanical properties both for individual flakes and for multilayer membranes. Reversible phase transformation of SwSt were found on heating / cooling in the system of B-GO with methanol, acetonitrile and several other polar liquids [1, 2]. These transformations were interpreted as incongruent melting of SwSt of B-GO with partial release of the sorbed liquid [3]. Such transformations were never observed for SwSt of H-GO. We used Brodie oxidation materials with one and two step oxidation. Note that the difference between step 1 and 2 (B-GO 1, B-GO 2) is relatively small. The averaged C/O ratio as measured by X-ray photoelectron spectroscopy was 2,7±0,2 (5 samples). The molecular mass of B-GO was estimated to be 189/mol. Organic liquids CH_3-(CH_2)n-OH (n=0 to n=8) and CF_3CH_2OH, CH_3CH_2CN were with purity >99% according to differential scanning calorimetry (DSC).

Swelling of B-GO was studied for a series of normal alcohols from methanol to 1-nonanol. Swelling is combination of two processes, namely, sorption of liquids into the interplane space of GO and of simultaneous increase of interplane distances. Isopiestic, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric and DSC data demonstrated that sorption polar liquids into GO lamellas formed the set of regular swollen structures simple binary "solid solvates", characterized by the distance between the GO planes and the value of sorption. Temperature composition behavior of the swollen structures was adequately described by conventional binary phase diagrams. Phase transformation of the low temperature swollen structures of B-GO with 1-nonanol gave a clear example of incongruent melting transition typical for the binary solvates. A discreet set of the interplane distances observed by XRD and the stepwise equilibrium desorption pointed to the layered arrangement of solvent molecules in the swollen structures. The swollen structures with one to five parallel layers were observed for a series of normal alcohol with B-GO. The average volume of one layer 0,36±0,06 cm^3g^{-1} B-GO was almost the same for rather different organic liquids and was possibility restricted by the internal geometry of B-GO. The internal available for the sorption of the first layer was reasonably estimated from geometrical parameter of B-GO.

This work was supported by the RFBR grant 19-08-00498.

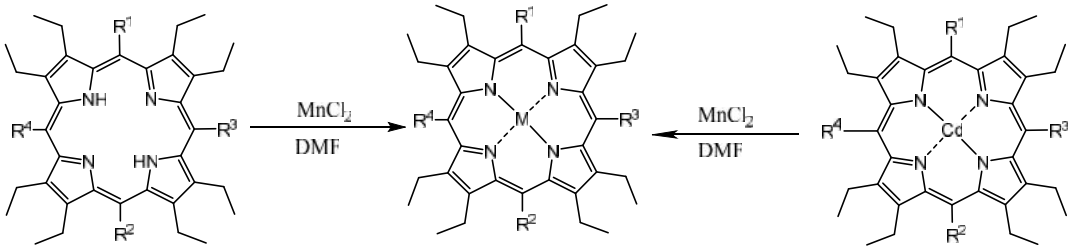
1. A.V. Talyzin, A. Klechikov, M.V. Korobov, A.T. Rebrikova, N.V. Avramenko, M.G. Fardin, N. Severin, J.P. Rabe. *Nanoscale*, 2015, **7**, 12625-12636.
2. A. Klechikov, S. Jinhua, I.A. Baburin, S. Gotthard, A.T. Rebrikova, N.V. Avramenko, M.V. Korobov, A.V. Talyzin. *Nanoscale*, 2017, **9**, 6929-6936.
3. M.V. Korobov, A.V. Talyzin, A. T. Rebrikova, E. A. Shilayeva, N. V. Avramenko, A. N. Gagarin, N. B. Ferapontov. *Carbon*, 2016, **102**, 297–303.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА *МЕЗО*-ЗАМЕЩЕННЫХ Mn(II, III)-ОКТАЭТИЛПОРФИРИНОВ

Чижова Н.В.[1], Бондарев В.А.[2], Мамардашвили Н.Ж.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
nvc@isc-ras.ru

Марганецпорфирины представляют интерес в связи с их высокой биологической активностью. Комплексы марганца с электроноакцепторными заместителями в порфириновом макроцикле могут быть использованы при создании материалов с увеличенной n-проводимостью.

С целью разработки оптимальных условий синтеза марганецпорфиринов, в работе исследованы реакции координации октаэтилпорфирина (**1**), 5-нитро-октаэтилпорфирина (**2**), 5,15-динитро-октаэтилпорфирина (**3**), 5,10,15-тринитро-октаэтилпорфирина (**4**), 5,10,15,20-тетранитро-октаэтилпорфирина (**5**) и металлообмена их кадмиевых комплексов (**6**-**10**) с хлоридом марганца(II) в диметилформамиде (ДМФА) (схема).



1 - 5

$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$, M = ClMn(III) (**11**),
$R^1 = NO_2$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$, M = ClMn(III) (**12**),
$R^1 = R^2 = NO_2$, $R^3 = R^4 = H$, M = ClMn(III) (**13**),
$R^1 = R^2 = R^3 = NO_2$, $R^4 = H$, M = Mn(II) (**14**),
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = NO_2$, M = Mn(II) (**15**).

6 - 10

Показано, что с увеличением количества нитрогрупп в *мезо*-положениях октаэтилпорфирина наблюдается существенное изменение условий образования соответствующих порфиринатов марганца. Так, комплексообразование порфирина **2** с $MnCl_2$ (мольное соотношение реагентов 1:20) в кипящем ДМФА протекает в течение 30 мин с образованием 5-нитро-октаэтилпорфирината ClMn(III) (**12**). В аналогичных условиях, при взаимодействии порфирина **5** с $MnCl_2$ в ДМФА уже при комнатной температуре в течение 1 ч получен 5,10,15,20-тетранитро-октаэтилпорфиринат Mn(II) (**15**). Данный факт можно объяснить ослаблением внутрициклических NH-связей при введении в макроцикл электроноакцепторных нитрогрупп. Обратная картина наблюдается при синтезе марганецпорфиринов с использовании реакции металлообмена. При взаимодействии октаэтилпорфирината Cd(II) с $Mn(Cl)_2$

(мольное соотношение 1:10) в ДМФА уже при комнатной температуре в течение 15 мин образуется октаэтилпорфиринат Mn(III) (**11)**. Тринитрозамещенный октаэтилпорфиринат Mn(II) (**14**) получен при нагревании до температуры кипения диметилформамидного раствора комплекса **9** с 20-кратным избытком $Mn(Cl)_2$. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ^{1}H-спектроскопии и масс-спектрометрии.

* *Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект №19-73-20079*

СТРОЕНИЕ ГИДРАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДА И РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ СИСТЕМЫ

Майоров В.Д.[1], Волошенко Г.И.[1], Кислина И.С.[1], Тараканова Е.Г.[2]
[1]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
proton@chph.ras.ru

Детальная информация о межкомпонентном взаимодействии в растворах может быть получена при совместном использовании метода колебательной спектроскопии в широком диапазоне частот и составов растворов и квантово-химических расчетов, основанных на знании закономерностей образования комплексов с водородными связями в бинарных системах [1]. Такой подход реализован в настоящей работе при изучении состава, условий образования, структурных и энергетических параметров гетероассоциатов (ГА), присутствующих в водных растворах диметилацетамида (ДМАА).

Методами ИК спектроскопии МНПВО и теории функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) исследованы особенности гидратации и определены концентрационно-структурные зоны в системе ДМАА–H_2O. Установлены состав, строение, энергии образования и относительные прочности присутствующих в ней гидратных комплексов. Путем анализа концентрационных зависимостей ИК поглощения водных растворов ДМАА на разных частотах показано, что в них последовательно образуются ГА со стехиометрическими соотношениями компонентов ДМАА:H_2O, равными 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4. Они представляют собой полициклические комплексы 2ДМАА·H_2O, 4ДМАА·4H_2O, 2ДМАА·4H_2O и 2ДМАА·8H_2O, имеющие следующие особенности. Относительная стабильность гидратов ДМАА монотонно возрастает от 3.25 до 6.11 ккал/моль по мере увеличения в них доли молекул воды. Входящие в комплекс молекулы ДМАА непосредственно не связаны друг с другом.

На основании полученных результатов в водных растворах ДМАА выделены пять концентрационно-структурных областей: ДМАА–2:1 с основным структурным фрагментом 2ДМАА·H_2O (**1**); 2:1–1:1 с основными структурными фрагментами 2ДМАА·H_2O и 4ДМАА·4H_2O (**2**); 1:1–1:2 с основными структурными фрагментами 4ДМАА·4H_2O и 2ДМАА·4H_2O (**3**); 1:2–1:4 с основными структурными фрагментами 2ДМАА·4H_2O и 2ДМАА·8H_2O (**4**); 1:4–H_2O с основным структурным фрагментом 2ДМАА·8H_2O (**5**). В областях **1** и **5** кроме указанных ГА присутствуют также молекулы ДМАА или H_2O соответственно. В областях **2**–**4** компоненты раствора практически полностью связаны в гидраты.

1. E.G. Tarakanova, G.V. Yukhnevich, I.S. Kislina, V.D. Maiorov. *Phys. Wave Phenom.*, 2020, **28**, 168-175.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА (I) С 18-КРАУН-6-ЭФИРОМ В СМЕШАННЫХ ВОДНО-ТЕТРАГИДРОФУРАНОВЫХ РАСТВОРАХ

Эпов О.А., Фабинский П.В.
Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия
pvfab@ngs.ru

Краун-соединения – вещества, обладающие высокой селективностью к процессу комплексообразования с ионами, совпадающими по размеру с полостью, в которой он размещается [1]. По отношению к ионам серебра (I) высокая селективность наблюдается с 18-краун-6-эфиром, что исследована нами [2] и другими авторами в ряде растворителей различной природы. Тетрагидрофуран (ТГФ) сопоставим по полярности с изученными ранее средами, тем не менее имеет свои особенности, что вызывает интерес по изучению в нем процесса комплексообразования.

Изучение процесса комплексообразования проводили методом прямого потенциометрического титрования. Индикаторным электродом являлся серебряный, а в качестве сравнительного – стеклянный. Измерение ЭДС проводили с помощью pH-метра-термометра НИТРОН-pH (± 1 мВ). Запись показаний ЭДС проводили в режиме реального времени.

Для изучения влияния состава смешанного водно-тетрагидрофуранового растворителя на устойчивость комплекса серебра (I) с 18-краун-6-эфиром были приготовлены растворы с мольными долями (N) ТГФ от 0,1 до 0,6. По результатам измерения ЭДС были рассчитаны константы устойчивости комплекса, которые представлены в таблице.

Константы устойчивости комплексов серебра (I) с краун-эфиром в зависимости от мольной доли ТГФ

N (ТГФ)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
lg K	1,61	1,92	1,94	2,25	2,32	2,39

Как видно из табличных данных, с увеличением мольной доли ТГФ в составе смешанного растворителя устойчивость комплекса растет. Это можно объяснить с позиции теории жестким и мягких кислот и оснований Пирсона. ТГФ является жестким основанием, а ион серебра (I) -мягкой кислотой [3], поэтому сольватация катиона растворителем затруднена, но это усиливает процесс комплексообразования катиона с краун-эфиром, что подтверждается ранее опубликованными данными [2, 4].

1. М. Хираока. *Краун-соединения. Свойства и применение*. М.: Мир, 1986.
2. Д.А. Феофанов, М.Ю. Пенин, О.А. Эпов, П.В. Фабинский. *Ж. сибир. фед. у-та. Химия*, 2019, **12(3)**, 374-381.
3. В.В. Москва. *Соросовский образовательный журнал*, 1996, **12**, 33-40.
4. М.А. Ковалева, П.В. Фабинский, Д.А. Феофанов, В.А. Федоров. *Вестник таджикского нац. у-та. Серия естественных наук*, 2014, **¼(153)**, 50-54.

ПЕРВИЧНАЯ СТАДИЯ ОЗОНОЛИЗА ЭТЕНА И БУТАДИЕНА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Мамин Э.А.[1,2], Крисюк Б.Э.[1,3], Майоров А.В.[4,5]
[1]*Российский Экономический Университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия.*
[2]ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, *Москва, Россия*
[3]*Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия*
[4]*National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, US*
[5]*Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН, Москва, Россия*
yeldar443@mail.ru.

Реакция озонолиза имеет множество областей применения — определение кратных связей, построение атмосферных кинетических моделей и пр. Продукты реакций озона с двойной связью являются одним из источников вторичных аэрозолей. Реакция озона с двойной связью является важным каналом образования гидроксильного радикала, одного из основных окислителей в реакциях, происходящих в верхних слоях атмосферы

Первичная стадия реакции озона с этиленом и олефинами подразумевает последовательное образование промежуточного вандерваальсова комплекса, переходного состояния (симметричное при синхронном образовании сигма-связей (Криге) и несимметричного (Демура), имеющего бирадикальный характер), далее первичного озонида или эпоксида, а затем и вторичных продуктов. Не смотря на большой объем литературных данных, неясным остается механизм превращения продуктов первой и последующих стадий, а элементарные акты самих отдельных стадий в некоторых случаях являются предметом отдельных исследований. Это в особенности касается образования первичного озонида.

Ранее было показано [1], что метод B2PLYP с базисом aug-cc-pVDZ оказывается подходящим для расчета энергии активации и константы скорости реакции озонолиза алкенов и диенов. Так же было показано, что в случае сопряженных двойных связей бутадиена действительно имеет место конкуренция обоих механизмов озонолиза, причем соотношение констант скорости озонолиза примерно 6:1 в пользу механизма Криге.

Выполнены квантовохимические расчеты реакции первичной стадии озонолиза этена и бутадиена методами B2PLYP (базисные наборы aug-cc-pVDZ и aug-cc-pVTZ) и M06-2x (6-311++G** и 6-311++G(2df,2pd)) в газовой и жидкой фазе. Учет влияния растворителя (воды и тетрахлорида углерода) выполняли методом поляризованного континуума (PCM), модели растворителя на основе электронной плотности (SMD) и модели Онзагера. Произведено сравнение констант скорости реакции по различным механизмам присоединения. Показано, что с ростом полярности растворителя сольватация увеличивается скорость реакции как по механизму Криге, так и по механизму Демура, причем последняя реакция ускоряется в большей степени. Сравнение с экспериментом дало возможность оценить клеточный эффект в данной реакции.

1. B.E Krisyuk, A.V. Maiorov, A.A. Popov. *Kinet. Catal.* 2016, **57**, 326–332.

СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ И РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ ИОНАМИ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Артемкина Ю.М., Акимова И.А., Щербаков В.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
shcherb@muctr.ru

Существование максимума на зависимостях удельной электропроводности (ЭП) растворов электролитов и ионных жидкостей в полярных растворителях связано с процессами сольватации и ассоциации в рассматриваемых растворах. В разбавленных растворах молекул растворителя достаточно для сольватации ионов и удельная ЭП повышается с ростом концентрации за счет увеличения числа ионов в растворе. При концентрации, превышающей c_{max}, молекул растворителя уже не хватает для полной сольватации ионов. В результате, в растворе начинают протекать процессы ассоциации. Процессы ассоциации не могут не оказать влияние на величину удельной ЭП, которая уменьшается с ростом концентрации в области $c \geq c_{max}$.

Расстояние между растворенными частицами (молекулами и ионами) будет зависеть от их концентрации c (моль/л). Если катион и анион сольватированы, то расстояние между ними не может быть меньше удвоенной величины диаметра молекул растворителя. При условии, что одна молекула электролита при диссоциации образует n ионов, на один ион в одном литре раствора приходится объем, равный

$$V = \frac{10^{-3}}{nN_A c}, \text{ м}^3. \quad (1)$$

Среднее расстояние между ионами d в растворе окажется равным:

$$d = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{nN_A c}} = \frac{11{,}84 \cdot 10^{-10}}{\sqrt[3]{nc}}, \text{ м}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) можно вычислить концентрацию c (моль/л), отвечающую различным величинам расстояний d между частицами в растворах. Преобразуя это уравнение, получаем для c:

$$c = \frac{10^{-3}}{d^3 \sqrt[3]{nN_A}} = \frac{1{,}66 \cdot 10^3}{d^3 \sqrt[3]{n}}, \text{ моль/л}. \quad (3)$$

В уравнении (3) величина d подставляется в Å (10^{-10} м). Используя выражение (3) и удвоенное значение диаметра молекул растворителей можно рассчитать также концентрацию раствора электролита, при которой следует ожидать максимум на концентрационной зависимости удельной ЭП в растворах. В водных растворах I-I электролитов c_{max}=4,94 моль/л. В растворах ионных жидкостей в диметилсульфоксиде c_{max}=1,25 моль/л, а в диметилформамиде – c_{max}=1,15 моль/л.

При $c \geq c_{max}$ между ионами в растворе уже не могут разместиться две молекулы растворителя. В результате один из ионов теряет свою сольватную оболочку, что приводит к усилению ассоциации ионов и, следовательно, к уменьшению удельной ЭП растворов. В этой области концентраций ($c \geq c_{max}$) между ионами располагается одна молекула растворителя, поэтому можно предположить, что в растворах электролитов и ионных жидкостей в полярных растворителях образуются ионные пары, разделенные одной молекулой растворителя.

FLUORESCENCE STUDY OF 2-(5-MERCAPTO-1,3,4-OXADIAZOL-2-YL)-6-METHYLQUINOLINE-4-OL BINDING TO BOVINE SERUM ALBUMIN

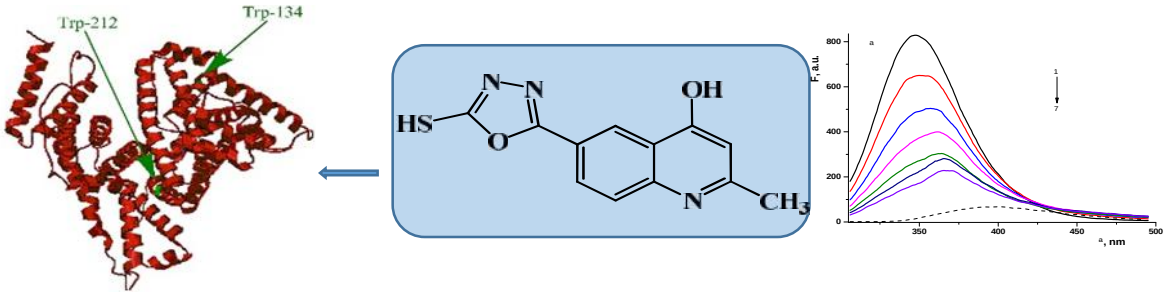
Grigoryan K.R., Shilajyan H.A., Aleksanyan L.L., Hambardzumyan L.P., Hovhannisyan H.H.
Yerevan State University, Yerevan, Armenia
kara@ysu.am

In the field of drug discovery and pharmaceutical sciences quinoline containing pharmacophores are widely used in the design of drugs exhibiting antifungal, antibacterial and antiprotozoic, antiasthmatic, as well as antineoplastic properties. Quinoline is recognized as a privileged scaffold/substructure in cancer and antimicrobial drugs. Some mono- and poly-substituted quinoline derivatives are shown to be active against HIV and COVID 19.

Binding of various drugs to plasma protein like serum albumin is of special interest since drug-albumin binding interaction decreases bioavailability and increases the in vivo half-life of the drug. On the other hand, these studies could help to fiend perfect privileged structure (structure - activity relationship) for the drugs.

Serum albumin is the most abundant plasma carrier protein, which is responsible for transporting and distributing many endogenous and exogenous substances. Aromatic amino acids tryptophan (Trp), tyrosine (Tyr) and phenylalanine (Phe) in the structure of BSA provide its intrinsic fluorescence properties. We present the

results of fluorescence spectroscopy studies on 2-(5-mercapto-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-6-methylquinoline-4-ol (C**1**) binding to bovine blood plasma albumin (BSA) at different temperatures.



Fluorescence spectroscopy methods (steady state - 2Dspectra, synchronous) were used for monitoring the spectral characteristics of intrinsic fluorescence of BSA. C**1** effectively quenches the fluorescence of BSA. Obtained results of the RSFQ (ratios of synchronous fluorescence quenching) for Δλ=60nm were slightly higher than the corresponding ones for Δλ=15nm, suggesting that Trp residues have more pronounced contribution to the BSA intrinsic fluorescence quenching than Tyr residues. The Stern-Volmer plots deviate from linearity with an upward curvature, concave towards the F_0/F-axis indicating combined (static and dynamic) quenching of fluorophore. Binding parameters of C**1** to BSA: binding constant (K_b=3.67×10^{4}L·mol^{-1}), distance from D-A (r=2.14nm) binding sites (n=1.50) and thermodynamic parameters (ΔH^o=-35.3 kJ·mol^{-1}, ΔS^o=-33.17 J·mol^{-1}·K^{-1}, ΔG^o=-25.6 kJ·mol^{-1}) showed that hydrogen bonding and Van der Waals interactions were the predominant intermolecular forces for C**1** - BSA interactions.

These results may provide information about the structural features that determine the pharmacology/toxicology of quinolines, help understanding the pharmacokinetics such as drug metabolism, excretion and distribution. In addition, the study on binding sites (n) will help to synthesize specific targeted drugs.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ЕЕ АНИОНА В ФИЛЬТРАТЕ И ОСАДКЕ ПОСЛЕ ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ РЗЭ

Заболотных С.А.[1], Денисова С.А.[2]
[1]*«Институт технической химии УрО РАН», Пермь, Россия*
[2]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*
zabolotsveta@mail.ru

Ионная флотация является одним из перспективных методов извлечения и разделения редко-земельных элементов (РЗЭ) из разбавленных растворов при переработке бедного или техногенного сырья. В качестве собирателей применяют анионогенные ПАВ алкилсульфаты и алкилсульфонаты, среди которых особое распространение получил додецилсульфат натрия. Флотацию проводят обычно при pH>5,5, т.е. в условиях, близких к началу осаждения РЗЭ в виде гидроксидов. Если исследуемый раствор изначально имеет кислую или сильнокислую среду, необходимо проводить предварительную нейтрализацию растворов, т.к. в этом случае додецилсульфат натрия практически не осаждает лантаниды.

Алкилбензолсульфокислота (АБСК, $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где n = 10–14, ОВ 96%) образует в кислых средах (pH 1,0–3,3) с ионами РЗЭ, в частности с La(III), белый аморфный осадок, нерастворимый в воде, хорошо растворимый в EtOH. Для установления возможности применения АБСК как реагента в ионной флотации La(III), нужно определить условия осаждения (время перемешивания, соотношение компонентов). Для этого необходимо знать содержание лантана и АБСК (или ее аниона) в фильтрате и осадке. Содержание ионов La(III) определяли фотометрически с арсеназо III.

Для определения анионогенных ПАВ наиболее распространенными методами являются спектрофотометрические (флуориметрия), экстракционно-фотометрические (с метиленовым синим), потенциометрические (с применением ионселективных электродов) и хроматография.

Для установления содержания АБСК или ее аниона в водных и водно-спиртовых растворах нами предложено несколько физико-химических методов:

1. Титрование раствором NaOH с потенциометрическим или кондуктометрическим детектированием. Метод пригоден для определения содержания АБСК в водных растворах в отсутствие посторонних веществ.
2. Возможно определение АБСК-аниона титрованием раствором бромида цетилтриметиламмония с кондуктометрическим детектированием. Предварительно необходимо нейтрализовать раствор щелочью. Недостатком метода является очень узкий интервал определяемых концентраций АБСК (1,2–2,0 ммоль/л в пробе).

3. Спектрофотометрия в УФ-области. На спектрах водных и водно-спиртовых растворов АБСК обнаружены два пика при 190–195 нм и 223–225 нм. При λ = 224 нм построен градуировочный график, которому соответствует уравнение: $A = 11{,}28 \cdot C_{АБСК} + 0{,}0413$ ($r^2 = 0{,}9978$; $C_{АБСК}$, ммоль/л). Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале содержания АБСК в пробе от 0,018 до 0,071 ммоль/л, $\varepsilon \approx 1{,}13 \cdot 10^4$.
С помощью спектрофотометрической методики установлено соотношение La : АБСК в образующемся осадке, близкое к 1:3, кажущееся произведение растворимости составило $2{,}08 \cdot 10^{-11}$.
Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № АААА-А18-118032790022-7).
Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

Терзиян Т.В., Земова Ю.С., Русинова Е.В., Сафронов А.П.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
Tatiana.terzian@urfu.ru

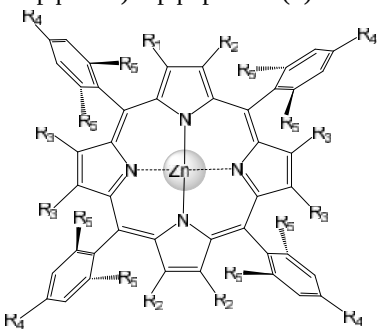
Разработка материалов на основе биополимеров вызывает значительный интерес как с точки зрения экологичности подходов, так и с точки зрения достижения новых функциональных свойств. Так, возобновляемость полимерного сырья и биоразлагаемость отработанных материалов рассматриваются как экологические преимущества перед традиционно используемыми синтетическими полимерами. Кроме того, биосовместимость и нетоксичность позволяют использовать биополимерные материалы в медицине, фармацевтической промышленности, биотехнологиях. Например, актуальным является разработка композитных гидрогелей, сочетающих в себе биополимер и магнитные наночастицы в водной среде, которые могут использоваться для доставки лекарств, магнитотерапевтических систем, биоактуаторов, скаффолдов и т.д.
Биополимеры в водной среде участвуют в образовании водородных связей, формируя физическую сетку геля, который проявляет вязкоупругие свойства. При введении наночастиц в гель возникают новые межмолекулярные связи между поверхностью частиц и макромолекулами биополимера. Взаимодействие на границе раздела фаз приводит к структурированию, как частиц, так и макромолекул, и как следствие, изменяются реологические свойства геля.
Целью данной работы стало изучение реологических свойств гелей биополимера альгината натрия, содержащих наночастицы оксида железа методом динамического механического анализа.
В работе использовали альгинат натрия (SigmaAidrichc) с молекулярной массой 190 кДа. Наночастицы оксида железа представляли собой магнетит (Fe_3O_4) с удельной поверхностью 6,7 $м^2/г$.
Реологические свойства гелей изучали в режиме сдвигового течения в зазоре между коаксиальными цилиндрами в режиме гармонических колебаний на реоскопе HaakeMARS с рабочим узлом конус – плоскость при температуре 25°С. При частоте 1 Гц были получены зависимости динамических модулей (модуль накоплений и модуль потерь) от напряжения сдвига. Для геля альгината натрия с концентрацией 5% масс. были зафиксированы оба модуля, что свидетельствует о вязкоупругом поведении системы. Добавление частиц оксида железа приводило к увеличению значений модулей, причем модуль накопления увеличивался в большей степени, чем модуль потерь. Это означает, что частицы оксида железа вызывают увеличение вклада упругих свойств в общие реологические свойства материала.
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 20-12-00031).

СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОВ Zn(II)

Дмитриева О.А.[1], Дербишина У.М.[1,2], Койфман М.И.[2], Чижова Н.В.[1], Мамардашвили Н.Ж.[1]
[1]Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, e-mail: DmitrievaO.A@yandex.ru

Химическая модификация молекул порфиринов за счет введения заместителей позволяет получать новые соединения с полезными с практической точки зрения свойствами. Галогензамещенные порфирины и их металлокомплексы могут быть использованы при производстве новых материалов, обладающих нелинейными оптическими и каталитическими свойствами. В настоящей работе синтезированы и идентифицированы комплексы цинка(II) с тетрафенилпорфином (**1**), тетра-(4-хлорфенил)порфирином (**2**), тетра-(4-бромфенил)порфирином (**3**), тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирином (**4**), 2-бром-

тетрафенилпорфирином (**5**), 2,3,12,13-тетрабром-тетрафенил-порфирином (**6**), 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-тетрафенил-порфирином (**7**) и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирином (**8**).



R_1 - R_5 = H (**1**),
R_1 - R_3, -R_5 = H, R_4 = Cl (**2**),
R_1 - R_3,- R_5 = H, R_4 = Br (**3**),
R_1 - R_4= H, R_5 = Cl (**4**),
R_1 = Br, R_2 - R_5 = H (**5**),
R_1, R_2, = Br, R_3 = R_5 = H (**6**),
R_1 - R_3 = Br, R_4,= R_5 = H (**7**),
R_1 - R_3 = Br, R_4 = H, , R_5 = Cl (**8**).

Методом спектрофотометрического титрования и ЯМР ^{1}H-спектроскопии изучены координационные свойства галогензамещённых тетрафенилпорфиринатов Zn(II) по отношению к *N*-содержащим органическим молекулам различной природы (имидазолу, гистамину и метиловым эфирам валина и *пара*-аминобензойной кислоты). Исследовано два ряда галогенсодержащих Zn-порфиринов. Первый - с разным количеством атомов брома в пиррольных фрагментах макроцикла (соединения **5**-**7**). Данное изменение молекулярной структуры сопровождалось существенным искажением макроцикла с образованием «седлообразных» конформеров. Второй ряд состоял из порфиринатов цинка, содержащих атомы галогенов в *орто*- и *пара*-положениях фенильных колец макроцикла (соединения **2**-**4**). Исследован комплекс **8**, содержащий атомы брома в пиррольных и хлора в фенильных кольцах макроцикла. Рассчитаны константы устойчивости полученных соединений и найдено соответствие между экспериментальными и термодинамическими значениями энергии связи Zn-L в соответствующих комплексах. Максимальное увеличение комплексообразующей способности (в 40 раз) наблюдается в случае одновременного наличия в макроцикле восьми атомов брома и восьми атомов хлора. Образование аксиальных комплексов ZnP-L с высокими константами связывания подтверждали данными спектров ЯМР ^{1}H.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 19-73-20079.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ГЛИЦИНАТ-АНИОН–РАСТВОРИТЕЛЬ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ГЛИЦИНА В N-АЦИЛИРОВАНИИ В СИСТЕМЕ ВОДА-1,4-ДИОКСАН

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

Изучена структура первой сольватной оболочки глицинат-аниона в бинарном растворителе вода-1,4-диоксан путем квантово-химического моделирования в супермолекулярном приближении методом B3LYP/6-311G+(d,p) ион-молекулярных комплексов анионов глицина с компонентами растворителя составов $(Gly^-)\cdot(H_2O)_m\cdot(Diox)_n$, где m=1-10, n=1-2. Полученные данные сопоставлены с результатами экспериментального исследования кинетики взаимодействия глицинат-аниона с 4-нитрофенилацетатом в бинарной системе вода – 1,4-диоксан в широком диапазоне составов.

Моделирование указанным методом позволило установить, что у анионов глицина в специфической сольватации участвуют как амино-, так и карбоксильная группы. Карбоксильная группа может выступать только в роли H-акцептора водородных связей с молекулами воды за счет неподеленных электронных пар обоих атомов кислорода. Аминогруппа может быть как H-донором водородной связи, посредством атомов водорода, так и H-акцептором – за счет неподеленной пары электронов атома азота. При этом если в качестве H-акцептора она способна образовывать водородную связь только с молекулой воды, то в качестве H-донора она образует водородные связи с двумя молекулами диоксана – в комплексах составов $(Gly^-)\cdot(H_2O)_m\cdot(Diox)_2$ или с одной молекулой диоксана и одной – воды – в комплексах $(Gly^-)\cdot(H_2O)_m\cdot(Diox)$.

Установлено, что с увеличением количества молекул растворителя в составе комплекса отрицательная величина энергии комплексообразования возрастает, а энергия ВЗМО понижается, т.е. комплексы становятся все более устойчивыми и менее реакционноспособными. В то же время при увеличении доли воды в растворителе вода-1,4-диоксан скорость реакции глицина с 4-нитрофенилацетатом возрастает. Данный факт можно объяснить с позиции строения комплексов. Во всех моделируемых структурах имеется H-связь между анионом аминокислоты и молекулой растворителя, образованная неподеленной электронной парой атома азота аминогруппы и атомом водорода молекулы воды. Ранее нами было установлено, что такие сольватные комплексы являются нереакционноспособными в реакциях N-

ацилирования аминокислот, поскольку взаимодействие молекулы аминокислоты с ацилирующим агентом осуществляется за счет неподеленной электронной пары азота и, в случае, когда последняя участвует в образовании водородной связи, требуются дополнительные затраты энергии на ее разрыв, предваряюший образование ковалентной амидной связи в продукте.

Расчет ряда комплексов, не имеющих Н-связи между молекулой воды и неподеленной парой электронов атома азота, показывает, что, по сравнению с комплексами аналогичного состава, имеющими указанную связь, они имеют более высокие значения энергии ВЗМО и квадратов вклада $2p_z$-АО азота аминогруппы в ВЗМО $C_{2pz}(N)^2$, которые, как показано нами ранее, служат дескрипторами реакционной способности комплексов. Следовательно, комплексы, не имеющие Н-связи N···H, действительно, являются более реакционноспособным и именно они будут участвовать в ацилировании.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ (заявка № FZZM-2021-0002).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА СОЛЬВАТИРОВАННОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА РТУТИ(II) СОСТАВА $[Hg_2(S_2CNEt_2)_2Cl_2]\cdot C_6H_5CH_3$

Лосева О.В.[1], Родина Т.А.[2], Иванов А.В.[1]
[1]*Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук, Благовещенск, Россия*
[2]*Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия*
losevao@rambler.ru

Препаративно выделен кристаллический, сольватированный толуолом, дитиокарбаматно-хлоридный комплекс ртути(II) состава $[Hg_2(S_2CNEt_2)_2Cl_2]\cdot C_6H_5CH_3$ (**I**). Молекулярная и супрамолекулярная структура биядерного соединения **I** установлена методом РСА. При взаимодействии водных растворов диэтилдитиокарбамата натрия с хлоридом ртути(II), взятым в 20% избытке, является комплекс состава $[Hg_2(S_2CNEt_2)_2Cl_2]$:

$$2HgCl_2 + 2Na(S_2CNEt_2) = [Hg_2(S_2CNEt_2)_2Cl_2]\downarrow + 2NaCl.$$

Образовавшийся мелкий осадок бледно-желтого цвета, промыли дистиллированной водой и высушили на фильтре. Выход составил 98%. По данным элементного анализа найдено, %: C 15.64; H 2.33, N 3.67; для $C_{17}H_{28}Cl_2Hg_2N_2S_4$ вычислено, %: C 15.63; H 2.62, N 3.64. Порошок растворили в толуоле при умеренном нагревании. Для дифрактометрического эксперимента прозрачные шестиугольные бледно-желтые пластинчатые кристаллы **I** были получены медленным испарением растворителя при комнатной температуре. По данным РСА структурными субъединицами соединения **I** формально являются два эквивалентных моноядерных фрагмента $[Hg\{S_2CN(C_2H_5)_2\}Cl]$, внутренняя сфера которых включает S,S′-анизобидентатно координированный EDtc лиганд и атом хлора. В каждом из лигандов один из атомов серы выполняет мостиковую функцию, образуя дополнительную связь Hg–S с соседним атомом ртути. Это приводит к формированию биядерных молекул $[Hg_2\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2Cl_2]$, в которых мономерные фрагменты, связанные парными связями Hg–S, ориентированы антипараллельно. Вторичные связи Hg···Cl, в свою очередь, объединяют биядерные молекулы в псевдополимерные цепи $([Hg_2\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2Cl_2])_n$ (направлены вдоль кристаллографической оси *a*, рис. 1). По совокупности взаимодействий геометрию полиэдра ртути можно рассматривать как искаженную тетрагональную пирамиду $[HgS_3Cl_2]$. Между обсуждаемыми цепями локализованы сольватные молекулы толуола, статистически распределенные между двумя позициями с одинаковой заселенностью (0.5) и характеризующиеся противоположной направленностью метильных групп. В структуре **I** сольватные молекулы толуола удерживаются водородными связями C–H···C неклассического типа, при участи групп $–CH_2–$ дитиокарбаматных лигандов.

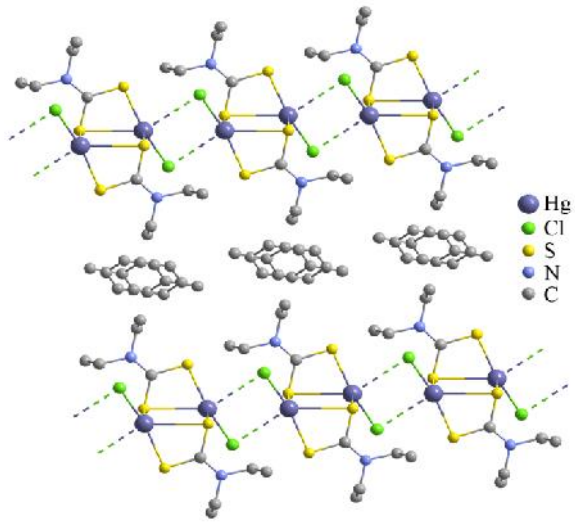


Рис. 1. Фрагмент полимерных цепеи соединения **I**. Алкильные заместители EDtc лигандов не приведены. Вторичные взаимодействия показаны пунктиром.

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В БЕНЗОЛЕ, ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И СЕРОУГЛЕРОДЕ ПРИ 298.15 К

Крушева М. А., Соловьев С. Н.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
starmanya@rambler.ru snsol@muctr.ru

В калориметре с изотермической оболочкой измерены энтальпии растворения фуллерена C_{60} в бензоле, толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле, хлорбензоле, бромбензоле и сероуглероде при 298.15 К
Для термохимических измерений использовался тот же образец фуллерена, что и в работе [1]. Бензол, толуол, о-ксилол, о-дихлорбензол, хлорбензол, бромбензол и с ероуглерод марки «х.ч.» использовался без дополнительной очистки. Калориметрические измерения выполнены на установке с изотермической оболочкой, основные характеристики которой приведены в работе [1].
В таблицах 1 и 2 составлены величины измеренных нами энтальпий растворения C_{60} в 5 растворителях при 298.15 К и энтальпии переноса C_{60} из бензола в растворитель с величинами дипольных моментов молекул растворителей, взятые из [2].

Таблица 1.Энтальпии растворения $C_{60(к)}$ в растворителях при 298.15 К

Растворитель	$\Delta H^{\circ}_{\infty}$, кДж/моль	μ, Дебай
бензол	-6.80 ± 0,15	0
толуол	-8.65 ± 0.10	0.37
о-ксилол	-10.00 ± 0.10	0.62
о-дихлорбензол	-12.9 ± 0.12	2.16
хлорбензол	-12.5 ± 0.4	1.69
бромбензол	-13.5 ± 0.4	1.77
сероуглерод	-18.9 ± 0.10	0

Таблица 2.Энтальпии переноса C_{60} из бензола в растворитель при 298.15 К

Растворитель	$\Delta_{sol}H^0_{р\text{-}ритель} - \Delta_{sol}H^0$	μ, Дебай
толуол	-1.85 ± 0.19	0.37
о-ксилол	-3.20 ± 0.19	0.62
о-дихлорбензол	-6.1 ± 0.19	2.16
сероуглерод	-12.1 ± 0.2	0

Как видно, для производных бензола величины растут (по абсолютной величине) с ростом дипольного момента молекул растворителя. Растворение C_{60} в бензоле и сероуглероде связано со способностью фуллеренов образовывать комплексы с переносом заряда с внутримолекулярными донорами.

1. Gurov A. A., Krusheva M. A., Solov'ev S. N. Thermochemistry of fullerene C_{60} solutions in toluene, o-xylene and o-dichlorobenzene. Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences. 2019. №3 (**84**). 89 - 95.
2. Справочник химика. Т. 3. Под ред. Б. П. Никольского М. – Л.: Химия. 1964.

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕХОДНОГО ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ ГАЛОГЕНАЛКАНОВ

Капустин Р.В., Гринвальд И.И.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Нижний Новгород, Россия
kapustin-nntu@mail.ru

Фазовый переход, связанный с испарением органических жидкостей при обычных условиях, обычно рассматривается как спонтанный процесс, вызываемый движением молекул. Такой подход основывается на представлении, что формирование конденсированной фазе происходит за счет слабых кулоновских сил (дипольные взаимодействия). Однако, как было показано, органические жидкости являются сложными системами, в которых реализуются различные типы межмолекулярных взаимодействий [1-2]. Было установлено, что на границе раздела фаз возникают тонкие слои, сочетающие в себе свойства как жидкости, так и газа [3]. Такие слои могут представлять собой одно из возможных переходных состояний для системы органическая жидкость-газ.
В настоящей работе была предложена методика генерирования тонких слоев в оптической ячейке при обычных условиях, позволяющая фиксировать *in-situ* их образование и фазовые трансформации методами ИК-спектроскопии. В качестве объектов были выбраны тетрахлорметан, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан и 1,2-дихлорпропан. Эти системы позволяют обнаружить переходные фазовые состояния и

проследить роль межмолекулярных взаимодействий в них. В предложенной методике используется испарение жидкостей при комнатной температуре в пространство между оптическими окнами при их сжатии.

На рисунке приведены ИК-спектры тетрахлорметана (слева) и 1,2-дихлорэтана (справа), записанные с промежутками времени 10 минут после их испарения (спектры 1-4). На спектрах видно превращение газового состояния хлоралканов в слой, где проявляются полосы как жидкой, так и газовой фазы. При этом в газовой системе тетрахлорметана присутствуют как связанные (широкая многокомпонентная полоса), так и слабо взаимодействующие молекулы (узкая одиночная полоса). Подобные превращения также наблюдаются для дихлорметана и 1,2-дихлорпропана.

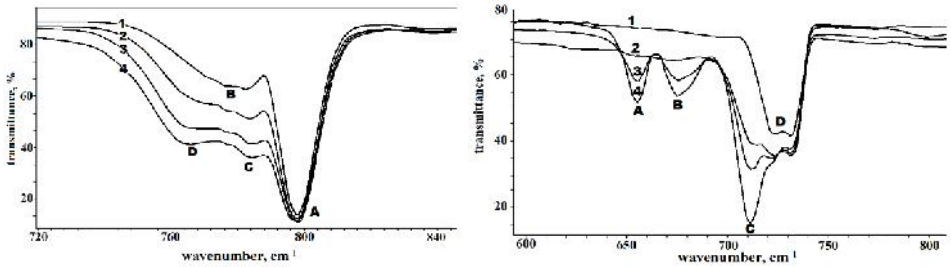


Рисунок. Фрагменты спектров тетрахлорметана (слева) и 1,2-дихлорметана (справа) в области валентных колебаний C-Cl связи

Таким образом, было установлено, что в системах жидкость-газ галогеналканов происходит формирование переходного фазового состояния, вызванное изменением межмолекулярных взаимодействий и проявляющее свойства как жидкости, так и газа.

1. A. Abramovich, *Struct. Chem*. 2019**, 30**, 545–549
2. I.I. Grinvald, I.Yu. Kalagaev, at all, Rus. *J. Phys. Chem. A*, 2019, **93**, 69-73
3. D.B. Eremin, V.P. Ananikov, *Coord. Chem. Rev*. 2017. **346**, 2–19

СОСТАВ И УСТОЙЧИВОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cu^{2+} С КРИПТАНДОМ[2.2.2]

Исаева В.А., Гамов Г.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: kvol1969@gmail.com

Криптанд[2.2.2] – обьемный полициклический лиганд, узловые атомы азота которого соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода: $N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N$.

В работе изучены координационные равновесия в водных растворах меди(II) и криптанда[2.2.2]. Показано, что ион меди(II) образует с криптандом[2.2.2] моноядерные, протонированные и биядерные комплексы:

$$[2.2.2] + Cu^{2+} \leftrightarrow [Cu[2.2.2]]^{2+} \qquad lgK^{o}_{1}$$
$$[2.2.2] + Cu^{2+} + H^{+} \leftrightarrow [CuH[2.2.2]]^{3+} \qquad lg\beta^{o}_{2}$$
$$[Cu[2.2.2]]^{2+} + Cu^{2+} \leftrightarrow [Cu_2[2.2.2]]^{4+} \qquad lgK^{o}_{3}$$

Константы устойчивости образующихся комплексов в водном растворе определены при T = 298K и $\mu \to 0$ потенциометрическим методом с использованием комбинированного pH-электрода ЭСК-10601/7 со встроенным одноключевым электродом сравнения. При расчете констант по данным эксперимента учитывали также протекание реакций протонирования криптанда[2.2.2], константы которых взяты из работы [1] и реакцию автопротолиза воды. Полученное значение константы lgK^{o}_{1} = 6.68 хорошо согласуется с литературными данными (lgK_3 = 7.1 (μ = 0.05(Et_4NCl0_4)) [2] и lgK_3 = 6.81 (μ = 0.1(Et_4NCl0_4)) [3]. Значения $lg\beta^{o}_{2}$ = 14.65 и lgK^{o}_{3} = 3.42 сопоставить не с чем в виду отсутствия в литературе сведений о возможности формирования в водном растворе биядерного и протонированного криптатов меди(II).

Для подтверждения адекватности выбранной математической модели равновесных процессов сняты электронные спектры поглощения растворов перхлората меди(II) и ее комплексов с криптандом[2.2.2] на двухлучевом спектрофотометре UV-1800, сопряженном с ПК. В электронном спектре поглощения для октаэдрического аквакомплекса Cu^{2+} наблюдалась низкоинтенсивная полоса при 600-900 нм с максимумом при 808 нм. При добавлении к подкисленному раствору $Cu(ClO_4)_2$ возрастающего количества криптанда[2.2.2] происходил гипсохромный сдвиг этого пика. В условиях

спектрофотометрического титрования выход моноядерного комплекса Cu^{2+} с криптандом[2.2.2] не превышал 0.18 %, поэтому изменение спектра свидетельствовало о наличии других комплексных форм меди(II).
Диаграммы долевого распределения частиц в зависимости от pH раствора при различном соотношении Cu^{2+} : криптанд[2.2.2] показали, что максимальный выход протонированного криптата меди(II) вне зависимости от соотношения металл : лиганд находится в диапазоне pH ≈ 6 ÷ 7. При сдвиге в щелочную область начинается преобладание в растворе непротонированных форм криптатов меди(II). Количественное соотношение в растворе $[Cu[2.2.2]]^{2+}$ и $[Cu_2[2.2.2]]^{4+}$ определяется соотношением исходных концентраций перхлората меди(II) и криптанда[2.2.2].

1. В.А. Исаева, В.А. Шарнин. *Ж. физич. химии*, 2018, **92**, С. 600-603.
2. H.-J. Buschman, E. Cleve, E. Schollmever. *J. Coord. Chem*, 1997, **42,** P. 127-130.
3. F. Amaud-Neu, B. Spiess, M. J. Schwing-Weill. *Helv. Chim. Acta*, 1977, **60**, P. 2633-2643.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЕТЕРОЗАМЕЩЁННЫХ МАКРОЦИКЛОВ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ АЦЕТОНИТРИЛ—ХЛОРНАЯ КИСЛОТА

Плотникова А.О.[1], Киселёв А.Н. [2], Шелехова Д.А. [1], Пуховская С.Г.[1], Иванова Ю.Б.[2], Сырбу С.А.[2]
[1]*Ивановский Государственный химико-технологический университет*
Россия ,153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
[2]*Федеральное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1*

Важной задачей современной химии является поиск путей создания новых материалов для высокочувствительных оптических сенсоров. Использование макрогетероциклов – уникальных соединений, имеющих протяженные контуры π -электронного сопряжения, функциональные гетероатомы и группы, позволяет создавать материалы, обладающие необходимыми для практики набором спектральных и фотофизических характеристик. С этой целью синтезированы моно - и ди-оксозамещённые производные порфиринов (порфириноиды), содержащие в реакционном центре донорные атомы кислорода. Такие замещения оказывают большое влияние на электронную структуру макроцикла и приводят к соединениям с новыми функциональными свойствами, которые существенно отличаются от свойств классических порфиринов. Гетерозамещенные производные порфиринов (порфириноиды) обладают большим потенциалом в этой области.
Методом спектрофотометрического титрования изучены кислотно-основные свойства 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксопорфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-21,23-диоксопорфирина, определены параметры электронных спектров поглощения и концентрационные интервалы существования полученных форм. Проведен сравнительный анализ полученных параметров с классическим аналогом – тетрафенилпорфином.
Установлено, что замена одного из атомов азота пиррольного фрагмента макроциклического соединения на атом кислорода приводит увеличению основных свойств лиганда. По мере увеличения числа атомов кислорода в реакционном центре макроцикла наблюдается закономерное увеличение основных свойств соединений: H_2TPP < HOTPP < O_2TPP, что, по-видимому, связано с увеличением электронной плотности и её делокализацией в макроциклической системе. В докладе обсуждаются возможности использования гетерозамещённых порфиринов качестве активных компонентов для создания анион - селективных материалов.
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00214

THE ROLE OF DECREASING THE WATER DIELECTRIC PERMITTIVITY IN NANOPORE IN THE NONLOCAL ELECTROSTATIC CALCULATIONS OF THE ION CHEMICAL POTENTIAL

Rubashkin A.A.[1], Iserovich P.[2]
[1]*Institute of Cytology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia*
[2]*State University of New York, Downstate Medical Center, New York, USA*
andrey.rubashkin@gmail.com

The Eq.(1) for calculation of the energy of imagine force that acts on K^+ ion located in the center of the spherical aqueous cavity of radius R_{cav} = 5Å in potassium channel was used in [1], and in our paper [2], where we assumed that dielectric permittivity in the cavity ε_{cav} is about 5:

$U_{im}(\varepsilon_p, \varepsilon_{cav}) = (e^2/2R_{cav})\{1/\varepsilon_p - 1/\varepsilon_{cav}\}$, (in [1]: $\varepsilon_{cav} = \varepsilon_S \approx 80$; in [2]: $\varepsilon_{cav} \approx \varepsilon_2 = 4.9$), (1)

where ε_p is the dielectric permittivity of the proteins, surrounding the cavity, and ε_{cav} in cavity. For water in a such small cavity ε should be about 5 as it was demonstrated in [3] by molecular dynamics simulations. The changing of chemical potential $\Delta\mu_o$ for ion transfer between two media with different effective dielectric permittivity's ε_{eff1} and ε_{eff2} was calculated by Eqs.(2)-(3) using nonlocal electrostatics (NE) theory [4]. The Debay length L_D in Eq.(3) at c = 0.15M is equal to 8Å, and $\varepsilon(k)$ is Fourier transform of the dielectric function of water [4-6].

$\Delta\mu_o(\varepsilon_{eff1}, \varepsilon_{eff2}) = (e^2/2r_i)[1/\varepsilon_{eff2} - 1/\varepsilon_{eff1}]$, (in cavity $\varepsilon_{eff2} = \varepsilon_{cav} = \varepsilon$(infra-red)= 4.9), (2)

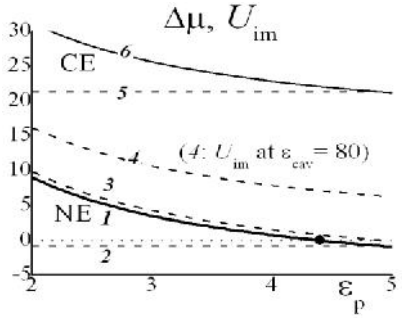
$[1/\varepsilon_{eff1}(r_i)] = (2r_i/\pi)\int [1/\varepsilon_{sol}(k)][\sin kr_i / kr_i]^2\, dk$, $(0 < k < \infty)$, $\varepsilon_{sol}(k) = \varepsilon(k) + \varepsilon_S/(kL_D)$, (3)

$[1/\varepsilon(k)] = 1-\{(1-1/\varepsilon_1)/[1+(0.5Å\cdot k)^2]+(1/\varepsilon_1-1/\varepsilon_2)/[1+(1Å\cdot k)^2]+(1/\varepsilon_2-1/\varepsilon_3)/[1+(3Å\cdot k)^2]\}$, (4)

where ε_1 = 1.8, $\varepsilon_2 \equiv \varepsilon$(infra-red) = 4.9, $\varepsilon_3 \equiv \varepsilon_S \approx 80$ (ε_S is the static dielectric constant of water). In NE calculation by Eq.(3) led to $\varepsilon_{eff1}(K^+)$ = 4.7. In classical electrostatics (CE): $\varepsilon_{eff1} = \varepsilon_S \approx 80$. We use NE theory for free solution (Eq.(3)) and CE one for the cavity. Changing of chemical potential $\Delta\mu_{cav}$ of K^+ at its transfer from free solution to the cavity is:

$[\Delta\mu_{NE}(\varepsilon_{eff1},\varepsilon_p,\varepsilon_{cav}=4.9)] = [\Delta\mu_o(\varepsilon_{eff1},\varepsilon_{cav}) + U_{im}(\varepsilon_p,\varepsilon_{cav})]$, (NE outside cavity: $\varepsilon_{eff1}(K^+) \approx 4.7$) (5)

$[\Delta\mu_{CE}(80,\varepsilon_p, \varepsilon_{cav}=4.9)] = [\Delta\mu_o(80, \varepsilon_{cav}) + U_{im}(\varepsilon_p, \varepsilon_{cav})]$, (CE outside cavity: $\varepsilon_{eff1} \approx 80$). (6)



Curve *1* - dependence of $\Delta\mu_{NE}$ (kcal/mol) of K^+ at its transfer from free solution to cavity (R_{cav} = 5Å) (Eq.(5)) as a function of ε_p at $\varepsilon_{eff1}(K^+)$ = 4.7 (Eq.(3)), ε_{cav} = 4.9, $r_i(K^+)$ = 1.49Å (Gourary-Adrian scale); *2* - $\Delta\mu_o$ (Eqs.(2),(3)); *3* - $U_{im}(\varepsilon_p, \varepsilon_{cav}=4.9)$ (Eq.(1)); *4* - $U_{im}(\varepsilon_p, \varepsilon_{cav} \approx 80)$ (Eq.(1)), using in [1]; *5* - $\Delta\mu_o$ (Eq.(2)) in CE at $\varepsilon_{eff1} \approx 80$, ε_{cav}= 4.9; *6* - $\Delta\mu_{CE}$ (Eq.(6)).

At ε_p = 4.4 $\Delta\mu_{NE}$ = 0 (point on curve *1*). Conclusions: Calculation, based on NE theory, can explain the stabilization of K^+ ion in the potassium channel spherical aqueous cavity.

1. B. Roux, R. MacKinnon. *Science*, 1999, **285**, 100 – 102.
2. A.A. Rubashkin, P. Iserovich. *Dokl. Biochem. Biophys.*, 2007, **417**, 302 – 305.
3. L. Zhang, H.T. Davis, D.M. Kroll. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 2878 – 2884.
4. A.A. Kornyshev, A.G. Volkov. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **180**, 363 – 381.
5. M.A. Vorotyntsev, A.A. Rubashkin. *Chem. Phys.*, 2019, **521**, 14–24.
6. A.A. Rubashkin, P. Iserovich, M.A. Vorotyntsev. *J. Mol. Liq.*, 2020, **317**, 113884-1 – 113884-18.

РОЛЬ ИОННЫХ МОСТИКОВ МЕЖДУ ЗАРЯЖЕННЫМИ ГРУППАМИ АМИНОКИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ В АМИЛОИДИЗАЦИИ БЕЛКОВ

Рубашкин А.А.[1], Цыганов А.Б.[2]
[1] *Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *ООО «Интро-Микро», Санкт-Петербург, Россия*
andrey.rubashkin@gmail.com

Амилоидные фибриллы (агрегированные в растворе мономеры в виде идентичных пептидных цепочек) являются причиной нейродегенеративных нарушений у животных и человека (коровье бешенство, болезни Альцгеймера, Паркинсона и др.), хотя механизм их образования до сих пор неясен. Также отсутствуют данные о пространственной структуре фибрилл, т.к. их не удается «выстроить» в регулярном порядке («кристаллизовать») и подвергнуть атомно-пространственной расшифровке с помощью рентгеновской дифракции. Отсутствие понимания молекулярных процессов амилоидизации белков препятствует созданию терапевтических средств для лечения.

Данные ЯМР-спектроскопии меченных изотопом ^{13}C аминокислотных остатков в ряде амилоидов [1] свидетельствуют о том, что пептидные цепочки (мономеры) формируют сами по себе бета-листы или бета-цепи, которые затем располагаются в растворе параллельно друг другу и формируют фибриллы (как длинные стопки монет). При этом из результатов [1] следует, что одинаковые аминокислоты из соседних бета-листов или бета-цепей расположены друг напротив друга на расстоянии нескольких ангстрем. Однако причины такого пространственного расположения пептидных цепочек относительно друг друга и природа сил, удерживающих фибриллу в связанном состоянии, оставались совершенно неясными: ведь аминокислотные остатки практически не вступают в ковалентную связь между собой или аминокислотными остатками другого вида, а водородные связи также не могут объяснить селективное связывание одноименных аминокислот из соседних пептидных мономеров из-за неспецифической природы этой связи (в пространственной структуре белков слишком много других возможных связей типа *O-H*).

В работе [2] мы объяснили наблюдаемые факты образования амилоидов с помощью механизма «ионных мостиков», когда катион из раствора (например, Na^+ или Ca^{2+}) входит в зону между двумя одинаковыми отрицательно заряженными аминокислотными остатками, и, благодаря этому, два соседних пептидных мономера не только не отталкиваются, но, наоборот, оказываются связанными друг с другом кулоновским взаимодействием. Этот механизм позволяет объяснить и подтвердить также результаты работы [3], где исследовалось влияние различных анионов на кинетику формирования амилоидов [PSI+] из мономеров $SUP35NM^{1-253}$ в растворе и где было получено без объяснения причин, что изменение концентрации и сорта ионов оказывает влияние на формирование амилоидов, аналогичное известному эффекту Хофмейстера. При этом в мономере $SUP35NM^{1-253}$ содержатся 32 отрицательно заряженные аминокислоты Asp и Glu, а также 27 положительно заряженных Lys и Arg, а кулоновское отталкивание между одноименными аминокислотами, в отсутствие «ионного мостика», препятствовало бы образованию амилоидной фибриллы.

1. F.Shewmaker, D.Kryndushkin, B.Chen, R.Tycko, R.B.Wickner. *Biochemistry*, 2009, **48,** 5074-5082.
2. A.B.Tsyganov, A.A.Rubashkin, *Genes and Cells*, 2019, **14**, 87-88.
3. J.Rubin, H.Khosravi, K.L.Bruce, M.E.Lydon, S.H.Behrens, Yu.O.Chernoff, A.S. Bommarius. *Journal of Biological Chemistry*, 2013, **288**, 30300-30308.

A STUDY OF THE MICROBIOLOGICAL ACTIVITY OF POLYMER COMPOSITIONS BASED ON THE WATER-SOLUBLE POLYFUNCTIONAL OLIGOBUTADIENES

Mineeva N.S.[1], Malafeeva E.V.[2], Indeikin E.A.[1], Soloviev M.E.[1], Vlasov V.V.[1]
[1]Yaroslavl state technical university, Yaroslavl, Russia
[2] Yaroslavl state medical university, Yaroslavl, Russia
miss.ninam@mail.ru

Polymer materials (PM) are increasingly used in various fields as technology, everyday life, and medicine as suture materials, artificial organs and drug carriers. Currently, especially in the context of the emergence of new infections without known drug therapy (COVID-19), the development and creation of new innovative drug forms is a high priority of the chemical-pharmaceutical industry. In this regard, the use of PM with biologically active properties is a potentially promising application. This property is inherent for the polyfunctional oligobutadienes (PFOBD), representing scientific and practical interest. They are prepared using industrial oligobutadienes. The presence of different functional groups in the oligomeric chain of modified PFOBD: such as epoxy-, amino-, hydroxy- and double bonds, provides high reactivity with various compounds, such as boric (BA), lactic (LA), sorbic (SA), hyaluronic (HA) and others acids being most promising. The preparation of water soluble composite materials (CM) with BA and LA can be of great practical importance in medicine [1]. Biological effects of acids in PFOBD have been studied. BC was introduced in the amounts which is necessary to dissolve polymers in water, in such doses which are not toxic for humans. The effect of experimental samples (ES) on various types of microorganisms - bacteria, fungi and viruses - has been studied. It has been found that ES, compared to known dosage forms such as boric vaseline, boric glycerol and aqueous boric acid, contains less BA, but they have a high efficacy similar to known dosage forms, which may be due to their ionic effect. For the preparation of water-soluble PFOBD, we also used LA, which makes our polymer system biologically active. Chemical and physical-chemical methods of analysis revealed destructive processes in experimental samples with LA, indicating their tendency to biodegradation. Studies carried out with LA showed their different activity with respect to the test cultures. A pronounced anti-fungal effect of ES has been detected, and the biodegradability of E. coli has been shown, which may be due to the property of the cell wall structure of grams of negative microorganisms, which is amorphous and more accessible for the sample penetration into the

cytoplasm of the microorganism. When using the method of serial dilutions, dose dependence of the effect of the ES was established, which is related to the change of the pH medium due to the accumulation of products of microorganisms activity. The performed studies of biological activity of ES involving microbiological methods and mathematical modeling show the potential use of the water-soluble PFOBD in the creation of new pharmacological preparations having microbiological activity [2].

1. N.S. Mineeva, E.V. Malafeeva, Eu.A. Indeykin, M.E. Soloviev. Water-soluble polyfunctional oligobutadienes and their effect on various types of microorganisms. The priorities of the world science: experiments and scientific debate Proceedings of the XX International scientific conference Morrisville, NC, USA 14-15 Feb. 2019, 11-14.
2. N.S. Mineeva H.C., M.E. Soloviev, T.E. Abramova. Local dynamics of crosslinked structures based on film-forming polyfunctional oligobutadienes. International scientific conference, dedicated to the 120-th SPbPU June 3-7 2019г – Mathematical methods in engineering and technology. Abstract book, Vol. 2, SPb-2019, 132-137

ДЕНДРИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВТОРОЙ ГЕНЕРАЦИИ С РАЗЛИЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Груздев М.С., Червонова У.В., Колкер А.М.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
gms@isc-ras.ru

Представлены результаты синтеза и исследования термодинамических характеристик жидкокристаллических дендримеров второй генерации, производных полипропиленимина с 3,4-бис(децилокси)бензойными фрагментами на периферии. Были получены металокомплексы на их основе с солями разных металлов (Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Cr, Ga). Все образцы структурно охарактеризованы элементным анализом, ИК-Фурье и ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией (MALDI-ToF). Фазовое поведение всех соединений изучали с помощью поляризационной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрииб рисунок 1. В некоторых случаях была обнаружена псевдофокальная коническая текстура, которая является отличительной чертой столбчатых фаз. Мезофазы являются вязкоупругими, медленно текут при механическом сдвиге или давлении, легко сжимаются.

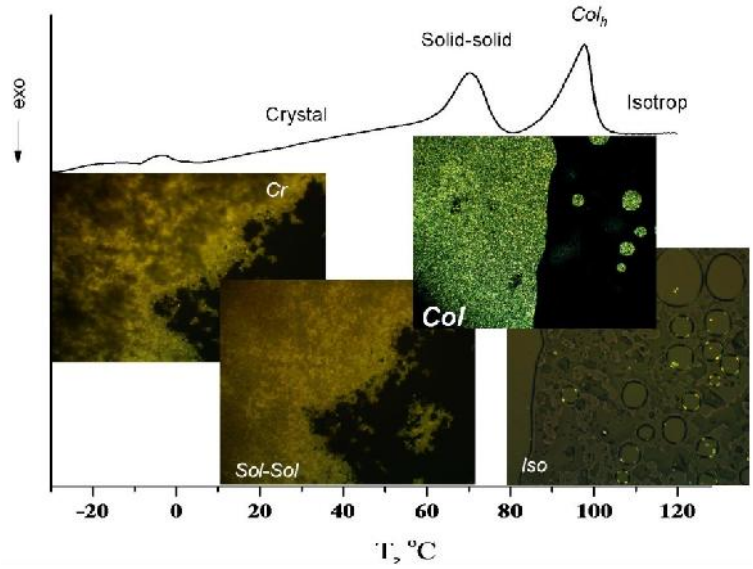


Рисунок 1. Фазовые переходы дендримерного комплекса 2K2.10-$(NiNO_3)_4$

Для определения типа мезофазы был выполнен рентгеноструктурный анализ при различных температурах. Расчеты, проведенные на основании полученных данных, показали гексагональную колончатую упаковку молекул в мезофазе. Наличие множества парамагнитных металлических центров, расположенных близко друг к другу, может привести к образованию материалов с кооперативными магнитными свойствами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-04016_мк.

К ВОПРОСУ ОБ ИССЛЕДОВАНИЯХ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ВАНАДАТОМОЛИБДАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Сазонова О.И., Саванчук Р.В., Врублевский А.П.
ШАИ (ф) ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова, Шахты, Россия
olja_c@mail.ru

Известно, что все изополианионы ванадатомолибдатов, которые можно охарактеризовать, имеют строение плотно упакованного типа Линдквиста M_6O_{19} или гетерополианионов типа Кеггина $M^{/}M_{12}O_{40}$ [1]. Применение изо- и гетерополисоединений d-элементов V-VI групп основано на их окислительно-восстановительных свойствах, больших молярных массах, а также на больших зарядах анионов. Их применяют в аналитической химии, в биохимии, в электронной спектроскопии, в производстве красок и цветных лаков [1]. Известны препараты против СПИДа и рака [2, 3], находят широкое применение в качестве катализаторов органического синтеза [4]. В последние годы изучались равновесия в растворах изополиванадатовольфраматов шестого ряда при C_V:C_W=3:3, 4:2 [5, 6]. О состоянии ионов в растворах смешанных изополиванадатомолибдатах шестого ряда $H_aV_xMo_{6-x}O_{19}^{((2+x)-a)-}$ (x=1-5, a=1-5) практически ничего неизвестно. Известно лишь о синтезе гетерополисоединений молибдена шестого и двенадцатого ряда с такими металлами как галлий, алюминий, хром и т.д. [7-9]. Поэтому исследования состояния изополианионов этих соединений в растворах является весьма актуальным.

Изучение состояния анионов в системе VO_4^{3-}–MoO_4^{2-}–H^+–H_2O при соотношениях V:Mo = 1:5, 2:4, 3:3, 4:2 и 5:1 в интервале концентраций 10^{-3}–10^{-2} М проводили путем математического моделирования при помощи программы CLINP, пользуясь результатами pH-потенциометрического титрования. Было исследовано состояние ионов ванадатомолибдатов в водном растворе и рассчитаны концентрационные, термодинамические константы образования смешанных изополианионов. Оказалось, что состав изополиванадатомолибдатов зависит от концентрации раствора, соотношения V:Mo и не зависит от ионной силы. Показано, что изополиванадатомолибдаты смешанного состава $H_aV_xMo_{6-x}O_{19}^{((2+x)-a)-}$ образуются не из мономерных форм ванадия и молибдена, а из полимерных форм ванадия (V) – $HV_2O_8^{5-}$, $V_2O_7^{4-}$, $V_3O_{10}^{5-}$, $V_4O_{13}^{6}$, $HV_4O_{12}^{3-}$ и протонированной формы молибдена (VI) – $HMoO_4^-$. Была исследована термодинамическая вероятность образования смешанных комплексов в пределах концентраций 10^{-3} – 10^{-2} М при разных ионных силах с помощью метода Питцера [10].

1. М.А. Порай-Кошиц, Л.О. Автомян. *Ит. науки и тех.: Сер. Крист.*, 1984, **18**, 3-63.
2. C.L. Hill, M.S. Weeks, R.F. Schinazi. *J. Med. Chem.*, 1990, **33**, 2767-2772.
3. J.T. Rhule, C.L. Hill, D.A. Judd. *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 327-357.
4. И.В. Кожевников. *Успехи химии*, 1993, **62**, 510-528.
5. Г.М. Розанцев, О.И. Сазонова. *Журн. неорг. химии*, 2005, **50**, 2100-2106.
6. Г.М. Розанцев, О.И. Сазонова. *Журн. неорг. химии*, 2006, **51**, 1-6.
7. А.В. Орешкина, Г.З. Казиев, Т.Ю. Глазунова, А.Ю. Русаков. *Журн. неорг. химии*, 2008, **53**, 233-237.
8. А.В. Орешкина, Г.З. Казиев, Т.Ю. Глазунова. *Журн. неорг. химии*, 2008, **53**, 1662-1666.
9. Т.Е. Свинаренко, А.Б. Вишникин, М.Н. Тимофеева. *Журн. неорг. химии*, 2008, **53**, 1457-1463.
10. K.S. Pitzer, G. Mayorga. *J. Phys. Chem*., 1973, **77**, 2300-2308.

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ОПТИКЕ И ЭЛЕКТРОНИКЕ

Каманина Н.В.[1,2,3.*]
[1] *АО НПО ГОИ им.С.И.Вавилова, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*СПбЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Курчатовский институт – Институт Ядерной Физики «ПИЯФ», СПб-Гатчина, Россия*
nvkamanina@mail.ru

В настоящей работе будут рассмотрены два аспекта в области оптимизации свойств материалов, широко используемых в оптике и электронике. Первый связан с использованием метода лазерно-ориентированного осаждения углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена на поверхность неорганических материалов, функционирующие в УФ-видимом-ИК спектральных диапазонах, с целью повышения их прозрачности, механической прочности и угла смачивания. Сравнительные результаты будут показаны для материалов LiF, KBr, CaF_2, Sc, Si, Al, ITO и др. Второй аспект связан с влиянием процесса допирования (сенсибилизации) на свойства органических материалов с целью изменения их фоторефрактивных, фотопроводящих и поверхностных параметров. Сравнительные результаты будут представлены для полиимидов, COANP, NPP, PNP, полианилина, PVA и др. материалов. Частично наблюдаемые изменения физико-химических характеристик указанных материалов были ранее опубликованы в работах [1-3]. Изученные эффекты и особенности существенно расширяет область использования оптимизирвоанных композитов для оптики и электроники.

1. N.V.Kamanina, S.V.Likhomanova, P.V.Kuzhakov., *Sensors*, 2018, **18**(9), doi: 10.3390/s18093013
2. N. Kamanina, P. Kuzhakov, A. Kukharchik and D. Kvashnin, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2019, **693** 012008, 7 pages. https://doi.org/10.1088/1757-899X/693/1/012008
3. N.V. Kamanina, V.I.Studeonov, A.G.Tkachev, Liq. Cryst. and their Appl., 2020, **20**(4), 69–74.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА

Шилова О.А.[1,2], Хамова Т.В.[1], Копица Г.П.[1,3], Николаев А.М.[1,4], Коваленко А.С.[1], Синельников А.А.[5], Баранчиков А.Е.[6], Фролов К.В.[7], Цвигун Н.В.[3], Геращенко О.В.[3]
[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, Санкт-Петербург, Россия*
[4]*Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина, Россия*
[3] *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[5]*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*
[6]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
[7]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*
olgashilova@bk.ru

Магнитные наночастицы оксидов железа магнетит и маггемит, с одной стороны, хорошо изучены, но, с другой стороны, интерес научной общественности к их синтезу, структуре и свойствам не ослабевает. В значительной степени это связано с востребованностью магнитных наночастиц в медицине и сельском хозяйстве, а также с особенностями изучения и идентификации фазового состава, структуры и магнитных свойств оксидов железа в нанодисперсном состоянии.
Для получения порошков оксидов железа используют различные способы синтеза: химическое осаждение, механохимический, эмульсионный и гидротермальный метод, а также золь-гель технологию. В данной работе проанализированы фазовый состав, структура, в том числе магнитная подструктура, и магнитные свойства нанопорошков оксидов железа, полученных двумя различными методами (по золь-гель технологии в среде этиленгликоля и осаждением из водных растворов солей) с использованием различных приемов интенсификации процессов и извлечения из маточного раствора. Для этого были привлечены экспериментальные данные, полученные с помощью РФА, СЭМ, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии, Мессбауэровской спектроскопии и индукционного измерения намагниченности. Информация о пространственном распределении и характере спиновых корреляций в исследуемом материале, которая важна для характеризации магнитной структуры нанопорошков, была получена из данных малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов (МУРПН).

Результаты исследования показали, что фазовый состав и морфология наночастиц магнетитовой структуры очень чувствительна к изменяющимся условиям синтеза [1]. Так, для наночастиц магнетитовой структуры характерен сдвиг параметров элементарной кристаллической решетки в отношении эталонов как маггемита, так и магнетита. Установлено, что структура, в том числе магнитная подструктура, и магнитные свойства наночастиц зависят от длительности выдержки в маточном растворе и приемов выделения из него.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00442).

1. О.А. Шилова, А.М. Николаев, А.С. Коваленко и др. *Ж. неорг. химии*, 2020, **65**, 1-5.

ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ

Волошин А.Э.[1], Руднева Е.Б.[1], Маноменова В.Л.[1], Васильева Н.А [1], Ковалев С.И.[1], Емельченко Г.А.[2], Масалов В.М.[2], Жохов А.А.[2]

[1]*Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук, Москва, Россия*

[2]*Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

voloshin@crys.ras.ru

Общая проблема кристаллизации в многокомпонентных системах связана с наличием дополнительных степеней свободы таких систем. Так, согласно правилу фаз Гиббса, трехкомпонентная система, состоящая из растворителя (вода) и двух солей при постоянном давлении имеет две степени свободы (температура и состав). Таким образом, существует непрерывный ряд составов растворов, насыщенных при данной температуре, и равновесных им составов кристаллов. В случае нарушения этого равновесия, когда происходит контакт кристалла с раствором неравновесного ему состава, на поверхности кристалла начинают происходить сложные процессы, приводящие к интенсивной генерации дефектов. Процесс включает следующие стадии: первичное растворение кристалла, образование в приповерхностном слое сильно пересыщенного раствора смешанного состава, кристаллизация на поверхности кристалла островков новой фазы, тангенциальное разрастание островков. В результате поверхность кристалла превращается в мозаику локальных областей, в которых одновременно протекают разнонаправленные процессы (рост и растворение). Результатом является формирование мозаичной микронеоднородности - нового вида неоднородности кристаллов. Показано, что первичное растворение подложки можно подавить, создав в системе определенное переохлаждение.

Другие, более очевидные проблемы выращивания смешанных кристаллов связаны с их сильной зонарной и секториальной неоднородностью, которые являются основными источниками внутренних напряжений в смешанных кристаллах. Как следствие, такие кристаллы содержат трещины и большое количество включений. Показано, что за счет образования включений происходит релаксация внутренних напряжений в кристаллах.

Из-за высокой дефектности смешанных кристаллов до сих пор не было примеров использования их в практических целях. Проведенное нами систематическое исследование механизмов дефектообразования в таких кристаллах позволило впервые решить эту задачу на примере кристаллов $(Co, Ni)K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и разработать принципиальный подход к получению совершенных смешанных кристаллов из водных растворов [1]. Сформулирована и реализована общая концепция выращивания смешанных кристаллов из растворов для обеспечения их высокого структурного совершенства:

- рост кристаллов в формообразователях для устранения секториальной неоднородности;
- рост при постоянной температуре для уменьшения зонарной неоднородности, переохлаждение раствора должно быть достаточным, чтобы подавлять обменные реакции в системе;
- оптимизация гидродинамики для устранения радиальной неоднородности и начальной переходной области.

1. *A. Voloshin, E. Rudneva, V. Manomenova et al. Crystals**,** 2019, **9**, 390.*

НЕКЛАССИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РОСТА КРИСТАЛЛОВ: ЭКСПЕРИМЕНТЫ, СЦЕНАРИИ, ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Федоров П.П.[1], Иванов В.К.[2]

[1]*Институт общей физики им. А.М.Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия*

[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия ppfedorov@yandex.ru*

Характерной чертой неклассического механизма роста кристаллов является ориентированное сращивание частиц [1,2]. В настоящее время накоплено большое количество экспериментального

материала, требующего теоретического осмысления. Ниже приведен неполный перечень наблюдаемых необычных явлений.

− Неклассическое зародышеобразование, в том числе через формирование ансамблей неравновесных зародышей [3-5].

- Агломерация большого (~10^5) количества частиц по механизму фазового перехода.
- Проблема огранки нано- и микрокристаллов [6].
- «Обратный рост», т.е. формирование внешней кристаллической формы частиц с последующим заращиванием внутренней части кристалла [7].
- Явление квантования размеров образующихся объектов, приблизительно описываемых геометрической прогрессией.
- Формирование требуемой некристаллографической формы при агломерации аморфных частиц с последующей кристаллизацией (биоминерализация) [8].
- Критическая роль «смазки», в качестве которой могут выступать абсорбированные на поверхности частиц слои, в т.ч. воды и органических соединений [9-10].
- Агломерация ансамблей наночастиц с образованием кристаллов другой структуры и другого химического состава (кристаллизация с химическими реакциями) [11-14].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 2018-18-29-12050).

1. В.К. Иванов, П.П. Федоров, А.Е. Баранчиков, В.В. Осико. *Успехи химии*, 2014, **83**(12), 1204-1222.
2. J.J. de Yoreo, P.U. Gilbert, N.A. Sommerdijk, e.a. *Science*, 2015, **349**(6247), aaa6760, https://doi.org/10.1126/science.aaa6760.
3. A.M. Askhabov. *Crystallography Reports*, 2018, **63**(3), 1195-1199.
4. H. Colfen. *Crystals*, 2020, **10**, 61, https://doi.org/10.3390/cryst10020061.
5. O.V. Almjasheva, V.V. Gusarov. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2014, **5**(3), 405-416.
6. П.П. Федоров, В.В. Осико. *ДАН*, 2019, **488**(3), 253-255.
7. Wuzong Zhou. *Crystals*, 2019, **9**, 7, https://doi.org/10.3390/cryst9010007.
8. L.B. Gower. *Chem. Rev*., 2008, **108**(11), 4551-4627.
9. R.-Q. Song, H. Colfen. *CrystEngComm*., 2011, **13**, 1249-1276.
10. Zhao Mu, Ruikang Tang, Zhaoming Liu. *Nanomaterials*, 2021, **11**, 241.
11. Yongfei Liu e.a. *Matter*, 2019, **1**, 1-15.
12. A.B. Bard, X. Zue, G. Zhu, e.a. *Chem. Mat.*, 2020, 2020, **32**, 7, 2753–2763.
13. P.P. Fedorov. *Chem. Mat*., 2021, 2021, **33**, 10, 3859–3861.
14. Hao-xin Mai, Ya-w. Zhang, L.-D. Sun, C.-H- Yan. *J. Phys. Chem*., 2007, **111**, 13730.

MELTING POINTS OF ONE- AND TWO-COMPONENT MOLECULAR CRYSTALS AS EFFECTIVE CHARACTERISTICS FOR RATIONAL DESIGN OF PHARMACEUTICAL SYSTEMS

Perlovich G.L.
[1]*Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*
glp@isc-ras.ru

Co-crystallization has become an important research area in the recent years for the great potential of fine-tuning the physical properties of multi-component crystal components. Despite numerous studies, the nature of co-crystallization remains inadequately understood. Moreover, understanding and controlling the main driving forces of co-crystal formation is a significant fundamental task. In the past decades, considerable efforts have been taken to apply the co-crystallization techniques to improving factors such as dissolution rate, thermal stability, and bioavailability in the pharmaceutical industry. Encouraged by the great success of pharmaceutical co-crystallization, the development of new functional materials by co-crystallization techniques in other fields is attracting more and more interest. Nowadays, energetic co-crystallization becomes very promising as an alternative method of tuning explosive structures and properties by rearranging existing molecules, instead of synthesizing new compounds. Another application of co-crystals is organic nonlinear optical materials with high second-order nonlinear susceptibilities. These materials are used in electro-optical devices such as optical waveguides or frequency modulators. Obtaining co-crystals is a spontaneous, unpredictable process that determines the existence of different screening algorithms. In turn, the need for screening procedures makes the co-crystal technology itself expensive and time-consuming. All this makes it necessary to develop algorithms for predicting thermodynamically stable co-crystals/salts (from the available set of individual substances), in order to minimize the number of screening operations and to know in advance the thermodynamic stability of the new materials.

We proposed an approach to estimating the thermodynamic characteristics of two-component crystal formation based on the melting temperatures of the co-crystal and its individual components, as well as on the analysis of the sublimation thermodynamic characteristics of the individual substances. The main source of such analysis was the databases of the melting points of the co-crystals/salts and the sublimation thermodynamics of the molecular crystals created by us. Because the number of occurrences in the designated databases has risen significantly since the publication of our article, we have attempted to systematize the obtained material and to analyze the processes of formation of two-component crystals from the standpoint of the main contributions (enthalpy or entropic) to the Gibbs energy. We also tried to present and justify a general scheme/algorithm of estimating the thermodynamic stability of any co-crystal of interest.

Acknowledgements
This work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 19-13-00017.

ПЕРФОРИРОВАННЫЕ 2D НАНОКРИСТАЛЛЫ ОКСИГИДРОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МОРФОЛОГИЕЙ НАНОЛИСТОВ. МЕТОДЫ ИХ СИНТЕЗА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Толстой В.П.
Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия
v.tolstoy@spbu.ru

Как известно [1], перфорированные или по другой терминологии “дырчатые” или пористые 2D нанокристаллы с морфологией нанолистов (ПНЛ) проявляют множество практически важных свойств, в частности, характеризуются сравнительно высокой удельной поверхностью и долей атомов активных в адсорбционных и каталитических процессах, уникальной электронной зонной структурой, высокими значениями коэффициентов диффузии ионов на их поверхности и т.д. Эти свойства оказываются востребованными при их использовании, например, в составе электродов электрохимических устройств для хранения и преобразования энергии и поэтому их изучению в последнее время уделяется пристальное внимание. Целью настоящего доклада является систематизация результатов по методам синтеза ПНЛ оксигидроксидов переходных металлов в том числе темплатному синтезу с участием графена, избирательному травлению НЛ, термической и ультразвуковой обработке и др. Особое внимание уделяется методу ионного наслаивания (ИН) [2], как методу, который позволяет синтезировать в условиях “мягкой” химии фактически при комнатной температуре нанолисты (НЛ) и ПНЛ многокомпонентных оксигидроксидов ряда переходных металлов непосредственно на поверхности подложек, в том числе электродов электрохимических и фотоэлектрохимических устройств. Ранее на примере оксигидроксидов с условными формулами Co(II)Co(III)OH, ZnFeOH, CoAlOH, ZnCoOH и др. [3], а также гидратированного оксида $Na_xMnO_2 \cdot nH_2O$ было показано, что методом ИН удается синтезировать НЛ с толщинами на уровне нескольких постоянных кристаллической решетки и прецизионно задавать их размеры изменяя условия синтеза.

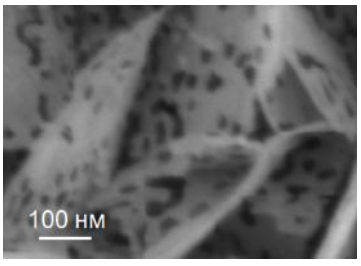


Рис. 1. Электронная микрофотография массива перфорированных нанолистов FeOOH, полученного методом ИН.

Приводятся экспериментальные результаты по изучению углов смачиваемости поверхности образцов с синтезированными НЛ, а также электрокаталитических свойств таких соединений в реакции разложения воды при электролизе в щелочной области и заряд-разрядных характеристик электродов гибридных батарей-суперконденсаторов.
Работа выполнена при поддержке грантом РНФ № 18-19-00370-П.

1. M. Nazarian-Samani, S. Haghighat-Shishavan, at al. *Progr. Mater. Sci*., 2021, **116**, 100716.
2. В.П. Толстой, *Основы нанотехнологии ионного наслаивания*, 2020, Изд. ВПТ, СПбГУ, 142 стр. (открытый доступ, elibrary.ru).
3. V.I. Popkov, V.P. Tolstoy, V.G. Semenov, *J. of Alloys and Comp*., 2020, **813**, 152179.

НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СОСТОЯНИИ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И ТЕРМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ ИХ СМЕСЕЙ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Почивалов К.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
pkv@isc-ras.ru

В докладе детально обоснована предложенная нам точка зрения, согласно которой частично кристаллические (ЧК) полимеры являются метастабильными (внутренне-напряженными) микрогетерогенными, однородными на макроуровне, пространственно структурированными жидкостями с узлами сетки межмолекулярных связей в виде кристаллитов.

В рамках этой точки зрения предложена новая трактовка широкого интервала температуры плавления ЧК полимеров, в соответствии с которой постепенная аморфизация полимера имеет термомеханическую природу, а не связана с существованием в образце кристаллитов различных размеров.

Продемонстрировано, что построенные с учетом новых представлений о состоянии ЧК полимера диаграммы состояния содержат, в отличие от всех имеющихся в литературе, дополнительную пограничную линию, отражающую температурную зависимость степени набухания ЧК полимера в низкомолекулярном (НМ) веществе.

Появление этой линии позволило впервые адекватно предсказать особенности структуры смесей во всех областях диаграммы состояния и дать ее новую термодинамическую трактовку. В частности, показано, что для смесей ЧК полимера с НМ веществом характерно сочетание осмотического и экстракционного равновесий, на диаграммах присутствует область, в которой существуют метастабильные гели, а дополнительная пограничная линия и кривая полной аморфизации полимера некорректно отождествляемая с линией ликвидуса, не являются фазовыми.

Диаграммы кроме областей, в которых находятся равновесные фазы, содержат и области, в которых существуют или сосуществуют с НМ компонентом внутренне напряженные системы. Поэтому такие диаграммы, отражающие не фазовое равновесие в смесях, а их термическое поведение, в принципе нельзя называть фазовыми, а следует рассматривать как квазиравновесные диаграммы состояния неравновесных систем.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ КОМПОЗИТНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ CeO_2

Попков М.А.[1,2], Тронев И.В.[3], Котцов С.Ю.[1,2], Каменева С.В.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[3]*НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия*
popkovma@mail.ru

Аэрогели – особый тип материалов с высокоразвитой пористой структурой, которые получают путем полного удаления растворителя из соответствующего лиогеля. Важное достоинство аэрогелей их малый удельный вес. Благодаря этим особенностям аэрогели могут использоваться как разделительные мембраны, сорбенты, носители катализаторов или микрокапсулы для лекарственных веществ. Целлюлоза – природный биоразлагаемый и нетоксичный полимер, который можно использовать для создания нанокомпозитов, благодаря его способности стабилизировать неорганические наночастицы [1]. В качестве модификатора целлюлозы был выбран нанодисперсный CeO_2 за счет низкой токсичности к тканям человека, противовоспалительному, антибактериальному и антиоксидантному эффектам [2]. Подобные материалы могут быть перспективны в медицине, например их можно применять в качестве антибактериальных повязок для обеззараживания и заживления ран.
В данной работе была поставлена цель синтезировать объемные композитные материалы на основе природного полимера - целлюлозы, модифицированной наночастицами оксида церия (IV). Карбоксилированная нанокристаллической целлюлоза была получена путем кислотного гидролиза целлюлозы и последующего ТЕМПО-окисления. Целлюлоза, содержащая альдегидные группы получена за счет окисления нанокристаллической целлюлозы раствором $NaIO_4$. Золь нанодисперсного CeO_2 получали гидротермальным синтезом из водного раствора $(NH_4)_2Ce(NO_3)_2$. Водные дисперсии полимеров смешивали с золем CeO_2 для получения устойчивых гидрогелей. При этом гелирующим агентом выступают наночастицы диоксида церия. Аэрогели получили сушкой в сверхкритическом CO_2, криогели получены сублимацией кристаллизованного растворителя.
Таким образом, в данной работе впервые были получены композитные аэрогели и криогели CeO_2/целлюлоза. Полученные образцы охарактеризованы методами РФА, РЭМ, ИК- и УФ-спектроскопии. Аэрогели обладают развитой поверхностью ($S_{уд}$ ≈ 200–260 $м^2/г$) при небольшом весе (геометрическая плотность образцов от 20 до 60 $мг/см^3$).

1. K. De France, T. Hoare, E. Cranston. *Chem. Mater*, 2017, **29**, 4609–4631.
2. A.B. Shcherbakov, V.K. Ivanov, N.M. Zholobak et al. *Biophysics*, 2011, **56**, 987–1004.

СИНТЕЗ ФОТОХРОМНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ WO_3

Каменева С.В.[1], Попков М.А.[1,2], Котцов С.Ю.[1,2]
[1]*Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
kamenevasvetlanav@gmail.com

Наночастицы триоксида вольфрама способны обратимо менять цвет под действием излучения, электрического тока, а также при взаимодействии с химическими окислителями и восстановителями. Фотохромные свойства наночастиц WO_3 позволяют использовать их для визуализации УФ-излучения, создания фильтров видимого и УФ-излучения, а также в качестве химических сенсоров и фотокатализаторов [1]. Для создания функциональных материалов, WO_3 включают в состав композитов на основе различных полимеров. Целлюлоза и хитозан являются распространенными природными полимерами, которые способны иммобилизировать наночастицы оксидов металлов. Все большее внимание современных исследователей привлекают аэрогели на основе целлюлозы, модифицированные различными неорганическими наночастицами [2].
В данной работе впервые были синтезированы фотохромные аэрогели на основе биополимеров, модифицированные наночастицами WO_3. Для создания гидрогелей использовали нанокристаллическую целлюлозу, с введенными в ее состав карбоксильными или альдегидными группами, а также хитозан. Полианионная карбоксилированная целлюлоза образует с гель с поликатином – протонированным хитозаном. Целлюлоза с альдегидными группами химически связывается с молекулами хитозана с

образованием основания Шиффа. Наночастицы WO_3 синтезировали из вольфрамата натрия с использованием ионообменной смолы. Гидрогели WO_3/хитозан/целлюлоза получали смешиванием золя WO_3 и водных дисперсий полимеров при комнатной температуре. При высушивании на воздухе гидрогели образуют гибкие пленки.

Аэрогели и криогели получали высушиванием композитов WO_3/хитозан/целлюлоза в сверхкритическом CO_2 и сублимацией кристаллизованного растворителя, соответственно. Аэрогели имеют площадь поверхности порядка сотен $м^2/г$ и низкую геометрическую плотность (до 100 $мг/см^3$).

Обратимые фотохромные свойства полученных композитных материалов изучили методами УФ- и ИК-спектроскопии. Под действием УФ-излучения гидрогели, пленки и аэрогели окрашиваются в голубой цвет. Обесцвечивание композитов происходит под действием кислорода в темноте.

1. Sh. Wang, W. Fan, Z. Liu, A. Yua, X. *Jiang. J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 191-212.
2. T. Budtova. *Cellulose*, 2019, **26**, 81-121.

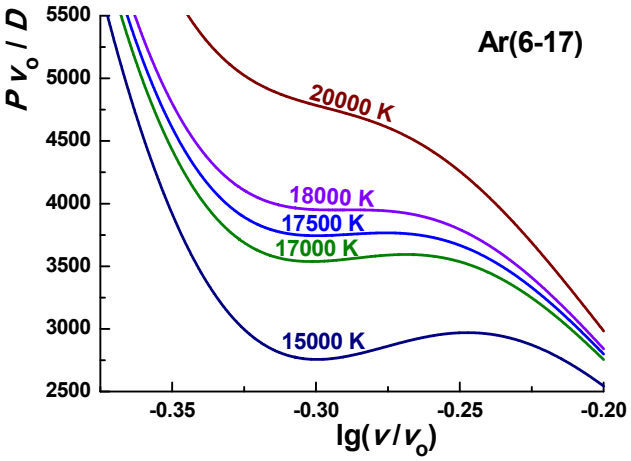
О КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ-ЖИДКОСТЬ

Магомедов М.Н.
Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного Института Высоких Температур РАН, Махачкала, Россия
mahmag4@mail.ru

На основе трехфазной модели простого вещества, которая представлена в [1, 2], изучен вопрос об изменении параметров фазового перехода (ФП) кристалл-жидкость (К-Ж) при высоких давлениях (P) и температурах (T). В модели учитываются как наличие вакансий в структуре, так и делокализация (самодиффузия) атомов по объему системы. Расчеты уравнения состояния $P(v/v_o,T)$ были проведены для аргона, атомы которого взаимодействуют посредством парного потенциала Ми–Леннард-Джонса, имеющего вид: $\varphi(r) = D[a(r_o/r)^b - b(r_o/r)^a]/(b - a)$, где D и r_o – глубина и координата минимума потенциала, $b > a$ – параметры; $v = V/N$ – удельный объем, N – число атомов в системе, $v_o = [\pi/(6k_p)]\, r_o^3$.

Параметры межатомного потенциала Ми–Леннард-Джонса для Ar брали, как и в [1, 2], в виде: $r_o = 3.7555\times10^{-10}$ m, $D/k_B = 173.6$ K, $a = 6$, $b = 17$, где k_B – постоянная Больцмана.

Расчеты изотерм уравнения состояния $P(v/v_o, T)$ для макросистемы, проведенные в [1, 2], показали, что при средних температурах уравнение состояния имеет две S-петли, соответствующие ФП К-Ж и ФП жидкость-газ (Ж-Г). При высоких температурах S-петля ФП Ж-Г стягивается в критическую точку. При низких температурах две S-петли ФП К-Ж и ФП Ж-Г сливаются в одну большую S-петлю, соответствующую ФП кристалл-газ (К-Г).



В данной работе была изучена эволюция S-петли ФП К-Ж на изотерме уравнения состояния $P(v/v_o, T)$ при высоких значениях температуры T. На Рисунке представлены изотермы уравнения состояния в области S-петли ФП К-Ж при T = 15000 – 20000 K. Из Рисунка видно, что в данной трехфазной модели аргона имеется критическая точка для ФП К-Ж с параметрами: T_{cr} = 17750 K, P_{cr} = 246.4 GPa, V_{cr} = 11.61 cm^3/mol, $P_{cr}\, v_o/D$ = 3850, $\lg(v_{cr}/v_o) = -0.2884$, $v_{cr}/v_o = 0.5148$. При этом, доля вакантных узлов в виртуальной решетке трехфазной модели ($\phi_v = N_v / (N+N_v)$), доля делокализованных атомов ($x_d = N_d / N$) и первое координационное число (k_n) в критической точке ФПК-Ж равны: $\phi_v = 0.437$, $x_d = 0.134$, $k_n = 6.755$. Это указывает на то, что структура здесь близка к аморфной упаковке [3].

Показано, что при переходе к наносистеме (т.е. при уменьшении числа атомов N) параметры критической точки ФП К-Ж изменяются также, как и для критической точки ФП Ж-Г: критические температура T_{cr} и давление P_{cr} уменьшаются, а V_{cr} возрастает.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках гранта № 18-29-11013_мк.

1. M.N. Magomedov. *J. Molecular Liquids*, 2019, **285**, 106-113. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.04.032
2. M.N. Magomedov. *J. Phys. Chem. Solids*, 2021, **155**, 110116. DOI: 10.1016/j.jpcs.2021.110116
3. M.N. Magomedov. *J. Non-Cryst. Solids*, 2020, **546**, 120263. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120263

ОБОБЩЕНИЕ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА ДЛЯ НАНОСИСТЕМЫ

Магомедов М.Н.
Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного Института Высоких Температур РАН, Махачкала, Россия
mahmag4@mail.ru

Известно, что состояние двух нано-фаз с равным числом атомов N определяется значением свободной энергии Гиббса: $G(P, T, \Sigma)$, которая зависит от давления (P), температуры (T) и площади поверхности (Σ) нано-фазы. Равновесие двух нано-фаз при фазовом переходе первого рода (ФП1) выполняется при соблюдении условий: механического ($P_s = P_l$), термического ($T_s = T_l$) и химического ($G_s = G_l$) равновесия. Исходя из этого, для наклона линии ФП1 в T-P-координатах нами получено выражение:

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{\Delta v}{\Delta s}\left[1 - \frac{\Delta z_f}{\Delta v}\right], \quad \text{где} \quad z_f = -P_{sf}\left(\frac{dv}{dP}\right)_T = P_{sf}\frac{v}{B_T}. \qquad (1)$$

Здесь $\Delta x = x_l - x_s$ – изменение функции x при ФП1, $s = -[\partial(G/N)/\partial T]_{P,\Sigma}$ и $v = [\partial(G/N)/\partial P]_{T,\Sigma}$ – удельные (на атом) значения энтропии и объема, P_{sf} – поверхностное давление для нанофазы, $B_T = -(\partial P/\partial \ln \Sigma^{3/2})_T = -(\partial P/\partial \ln v)_T$ – модуль упругости.

Как было показано в [1], функция P_{sf} для твердой фазы много меньше, чем для жидкой, т.е. значение Δz_f всегда положительное: $\Delta z_f = z_f(l) - z_f(s) \cong z_f(l) = P_{ls}(l)\, v_l / B_T(l) > 0$, где $P_{ls}(l)$ – давление Лапласа для жидкой нанофазы. Так как $P_{ls}(l)\, v_l = (2/3)\sigma_l \Sigma_l / N \sim 1/N^{1/3}$, где $\sigma_l = (\partial G_l/\partial \Sigma_l)_{T,P}$ – удельная (на единицу площади) поверхностная энергия жидкой нанофазы. Тогда (1) можно представить в виде:

$$T_m'(P) = \frac{dT_m}{dP} = \frac{\Delta v}{\Delta s}\left[1 + \frac{v_l\, C_\Sigma}{\Delta v\, N^{1/3}}\right], \quad \text{где} \quad C_\Sigma = \frac{2\sigma_l(\Sigma / N^{2/3})}{3B_T(l)v_l} > 0. \qquad (2)$$

В случае ФП1 кристалл-жидкость (К-Ж) изменение удельной энтропии всегда положительно: $\Delta s = s_l - s_s > 0$, но для изменения удельного объема возможны два варианта:

1. Для нормально плавящихся веществ выполняется: $\Delta v = v_l - v_s > 0$. Тогда функция $T_m'(P)$ будет увеличиваться при переходе от макро- к наносистеме.
2. Для веществ плавящихся аномально выполняется: $\Delta v = v_l - v_s < 0$. В этом случае функция $T_m'(P)$ будет уменьшаться при переходе от макро- к наносистеме.

Так как при $P = 0$ для обоих случаев выполняется [2]: $T_m(\infty) > T_m(N)$, то для обоих случаев при определенном давлении (P_o) зависимости $T_m(P)$ для макро- и нано-систем пересекаются. Легко понять, что в этой точке размерная зависимость для температуры ФП1 К-Ж исчезает. В области низких давлений ($P < P_o$) при изобарном уменьшении размера наносистемы величина $T_m^* = T_m(N)/T_m(\infty)$ уменьшается: $T_m^* < 1$, а в области $P > P_o$ функция T_m^* при изобарном уменьшении N возрастает: $T_m^* > 1$.

Легко видеть, что (1) и (2) обобщают уравнение Клапейрона-Клаузиуса (УКК) на случай наносистем с равным числом атомов N и ограниченных поверхностью Гиббса с площадями Σ_s и Σ_l. Выражения (1) и (2) переходят в УКК при $\Sigma/N \to 0$, т.е. при $N \to \infty$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках гранта № 18-29-11013_мк.

1. М.Н. Магомедов. *Росс. Нанотехнологии*, 2014, **9**, 5-6, 63-72. DOI: 10.1134/S1995078014030100
2. М.Н. Магомедов. *Письма в ЖТФ*, 2016, **42**, 14, 94-102. DOI: 10.1134/S1063785016070245

ЭЛЕКТРИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ ХИРАЛЬНОГО НЕМАТИКА С ПЛАНАРНО-КОНИЧЕСКИМ СЦЕПЛЕНИЕМ

Крахалев М.Н.[1,2], Прищепа О.О.[1], Сутормин В.С.[1,2], Бикбаев Р.Г.[1,2], Тимофеев И.В.[1,2], Зырянов В.Я.[1]
[1]*Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН", Красноярск, Россия*
[2]*Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*
kmn@iph.krasn.ru

Хиральные нематики (холестерики) способны к формированию богатого разнообразия ориентационных структур, которые определяют их уникальные топологические и оптические и свойства, а также особенности отклика на внешние воздействия [1]. Формирующиеся структуры зависят от граничных условий, задаваемых на подложках. На сегодня изучены структуры с планарными, гомеотропными и гибридными гомеотропно-планарными граничными условиями. Недавно нами были начаты исследования слоев холестерика с планарно-коническими граничными условиями [2].

В данной работе представлены результаты исследования отклика на электрическое поле структур холестерика, формирующихся при планарно-коническом сцеплении.
В исходном состоянии реализуется закрученная конфигурация с линейными дефектами в виде петли (рисунок 1) или пары линейных поверхностных дефектов, расположенных на подложке с коническим сцеплением [3]. Петлеобразный дефект содержит пару точечных особенностей, на которых ориентация директора изменяется на 180°. Электрическое поле, направленное перпендикулярно слою холестерика, изменяет как полярный, так и азимутальный угол директора на границе с коническим сцеплением. В результате происходит стягивание и схлопывание петли дефекта, или трансформация линейного дефекта на подложке с коническим сцеплением в линейный дефект нового типа, расположенный вблизи подложки с планарным сцеплением.

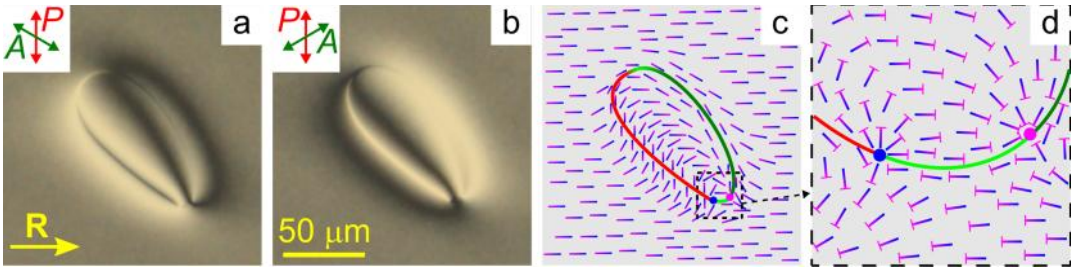


Рисунок 1 – Фотографии петли дефекта, сделанные для ориентации анализатора (*A*) -30° (a) и +30° (b) по отношению к направлению натирки **R**. Распределение директора на подложке с коническим сцеплением вблизи петли (c) и пары точечных особенностей (d).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №18-72-10036).

1. P. Oswald, & P. Pieranski. *Nematic and cholesteric liquid crystals: concepts and physical properties illustrated by experiments*, (Taylor & Francis, Boca Raton, 2005), pp. 618.
2. M.N. Krakhalev, et al. *Crystals*, 2019, **9**, 249.
3. M.N. Krakhalev, et al. *Scientific Reports*, 2020, **10**, 4907.

ВЛИЯНИЕ СОРАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОСТРАНСТВЕННУЮ СТРУКТУРУ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ ЛИДОКАИНА ПРИ СВЕРКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ CO_2

Ходов И.А.[1], Белов К.В. [1], Дышин А.А. [1], Киселев М.Г. [1].
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
iakh@isc-ras.ru

Информация о пространственной структуре малых молекул имеет ключевое значение для понимания процессов зародышеобразование кристаллов различной полиморфной формы [1]. При этом влияние растворителя на данные процессы может оказать существенное влияние на конформационное поведение малых молекул лекарственных соединений.
Для понимания такого рода процессов мы выбрали местный анестетик и сердечный депрессант лидокаин, молекулы которого имеют в своей структуре характеристические группы для специфических взаимодействий.
Для выбранного соединения были определены пространственные структуры в ДМСО и сверхкритическом диоксиде углерода скCO_2, а также в их смеси на основе двумерных экспериментов ядерного эффекта Оверхаузера NOESY.
Было показано существенное влияние растворителя на конформационное поведение лидокаина в скCO_2 и обсуждены причины их обуславливающие.
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 01201260481 и № 0120095082), Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-29-06008 и № 20-43-370011) и Советом по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-662.2021.1.3). Эксперименты ЯМР были проведены на уникальной научной установке (http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/) Г.А. Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

1. I. Khodov, A. Dyshin, S. Efimov, D. Ivlev, M. Kiselev. Journal of Molecular Liquids, 2020, **309**, 113113.

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Зайнуллин О.Б., Коморников В.А., Сорокина Н.И., Тимаков И.С.
Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Москва, Россия
OlegBZainul@yandex.ru

Гиперспектральные технологии являются новым развивающимся направлением современной фотоники. Одним из ключевых элементов данного типа аппаратуры является оптический фильтр с необходимыми спектральными характеристиками. Для расширения возможностей спектральных приборов необходимо применение оптическтих фильтров с полосами пропусканием в различных частях спектра (ближний УФ – видимый спектр – ближний ИК).

Монокристаллы водорастворимых солей переходных элементов ввиду их спектральных параметров являются перспективным материалом и объектом исследований, как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения. Наряду с хорошо изученными представителями веществ типа солей Туттона ($Me^{I}_2Me^{II}(SO_4)_2\cdot 6H_2O$, где Me^{I} – Na^+, K^+, Cs^+, Rb^+, NH_4^+; Me^{II} – Ni^{2+}, Co^{2+}) [1] особого внимания заслуживают хлориды переходных элементов, в частности хлориды сложного состава с общей формулой $Rb_2MeCl_4\cdot 4H_2O$ (где *Me* – Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}). Ключевым свойством перечисленных веществ, обуславливающим их применимость, является наличие в их структурах комплексных ионов переходных элементов, выполняющих роль оптически активных центров. Причем удельная концентрация таких центров в кристалле является максимальной среди конденсированных сред.

В данной работе представлены результаты исследований систем RbCl – $NiCl_2\cdot 6H_2O$ – H_2O, RbCl – $CoCl_2\cdot 6H_2O$ – H_2O, RbCl – $CuCl_2\cdot 2H_2O$ – H_2O, в ходе которых были определены температурные и концентрационные условия кристаллизации соединений. Используя полученные данные, методами контролируемого снижения температуры и изотермического испарения растворителя были получены монокристаллы $Rb_2NiCl_4\cdot 4H_2O$, $Rb_2CuCl_4\cdot 4H_2O$, $Rb_2CoCl_4\cdot 4H_2O$, размеров которых было достаточно для изучения спектров оптического пропускания и термических свойств (ДСК/ТГА). Была проведена первичная расшифровка структуры методом рентгеноструктурного анализа.

С целью изучения влияния неводных растворителей на морфологию грани кристаллов и растворимость были проведены первичные исследования по росту данных монокристаллов из насыщенных солянокислых растворов, а также с использованием водно-органических растворителей (C_2H_5OH – H_2O).

Работа проведена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. В работе использовано оборудование ЦКП ИК РАН.

1. A.E. Voloshin, E.B. Rudneva. J. Crystals, 2019, **9(8)**, 390.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ КАРБИДОВ ТИТАНА С РАЗЛИЧНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

Осипов Н.И., Суслова Е.В., Савилов С.В.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
tgbhu@mail.ru

MXene – слоистые карбиды или смешанные карбидонитриды переходных металлов состава $M_{n+1}X_nT_m$, где M – переходный металл, X – углерод и/или азот и T – функциональные группы. На свойства MXene‘ов огромное влияние оказывает природа поверхностных функциональных групп, на содержание и состав которых возможно повлиять как постобработкой полученных MXene‘ов различными реагентами [1], так и непосредственно изменением условий их синтеза [2].

Получение MXene‘ов с заведомо заданным составом функциональных групп потенциально позволит получить материал, наиболее подходящий для использования в устройствах хранения энергии [3], однако в литературе на данный момент не описаны механизмы управления содержанием функциональных групп на поверхности слоистых карбидов.

В настоящей работе получены фазы составов $Ti_3C_2T_m$ (T = -OH, -F, -Cl) при обработке Ti_3AlC_2 растворами NH_4HF_2 в воде и с добавлением минеральных кислот HCl, H_2SO_4, органических растворителях ДМСО или полипропиленкарбонате при различных продолжительности и температуре синтезов.

Выход продукта и природу функциональных групп исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной микроскопией (РФЭС) и ИК-спектроскопией.

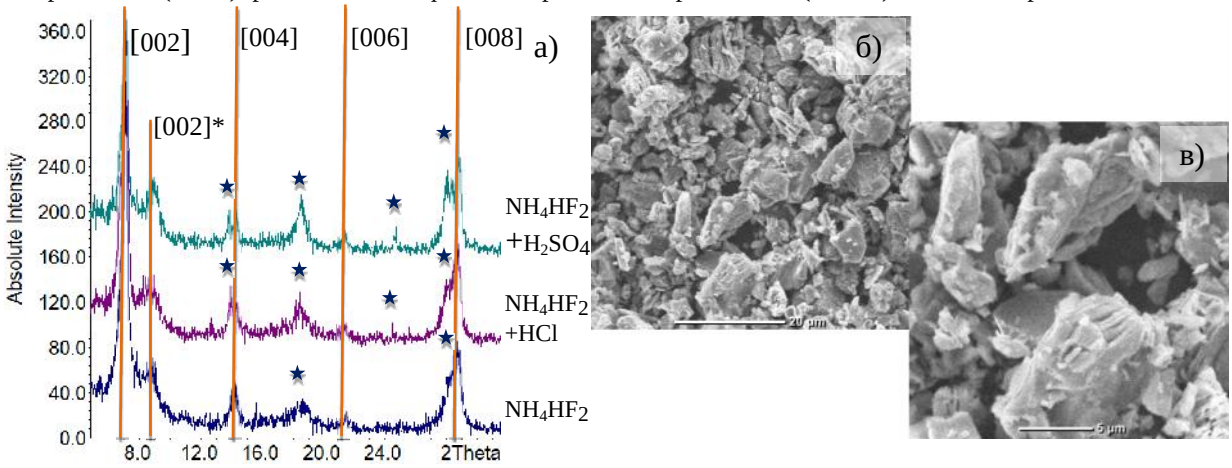


Рисунок 1. Рентгенограммы полученных образцов (а) и СЭМ снимки(б, в) образца, полученного в водном растворе NH_4HF_2. Символом ★ отмечены рефлексы примесей гидроксофторидов алюминия, вертикальные линии указывают положения рефлексов MXene‘a.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект РФФИ 19-03-00713

1. K. Li, T. Jiao, R. Xing, G. Zou, Q. Zhao, J. Zhou, L. Zhang, Q. Peng. *Green Energy Environ.*, 2018, **3**, 147-155.
2. M. Ghidiu, M.R. Lukatskaya, M.Q. Zhao, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum. *Nature*, 2014, **516**, 78-81
3. Y. Xie, M. Naguib, V.N. Mochalin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, X. Yu, K.-W. Nam, X.-Q. Yang, A.I. Kolesnikov, P.R.C. Kent. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6385-6394

СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ АНТИСОЛЬВЕНТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ: ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ СМЕСЕЙ РАСТВОРИТЕЛЬ – CO_2НА РАЗМЕР И МОРФОЛОГИЮ ПОЛУЧАЕМЫХ ЧАСТИЦ

Воробей А.М.[1], Костенко М.О.[1], Паренаго О.О.[1,2]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2] *Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
vorobei@supercritical.ru

Сверхкритическое антисольвентное осаждение (SAS – SupercriticalAntiSolventprecipitation) является одним из перспективных методов создания микрочастиц заданной морфологии с узким распределением по размеру. Основная суть метода SAS состоит в том, что раствор микронизуемоговещества, нерастворимого в сверхкритическом CO_2 (СК-CO_2), через сопло распыляют в сосуд, через который одновременно пропускают СК-CO_2. Смешение раствора с флюидом приводит к пересыщению раствора и выпадению в осадок растворённого вещества. Органический растворитель подбирается так, чтобы он полностью смешивался с потоком CO_2 и выводился,таким образом, из камеры осаждения.Многообразие параметров метода сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS – SupercriticalAntiSolvent) потенциально даёт возможность направленно получать частицы с заданным набором разнообразных характеристик, таких как морфология, степень кристалличности, а также распределение по размеру. Одним из наиболее важных параметров, обеспечивающих направленное осаждение частиц, является вязкость смесей растворитель – CO_2.

Измерение вязкости смесей CO_2-растворитель возможно проводить различными типами вискозиметров, однако цена приборов, позволяющих работать в необходимых условиях весьма высока. В работе для получения искомых значений вязкости смесей использовали альтернативный подход, который позволяет применить имеющийся в наличии в лаборатории сверхкритический флюидный хроматограф для решения этой задачи. В основе подхода лежит расчёт вязкости черезодну из формзакона Дарси.Онпозволяет представить вязкость флюида, протекающего черезпористую среду,как функцию от градиента давления вдоль направления потока. Эксперимент проводили на установке, собранной на основе сверхкритического флюидного хроматографа WatersAcquityUPC[2], модифицированного прецизионным расходомером, вспомогательными датчиками давления и жидкостным термостатом, что позволяло

тщательно контролировать параметры эксперимента. В результате обработки опытов были получены кривые зависимости вязкости изучаемых смесей от мольной доли органических растворителей (спирты, ацетон, этилацетат, хлороформ и др.) при температуре40 °С и среднем давлении в колонке 15 МПа. На примере ряда фармацевтических субстанций, а также дикарбоновых кислот показана корреляция морфологии и размера осаждаемых методом SASчастиц с измеренными значениями вязкости смесей CO_2-растворитель.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Исследования по сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазовому анализу выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ СЛОЕВ GaAs, ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ ПЕРЕХОДНЫХ 3d ЭЛЕМЕНТОВ

Данилов Ю.А.[1], Быков В.А.[1], Вихрова О.В.[1], Дудин Ю.А.[1], Крюков Р.Н.[1], Лесников В.П.[1], Нежданов А.В.[1], Парафин А.Е.[2]

[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

[2]*Институт физики микроструктур Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*

yury.danilov@gmail.com

Перспективными материалами спиновой электроники являются разбавленные магнитные полупроводники (РМП). Это – материалы, получающиеся сильным (до нескольких ат. %) легированием обычных полупроводников атомами переходных элементов (в первую очередь, 3d элементов группы железа) и при определенных условиях сочетающие свойства полупроводников и ферромагнетиков. Типичным РМП является GaAs, сильно легированный марганцем. Из-за низкой предельной равновесной растворимости переходных элементов (например, ~ 10^{19} $см^{-3}$ для Mn в GaAs) применяются неравновесные технологические приемы формирования РМП, например, низкотемпературная молекулярно-лучевая эпитаксия (НТ-МЛЭ). Идет разработка более производительных и недорогих по сравнению с МЛЭ методов получения слоев РМП, среди которых отметим ионную имплантацию и импульсное лазерное нанесение (ИЛН). Необходимость использования больших доз имплантации при температуре мишени не выше комнатной неизбежно приводит к аморфизации GaAs. Нами исследовано восстановление структуры аморфного GaAs, полученного имплантаций ионов Mn и Fe (энергия 160 кэВ и дозы 1 - 5×10^{16} $см^{-2}$) или ИЛН слоев GaAs:Mn и GaAs:Fe при низкой температуре (60 - 110°С). Поскольку термический нагрев выше 300°С вызывает формирование второй фазы в таких материалах, мы используем импульсный лазерный отжиг (эксимерный KrF лазер с длиной волны 248 нм и длительностью импульса ≈ 30 нс) для кристаллизации GaAs и электрической активации примеси.

Методом спектроскопии коэффициента отражения показано, что пороговая плотность энергии P лазерного импульса для кристаллизации аморфного GaAs составляет ~ 200 $мДж/см^2$. Однако даже для P = 400 $мДж/см^2$ края запрещенной зоны GaAs оказываются размытыми из-за сильного легирования. Исследование спектров комбинационного рассеяния света (КРС) подтвердило указанную выше пороговую P для кристаллизации GaAs:Mn и GaAs:Fe. Восстанавливается пик, связанный с LO фононной модой. TO-пик, запрещенный в геометрии обратного рассеяния для ориентации (001), становится сравнимым по величине с LO-пиком GaAs, что свидетельствует об остаточном разупорядочении сильнолегированного полупроводника. Появление интенсивной связанной плазмон-фононной линии в отожженном GaAs:Mn коррелирует со значительным увеличением концентрации дырок.

Измерения эффекта Холла подтвердили дырочный тип проводимости в GaAs:Mn и GaAs:Fe после лазерного отжига с $P \geq 300$ $мДж/см^2$. Температурная зависимость сопротивления в диапазоне 10 – 300 К имеет полупроводниковый характер. Эффект Холла является аномальным с петлей гистерезиса на магнитополевой зависимости, а магнетосопротивление – отрицательным. Температура Кюри для отожженного GaAs оценена в 120 К, а для GaAs:Fe – не ниже 300 К.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-19-00545).

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Гопин А.В., Долгова В.К., Николаев А.Л.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

alexgopin@gmail.com

Гидроксиапатит является наиболее близкими к природной костной ткани веществом по химическому и кристаллографическому составу. По этой причине в настоящее время он широко используется как замещающий материал в стоматологии, при костных травмах и, кроме того, в различных композитных

материалах медицинского назначения. Также существует возможность использовать гидроксиапатит в качестве носителя медицинских препаратов и радионуклидов в терапии онкологических заболеваний. В этом случае в первую очередь важны сорбционные характеристики его частиц. Перспективным для синтеза подобных частиц выглядит ферментативный метод. В его основе лежит гидролиз глицерофосфата кальция в присутствии фермента щелочной фосфатазы. По мере протекания гидролиза фосфат-анионы начинают поступать в раствор, содержащий катионы кальция, и происходит формирование нерастворимой фазы. В итоге формируются относительно крупные сферические частицы, состоящие из нестехиометрического гидроксиапатита, со средним диаметром ~3 мкм. Они обладают высокой пористостью и развитой поверхностью – до 130 $м^2$/г.

Для синтезированных образцов ферментативного гидроксиапатита и наногидроксиапатита, синетзированного по стандартной методике [1], были определены сорбционные свойства по отношению к модельным сорбатам (конго красный и ионы меди). Наногидроксиапатит обладает схожей величиной удельной поверхности, но меньшим размером частиц. Показано, что кинетика сорбции конго красного на ферментативном гидроксиапатите и на наногидроксиапатите подчиняется модели псевдовторого порядка. Сорбция красителя происходит значительно быстрее на образцах наногидроксиапатита, чем ферментативного гидроксиапатита. Изотерма описывается моделью вида Ленгмюра. Максимальная сорбция существенно выше на образцах ферментативного гидроксиапатита (106 мг/г) по сравнению с наногидроксиапатитом (50 мг/г). Аналогичные закономерности наблюдаются и для сорбции ионов меди. Она протекает существенно быстрее в случае наногидроксиапатита. Изотерма описывается моделью вида Ленгмюра. Максимальная сорбция существенно выше на образцах ферментативного гидроксиапатита (253 мг/г) по сравнению с наногидроксиапатитом (83 мг/г). Во всех случаях сорбция была необратимой. Меньшие скорости сорбции приведенных сорбатов на ферментативном гидроксиапатите могут объясняться диффузионными затруднениями при заполнении порового пространства. Большие же значения максимальной сорбции связаны, по-видимому, как с его несколько большей удельной поверхностью по сравнению с наногидроксиапатитом, так и с его нестехиометричностью. В случае сорбции ионов меди они, вероятно, не только связываются с поверхностью, но и дополнительно встраиваются в дефектную структуру ферментативного гидроксиапатита. Таким образом, высокие значения максимальной сорбции и ее необратимость в случае модельных сорбатов конго красного и ионов меди дают возможность рассматривать ферментативный гидроксиапатит в качестве перспективного носителя медицинских препаратов и радионуклидов.

1. И.В. Мелихов, В.Ф. Комаров, А.В. Северин, В.Е. Божевольнов, В.Н. Рудин. *ДАН*, 2000, **373**(3), 355-358, 2000.

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ GUHP: РОСТ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Маномeнова В.Л.[1], Руднева Е.Б.[1], Козлова Н.Н.[1], Сорокина Н.И.[1], Синько А.А.[1,2], Ожередов И.А.[1,2], Шкуринов А.П.[1,2], Волошин А.Э.[1]
[1] *ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
manomenova.vera@mail.ru

Исследования нового полуорганического нелинейно-оптического кристалла гидрофосфита гуанилмочевины $(NH_2)_2CNHCO(NH_2)H_2PO_3$ (GUHP) показали, что он может успешно использоваться для нелинейно-оптического преобразования через генерацию второй и третьей оптических гармоник лазерного ИК излучения [1-3]. По эффективности нелинейно-оптического преобразования лазерного излучения кристалл GUHP превосходит широко применяемый кристалл KDP. Кроме того, он обладает высокой лазерной и механической прочностью.

Результаты исследования влияния pH растворов на скорости роста основных граней GUHP позволили нам впервые вырастить оптически прозрачные кристаллы с линейными размерами вдоль направления [001] до 13 мм, ранее этот размер не превышал 4 мм [1, 3].

Кристалл GUHP состоит из катионов гуанилмочевины (1+), связанных между собой и с гидрофосфит-ионами (-1) системой слабых водородных связей. Недостаток прочности таких межмолекулярных связей компенсируется ван-дер-ваальсовым притяжением между плоскими параллельно уложенными молекулами. В результате в структуре GUHP формируется характерная "елочная" упаковка. При температурах 293 и 80 K выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов GUHP. Установлено, что с понижением температуры уменьшаются объем элементарной ячейки, значения параметров тепловых смещений всех атомов и значения всех водородных связей. Следует отметить, однако, что с понижением температуры незначительно увеличиваются значения всех ковалентных связей в структуре.

В результате исследования строения GUHP установлено, что выращенные нами кристаллы являются монокристаллическими, в то время как в [1] образцы GUHP представляли собой двойники.
Исследование спектральных характеристик кристаллов GUHP выявило достаточно высокое пропускание в интервале длин волн 300-1500 нм. Измеренная величина нелинейно-оптического коэффициента кристалла GUHP составила: $d_{11} \approx 5$ пм/В, что заметно превосходит величину, полученную в [1] (d_{11} = 3,8 пм/В), что может быть объяснено разницей в структурном совершенстве кристаллов. С помощью терагерцовой (ТГц) спектроскопии с временным разрешением для кристалла GUHP были получены коэффициенты поглощения и преломления в диапазоне частот 0,2-2,0 ТГц. Были обнаружены три узкие линии поглощения на частотах 0,93, 1,02 и 1,45 ТГц с добротностью ~ 7-26. Такой резонансный характер взаимодействия ТГц излучения со структурой кристалла позволяет предположить, что GUHP может выступать в роли источника ТГц излучения с уникальными спектральными характеристиками.
Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-29-20104).

1. M. Fridrichová, J. Kroupa, I. Němec et al. *Phase Transitions*, 2010, **83**, 761-767.
2. J. Kroupa. *Journal of Optics*, 2010, **12**, 045706.
3. A.A. Kaminskii, P. Becker, H. Rhee at al. *Phys. Status Solidi B*, 2013, **250**, No. 9, 1837-1856.

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ И ТРАНСФОРМАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КАПЛЯХ НЕМАТИКА, ДОПИРОВАННЫХ ГОМЕОТРОПНЫМ СУРФАКТАНТОМ

Абдуллаев А.С.[1], Крахалев М.Н.[1,2], Зырянов В.Я.[2]
[1]*Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*
[2]*Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН", Красноярск, Россия*
abylgazyabdullaev@gmail.com

Капсулированный полимером жидкий кристалл (КПЖК) представляет собой полимерную пленку с диспергированными в ней каплями жидкого кристалла (ЖК). Светотехнические характеристики КПЖК пленок определяются ориентационными структурами в каплях ЖК, которые в основном зависят от граничных условий. В КПЖК пленках граничные условия обычно задаются полимерами и/или сурфактантами. При этом использование сурфактантов приводит к формированию как однородных, так и неоднородных по поверхности капли условий сцепления [1]. Поэтому исследование влияния сурфактантов на поверхностное сцепление в КПЖК пленках и анализ соответствующих ориентационных структур директора в каплях ЖК является актуальным.
В работе исследовались КПЖК пленки на основе полимера поливиниловый спирт (ПВС) и нематика 4'-н-пентил-4-цианобифенил (5ЦБ), а также сурфактанта N^1,N^2-дигексодецил-N^1,N^1,N^2,N^2-тетраметилэтан-1,2-диаммоний дибромид. Образцы изготавливались методом эмульгирования.

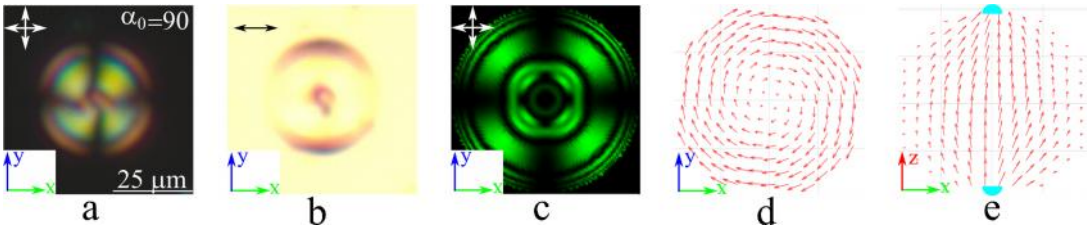


Рисунок 1 – Фотографии капли нематика с закрученной биполярной структурой в скрещенных поляризаторах (a) и с выключенным анализатором (b). Рассчитанная оптическая текстура капли в геометрии скрещенных поляризаторов (c) и конфигурации директора в *xOy* (d) и *xOz* (e) плоскостях. Двойные стрелки - ориентация поляризаторов

Обнаружено, что для концентраций сурфактанта по отношению к ЖК в диапазоне от 0,1% до 1% характерно одновременное формирование капель с тангенциальными, гомеотропными и неоднородными граничными условиями. В случае тангенциального сцепления помимо биполярной структуры наблюдаются капли с закрученной биполярной конфигурацией с углом закрутки $\alpha_0 = 90$ (рисунок 1) и ориентацией биполярной оси перпендикулярно плоскости КПЖК пленки. Исследован процесс трансформации от радиальной структуры к закрученной биполярной конфигурации. Предложена модель наблюдаемого перехода с формированием структуры с закрученным точечным дефектом в объеме – ежом. Для наблюдаемых структур смоделированы конфигурации директора и текстурные картины (рисунок 1 c-e).

1. O.O. Prishepa, A.V. Shabanov, V.Ya. Zyryanov. *Phys. Rev. E.*, 2005, **72**, 031712.

МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ ГИДРОКСИДНЫЕ СУСПЕНЗИИ КАК ПРЕКУРСОРЫ ШПИНЕЛЕЙ

Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Рыжаков А.М., Павлова К.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
zyanata@mail.ru

Синтез шпинелей $M^{II}M^{III}_2O_4$, как правило, осуществляют по керамической технологии, включающей обжиг смеси прекурсоров (обычно оксидов MO и M_2O_3), взятых в стехиометрическом соотношении. Температура обработки достаточно велика ($\geq 1000^oC$).

В последние годы большое внимание уделяется синтезу с участием жидкой фазы (жидкофазному синтезу). Известны такие его разновидности, как соосаждение, золь-гель, гидротермальный метод и др. Эти способы перспективны как альтернатива керамическому синтезу, поскольку позволяют получить активные частицы с большей удельной поверхностью при относительно низких температурах. Высокая реакционная способность обеспечивает ускоренное спекание шпинелей и композитов на их основе.

Одним из таких способов является соосаждение двойных гидроксидов M^{II} и M^{III}. Большое число публикаций последних лет посвящено получению и характеристике бруситоподобных слоистых двойных гидроксидов (СДГ, LDH). Они имеют общую формулу $[M^{II}_{1-x}M^{III}x(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}{\cdot}mH_2O]^{x-}$, где M^{II}, M^{III} – двух- и трехвалентные катионы металлов соответственно. Чаще всего M^{II}=Mg^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}; M^{III}=Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}. Значение *x* – молярное отношение $M^{II}/(M^{II}+M^{III})$; A^{n-} – межслоевой анион, например: CO_3^{2-}, NO_3^-. Как правило, x=0,2-0,33. Пример: гидроталькит $Mg_6Al_2(OH)_{16}[CO_3{\cdot}4H_2O]$.

LDH широко используются в таких областях, как катализ, биосенсоры, медицина и др. благодаря возможности удержания в межслоевом пространстве интеркалированных лекарств, ферментов, красителей и проч. Продуктами прокаливания LDH всегда являются смешанные оксиды металлов, в т.ч. шпинели. В последнем случае продукт всегда смешан с оксидом M^{II}, поскольку $M(OH)_2$ находится всегда в избытке. В LDH молярное отношение M^{II}/M^{III}=2-4, тогда как в шпинелях это отношение равно ~0.5.

Смешанные гидроксидные суспензии позволяют получить композиционные материалы, содержащие шпинели. Суспензии, содержащие $M(OH)_2$ и $M(OH)_3$, могут выполнять функцию связующего (шпинельобразующей связки), которое формирует матрицу композита, образуя шпинельную фазу на границах зерен заполнителя.

В качестве осадителя можно использовать растворы аммиака, щелочи, карбонатов, гидрокарбонатов. Для гомогенного осаждения применяют карбамид $CO(NH_2)_2$ или гекса-метилентетрамин $(CH_2)_6N_4$ (ГМТА), при термогидролизе которых выделяется NH_4OH:

$CO(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_4OH + CO_2$; $(CH_2)_6N_4 + 10H_2O \rightarrow 4NH_4OH + 6HCOH$.

В растворе появляется огромное количество центров кристаллизации, что стимулирует образование высокодисперсных частиц, первоначально взвешенных в жидкой фазе, осаждение которых замедленно. Это положительно влияет на седиментационную устойчивость суспензии. Для гомогенного осаждения лучше использовать раствор аммиака или ГМТА. В этих случаях при нагревании удаляются примеси. Процесс соосаждения позволяет не только получить требуемую смесь гидроксидов металлов, но и вводить модифицирующие добавки.

Научное исследование выполнено при поддержке гранта на выполнение инициативных научно-исследовательских проектов Ивановского государственного химико-технологического университета (31-ISUCT-21)

ФОРМИРОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В КРИСТАЛЛАХ KDP ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ РОСТА

Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Баскакова С.С., Волошин А.Э.
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия
rudneva.lena@inbox.ru

Рост кристаллов из растворов по послойному механизму происходит при температурах значительно ниже температуры плавления, что вносит специфику в процессы формирования дефектной структуры: при таких температурах движение дислокаций существенно затруднено, а процессы диффузии замедлены. Как известно, при росте кристаллов из растворов формирование реальной структуры кристалла связано с морфологией поверхности грани и процессами, происходящими на ней. Например, образование дислокаций происходит при захвате растущей гранью включений вследствие ее морфологической нестабильности. Наиболее выраженная зонарная неоднородность обусловлена конкуренцией вициальных холмиков, либо связана с образованием макроступеней.

Изменение условий роста кристалла может приводить к изменению механизмов роста и, следовательно, морфологии граней. Основные причины образования дефектов будут другими. Показано, что для кристаллов KDP при увеличении пересыщения σ появляются непрерывные полосы зонарной неоднородности по всему периметру кристалла, что свидетельствует о росте по механизму двумерного зарождения (2D). При этом на гранях пропадают вицинальные холмики, соответственно, исчезает вицинально-секториальная неоднородность; поэтому наиболее выраженная зонарная неоднородность будет обусловлена другими причинами.

При 2D-росте изменение пересыщения влияет на скорости осаждения и разрастания двумерных зародышей одновременно на всех гранях кристалла. При дальнейшем повышении пересыщения реализуется иной механизм зарождения, при котором начинают формироваться отдельные островки роста, и те из них, которые, попадают в область более высокого пересыщения, интенсивно разрастаются, что приводит к потере морфологической устойчивости грани. Поэтому при сверхвысоком пересыщении ключевую роль играет подвод строительных единиц к растущей поверхности, то есть гидродинамика.

При сверхвысоком пересыщении критический радиус двумерного зародыша r_c настолько мал, что расстояние между примесными стопорами больше r_c. Поэтому захват примесных атомов не так существенно влияет на морфологическую стабильность грани. Соответственно снижается вероятность захвата включений и, как следствие, – образования дислокаций. Таким образом, рост при сверхвысоком пересыщении расширяет возможности легирования водорастворимых кристаллов, что продемонстрировано на примере легирования кристаллов KDP ионами Fe^{3+}. Показано, что содержание Fe в KDP может достигать 100 ppm. Методом рентгеновской топографии исследована дефектная структура таких кристаллов.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Николаев А.Л., Гопин А.В., Долгова В.К., Северин А.В.
Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
nicmsu@gmail.com

Широкое применение различных фосфатов кальция в медицине определяет актуальность исследования способов их получения и варьирования разнообразных свойств. Анализ литературы показывает, что направления этих исследований определяется конкретными медицинскими задачами. Нашей целью являлось адаптирование ферментативного метода синтеза фосфатов кальция применительно к решению задач комбинированной ультразвуковой и радиационной терапии онкологических заболеваний.

В ферментативном методе поступление фосфат-иона в среду ионов кальция реализуется за счёт ферментативного гидролиза органических фосфатов. Такой способ фазообразования играет основную роль в биологических системах и часто используется для синтеза материалов, предназначенных для восстановительной медицины. Основные задачи исследования были связаны с разработкой способов модифицирования ферментативного метода для синтеза носителей радионуклидов, соносенсибилизаторов и химиоэмболизаторов сосудов опухоли. Целевыми параметрами твёрдой фазы являлись размер, удельная поверхность, порозность, кристалличность, сорбционная способность, температурные эффекты в высокочастотном ультразвуковом поле. В синтезе использовали глицерофосфат кальция и щелочную фосфатазу. Образцы характеризовались комплексом взаимодополняющих методов физико-химического анализа (энергодисперсионный, спектрофотометрия, рентгенофазовый анализ, трансмиссионная и сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, КР – спектроскопия, динамическое светорассеяние, БЭТ, ДСК).

Исследовалась динамика изменения размеров, удельной поверхности, пористости, текстуры и кристалличности твёрдой фазы в зависимости от активности фермента, времени осаждения, природы буфера, наличия модификаторов и отношения Ca/P в исходном растворе.

Установлено, что в процессе формирование твёрдой фазы фосфатов кальция при ферментативном гидролизе можно выделить несколько стадий – образование аморфной фазы(50-100 нм), агрегация с образованием непористых агрегатов (1-1,5мкм) с небольшой удельной поверхностью, их рост и перекристаллизация в нестехиометрический гидроксиапатит (ГАП) с образованием высокопористых частиц (до 80%) с высокой удельной поверхностью (300$м^2$/г).

Показана возможность создания методом ферментативной минерализации композитов ГАП и гидрогелей - потенциальных эмболизторов сосудов опухолей. Определены условия получения композитов заданных структурных параметров.

Таким образом, ферментативный метод синтеза фосфатов кальция, позволяя в мягких условиях варьировать размер, морфологию, состав, структуру и сорбционную способность конечных продуктов, является оптимальным для синтеза химиоэмболизаторов и носителей радионуклидов в терапии злокачественных опухолей.

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СШИТОГО ПОЛИКАПРОЛАКТОНА

Абдуллин А.Р., Мухаметзянов Т.А., Седов И.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
abdullinalbert98@gmail.com

Сшитый поликапролактон – биосовместимый и биоразлагаемый материал, способный к обратимым деформациям и проявлению двустороннего эффекта памяти формы, применяемый для изготовления костных имплантатов, катетеров, а также инкапсулированных лекарственных форм пролонгированного действия. Выбор условий обработки обуславливает интерес к изучению процесса кристаллизации полимеров.

Ранее [1] нами была впервые изучена кинетика неизотермической кристаллизации сшитого поликапролактона в зависимости от степени сшивки. Для анализа кинетики кристаллизации был применен метод сверхбыстрой сканирующей калориметрии (FSC), позволяющий достигать скоростей нагревания и охлаждения образцов в несколько тысяч К/с. Было показано, что увеличение степени сшивки полимера приводит к уменьшению критической скорости охлаждения, при которой происходит полное подавление кристаллизации.

В настоящей работе была детально изучена кинетика изотермической кристаллизации и нуклеации сшитого поликапролактона при различных температурах. Для этого путем нагревания смесей полимера с инициатором радикальной полимеризации была получена серия образцов сшитого поликапролактона с различной степенью сшивки, которая была определена методом равновесного набухания с использованием уравнения Флори-Ренера. На основе FSC-термограмм с помощью модифицированного метода Таммана были получены значения полупериодов кристаллизации и нуклеации образцов. Увеличение степени сшивки приводит к увеличению полупериода кристаллизации во всем температурном диапазоне от –65 до +20°C и к увеличению полупериода нуклеации в температурном диапазоне от –65 до –45°C. Это свидетельствует о замедлении стадий зарождения и роста кристаллов с увеличением степени сшивки сшитого поликапролактона. Исходя из теории, было рассчитано среднее расстояние между узлами сшивок и показано, что узлы сшивок участвуют в образовании сферолитов, что было подтверждено с помощью метода атомно-силовой микроскопии.

1. I. Sedov, T. Magsumov, A. Abdullin, E. Yarko, T. Mukhametzyanov, A. Klimovitsky, C. Schick. *Polymers*, 2018, **10**, 902.

СИНТЕЗ ВЕЙЛЕНДИТА $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Еловиков Д.П., Проскурина О.В.
Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
syncdima@mail.ru

Изучение процессов синтеза висмутсодержащих фаз со структурой тригонального вейлендита $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$, принадлежащих к надгруппе алунита [1], в реакционных системах с самоорганизующимися пространственными ограничениями, имеют большое научное значение в плане разработки научных основ получения сложных окидных (оксигидроксидных) фаз в виде нанокристаллов с контролируемыми размерными параметрами. Актуальность исследования подобных процессов фазообразования в рассматриваемом случае базируется не только на использовании данного объекта, как удобной модели, но и на ожидании перспективных функциональных свойств в синтезируемых на основе этих фаз наноматериалах. Анализ литературы показал, что информация о получении в лабораторных условиях висмутсодержащих фосфатов со структурой вейлендита на сегодняшний день отсутствует, а известные свойства вейлендита изучались на базе его природного минерала, содержащего примеси, или являются результатами теоретических расчетов [2].

Методом гидротермальной обработки при 200°C впервые получены в лабораторных условиях микрокристаллические образцы стехиометрического вейлендита, которые были охарактеризованы методами рентгеновской дифрактометрии (рис.1), ИК – спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

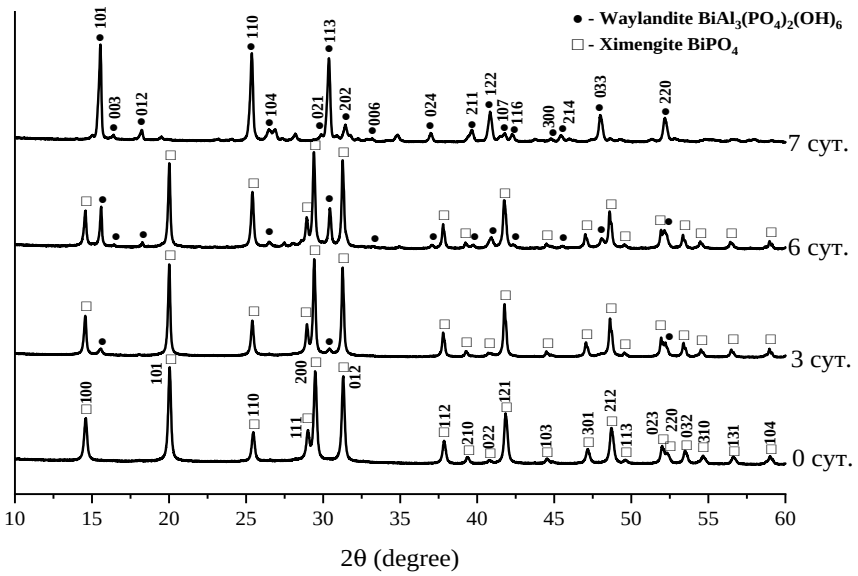


Рисунок 1.

Рентгеновские дифрактограммы образцов
с разным временем гидротермальной обработки

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-13-00260.

1. P. Bayliss, U. Kolitsch, et al. *Mineralogical Magazine*, 2010, **5**, 919–927.
2. S.J. Mills, A.R. Kampf, et al. *Mineralogy and Petrology*, 2010, **3-4**, 249–253.

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ TiO_2 В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Злобин В.В.[1], Томкович М.В.[2], Данилович Д.П.[3], Альмяшева О.В.[1,2]
[1] *Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[3] *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
zvv1210@yandex.ru

Синтез функциональных наноматериалов с заданными физико-химическими свойствами требует понимания механизмов формирования наночастиц в зависимости от метода и условий синтеза. Так, например, фотоэлектрические свойства, эффективность работы диоксида титана в качестве фотокатализатора во многом зависят от структурных параметров и размеров наночастиц, оказывающих влияние на изменение удельной поверхности и ширины запрещенной зоны TiO_2. В связи с этим представляет интерес исследование процессов образования и роста нанокристаллов TiO_2 в гидротермальных условиях и влияния параметров синтеза на свойства наночастиц.

В работе рассматривается процесс образования диоксида титана со структурой анатаза из гидратированного рентгеноаморфного прекурсора в гидротермальных условиях при варьировании способа нагрева и температуры синтеза. Для характеризации полученных материалов использован комплекс методов физико-химического анализа, включающих порошковую рентгеновскую дифракцию, электронную микроскопию, инфракрасную спектроскопию, удельная поверхность оценивалась по данным о низкотемпературной сорбции азота.

Отмечено существенное влияние способа нагрева в гидротермальных условиях на характеристики формирующихся наночастиц диоксида титана. Показано, что повышение температуры гидротермального синтеза приводит не только к ускорению кристаллизационных процессов, но и смене механизма роста нанокристаллов TiO_2.

Исследования проведены с использованием оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ (ТУ).

ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИ ИНТЕРКАЛИРОВАНИИ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Козлов Д.А.[1,2], Артамонов К.А.[1], Ревенко А.О.[1], Гаршев А.В.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия*
kozlov@inorg.chem.msu.ru

Графитоподобный нитрид углерода (g-C_3N_4) хорошо зарекомендовал себя как эффективный фотокатализатор в реакциях восстановления углекислого газа, разложения воды, в связи с чем в последние годы возрастает интерес к исследованию материалов на его основе. Одним из методов модифицирования зонной структуры нитрида углерода для увеличения его фотокаталитической активности является интеркалирование между слоями катионов металлов. В данной работе представлены результаты исследования графитоподобного нитрида углерода и получаемых в результате его интеркалирования структур.

В ходе работы методом термолиза меламина в расплаве солей хлоридов щелочных металлов (KCl-LiCl и NaCl-LiCl) при небольших временах синтеза (до 1 часа) были получены образцы допированного g-C_3N_4, увеличение времени синтеза приводило к образованию структур полигептазинимида и политриазинимида. Исследование фазового состава получаемых продуктов реакции показало, что при высоком мольном соотношении расплава к прекурсору (более 5:1) образуется однофазный политриазинимид лития, тогда как уменьшение доли расплава приводит к увеличению доли полигептазиновой фазы, содержащей катионы обоих хлоридов из расплава. Увеличение времени и температуры синтеза приводило к увеличению доли полигептазинимида, что вероятно связано с меньшей термической стабильностью политриазиновой фазы. Для получения однофазных образцов полигептазинимидов в качестве прекурсора был использован предварительно синтезированный графитоподобный нитрид углерода с гептазиновой структурой. В результате выдерживания g-C_3N_4 в расплавах KCl-LiCl и NaCl-LiCl происходило интеркалирование катионов щелочных металлов как в межслоевое пространство, так и внутрь слоя с образованием полигептазинимида.

Фотокаталитические свойства полученных композитов и однофазных образцов полигептазинимида и политриазинимида исследовали в реакциях окислительного разложения модельных органических красителей и восстановления кислорода до пероксида водорода. Показано, что в случае композитов, полученных при разложении меламина в расплавах хлоридов, увеличение доли полигептазинимида приводит к увеличению фотокаталитических свойств композита. Тем не менее, однофазные образцы полигептазинимидов демонстрируют меньшие фотокаталитические свойства, так как площадь поверхности получаемых из g-C_3N_4 образцов значительно ниже.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90333

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И *IN VITRO* ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОЙ ВОДОРАСТВОРИМОЙ ФОРМЫ BODIPY – ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ КРЕМОФОРА®

Клименко И.В.[1], Ксенофонтов А.А.[2], Клименко М.С.[3], Лобанов А.В.[1, 4], Антина Е.В.[2], Березин М.Б.[2]
[1]*ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия*
[2] *ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[3]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[4]*ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*
inna@deom.chph.ras.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) в настоящее время является одним из важнейших минимально инвазивных методов лечения онкологических заболеваний. Одним из направлений развития метода ФДТ является поиск «идеального» фотосенсибилизатора (ФС, природное или искусственно синтезированное вещество, способное к фотосенсибилизации биологических тканей) с высокой селективностью и стремительной фармакодинамикой. ФС должен обладать и некоторыми специфическими фотофизическими свойствами, такими как поглощение в области «фототерапевтического окна» (600-850 нм) и энергией триплетного состояния более 0.98 эВ [1]. Перспективными соединениями для использования в качестве ФС являются представители достаточно «молодого» класса флуоресцентных

красителей на основе бор(III)дипиррометенатов (BODIPY). Однако, большинство BODIPY красителей не растворимы в воде, поэтому их использование в медицине и биохимии сопряжено с поиском путей получения водорастворимых форм люминофоров без изменения их спектральных характеристик.

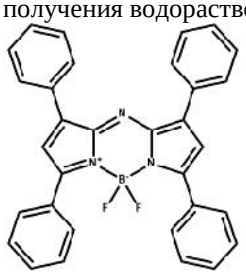


Рис.1. Структура BODIPY

В работе получены новые водорастворимые формы BODIPY (Рис. 1) на основе серии различных вспомогательных гидрофильных соединений: полиэтиленгликоли - ПЭГ-40 (*кремофор*®), ПЭГ-400, ПЭГ-1000, поливинилпирролидон, бычий сывороточный альбумин, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и изучены их фотофизические свойства. Кремофор® оказался единственным вспомогательным водорастворимым веществом, обеспечивающим солюбилизацию BODIPY в водной среде с сохранением поглощения и интенсивной флуоресценции люминофора в красной области спектра.

Эффективность системы BODIPY - кремофор® была протестирована на двух клеточных линиях: линия 4T1 - метастазирующий рак молочной железы и линия B16F0 - неметастазирующий рак кожи мышей. Показано, что введение системы «BODIPY- кремофор®» в клеточные линии мышей двух типов приводит к подавлению развития раковых опухолей мышей. Система «BODIPY- кремофор®» вызывает отрыв клеточных культур карциномы 4T1 и меланомы B16F0 от субстрата, и клетки теряют свои адгезионные свойства. Скорость перехода из адгезионного в суспензионное состояние выше для клеточных культур карциномы 4T1 мышей.

1. I.V. Klimenko, A.V. Lobanov. *Macroheterocycles,* 2020, **3** (2), 142-146.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА И ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ

Клименко И.В.[1], Трусова Е.А.[2], Лобанов А.В. [1,3], Щеголихин А.Н.[1]
[1]ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия
[2] ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия
[3]ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия
inna@deom.chph.ras.ru

Синтез и исследование новых гибридных структур на основе графена и тетрапирролов в последнее десятилетие привлекает большое внимание в связи с возможностью их использования в различных областях науки и техники, в том числе при разработке новых оптических хемосенсоров, полупроводников, электрокатализаторов, фотокатализаторов и электролюминесцентных материалов. Структуры, в состав которых входят синтетические аналоги порфиринов – фталоцианины, представляют также фундаментальный и прикладной интерес, поскольку могут быть использованы в качестве фотосенсибилизирующих веществ, разрабатываемых как препараты для фотодинамической терапии различных новообразований и флуоресцентной диагностики.

Макрогетероциклическое соединение фталоцианин алюминия (AlClPc) - это фотосенсибилизатор второго поколения, характеризующийся высокой фотоактивностью, фотостабильностью и большим коэффициентом поглощения в области 650–680 нм (так называемое «терапевтическое окно»). Однако AlClPc нерастворим в водных и биологически совместимых растворителях и имеет тенденцию к агрегации в водных средах, что значительно снижает его фотодинамическую активность.

В представленной работе в качестве одного из путей преодоления этих недостатков нами предложено включение листов бескислородного графена в состав гибридных систем на основе AlClPc. Установлено, что иммобилизация макрогетероциклов AlClPc с π-сопряженными электронными системами на поверхность графена возможна за счет водородных связей, π-π-стэкинга, ван-дер-ваальсовых и электростатических сил. Предложена методика синтеза гибридных систем бескислородный графен - AlClPc в жидких средах (графен был получен сонохимическим методом в N, N-диметилформамиде или в его смеси с водой [1]). Получены данные исследования фотофизических свойств гибридных систем методами оптической спектроскопии и флуоресценции. Комплексный анализ результатов показывает, что графен препятствует агрегации AlClPc и, в результате, стабилизирует его в виде мономера. Кроме того, спектральные свойства синтезированных новых гибридных систем указывают на прямое взаимодействие между AlClPc и графеном, возможно, с образованием комплекса с переносом заряда.

1. И.В.Клименко, А.В.Лобанов, Е.А.Трусова, А.Н.Щеголихин. *Химическая физика*, 2019, **12**, 74-79.

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ 2D-НАНОСТРУКТУР НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИХ ДИСПЕРСИЙ В ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Герасимов И.А.[1], Голубева М.А.[1],Столбов Д.Н.[1,2], Минеев Л.И.[1], Смирнова А.И.[1], Савилов С.В.[2], Усольцева Н.В.[1]
[1]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
nv_usoltseva@mail.ru

На новом этапе развития автомобилестроения, связанном с переходом на электродвигатели, при создании пластичных смазочных материалов (ПСМ) требуется такое новое их качество как электропроводность. Подшипники электромоторов очень чувствительны к износу под действием носителей электрических зарядов. Срок службы подшипников электромобилей может быть продлен при использовании электропроводящей смазки, предотвращающейискрообразование от блуждающих токов. Это, соответственно, принесет также большую экономическую выгоду [1].В настоящее время разработан широкий спектр токопроводящих композиционных материалов различного назначения. Основой регуляции их удельной электропроводности является понимание механизма передачи электрического тока. В качестве электропроводящих добавок в различные композиционные материалы наиболее часто используют углеродные нанотрубки, в том числе функционализированные (MWNT-OH). Однако, их недостатком является большая анизометричность структуры, приводящая к агрегации, поддерживаемой ван-дер-ваальсовым взаимодействием[2].
Для проведения экспериментов по влиянию особенностей строения малослойных графитовых фрагментов на электропроводность в смазочных системах нами создана установка, имеющая в своем составе термостатированную ячейку с регулируемым объемом исследуемого вещества и два типа схем: с добавочным сопротивлением и без него. Установка позволяет исследовать вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов и на этой основе рассчитать их удельную электропроводность.Изучены ВАХ характеристики трех промышленно выпускаемых пластичных смазочных материалов и их аналога – вазелина медицинского, которые ранее были использованы также для ряда реологических и трибологических исследований смазочных материалов.В качестве токопроводящей добавки использованыдисперсии синтезированных и охарактеризованных малослойных графитовых фрагментов (МГФ) и их азот-допированных (N-МГФ) аналогов при содержании от 0,1 до 2,5 мас. % в базовой смазке. Проанализирован механизм передачи электрического тока в этих дисперсиях.Полученные результаты сопоставлены с реологическими и трибологическими свойствами данных соединений в модельных и промышленно выпускаемых ПСМ.
Работа поддержана РФФИ (грант № 18-29-19150_мк), Минобрнауки РФ (проект № FZZM-2020-0006 для ИвГУ) и ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» (грант № 24-21-Д).

1.G.Christensen,J.Yang,D.Liu,G.Hong,H.Tolle,C.Widener,C.Bailey,H.Younes,R.Hrabe.*SyntheticMetals*, 2020, **268**, 116496.
2. В.В.Строкова,Е.А.Фапина,Д.Н.Кальчев.*Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*,2017,**8**,140–144.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОМОРФНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ TiO_2 И Ti/Ce ОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАСТВОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Овчинников Н.Л.[1], Кочкина Н.Е.[2], Виноградов Н.М.,[1] Бутман М.Ф.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
ovchinnikovnl_1972@mail.ru

В последнее время интенсивно развиваются исследования по получению на основе оксида титана (TiO_2) различных высокоэффективных фотоактивных материалов.В литературе предлагаются различные методы повышения фотоактивности TiO_2 как посредством варьирования морфологии создаваемых материалов, так и допирования TiO_2 разными элементами. Биомиметический метод, основанный на использовании природных темплатов, которые пропитывают прекурсором с последующей сушкой и отжигом, позволяет формировать частицы фотокатализатора с иерархической структурой, которая имеет большую площадь поверхности и организована элементами разных размеров в широком диапазоне значений от нано- до микрометров, включая микро-, мезо- и макропоры. Допирование TiO_2 ионами металлов, в частности, церием, позволяет повысить эффективность фотокатализатора за счет снижения вероятности рекомбинации электронов и дырок и улучшения межфазного переноса зарядов.

Настоящая работа посвящена получению фотокатализаторов в виде биоморфных волокнистых TiO_2 и Ti/Ce оксидов с использованием в качестве темплата отхода переработки льна – коротких льняных волокон. В качестве прекурсора для насыщения волокон использовали растворы полигидроксокомплексов титана и смешанные растворы гидроксокомплексов титана с малыми (3 и 5%) добавками церия. Метод гидротермальной интенсификации на стадии пропитки льняного волокна прекурсором способствует активации нуклеации фотоактивных частиц-прекурсоров и промотирует термодеструкцию пропитанного биотемплата при его последующем обжиге в ходе синтеза TiO_2 и Ti/Ce оксидов.

Морфология, структура и текстура волокнистых TiO_2 и Ti/Ce оксидов, полученных в результате отжига биотемплата, исследована методами СЭМ, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, УФ-Вид спектроскопии, РФА и РФЭС анализов. Показано, что температура отжига пропитанных биотемплатов существенно влияет на фазовый состав,размер кристаллитов и пористую структуру образцов волокон TiO_2.Показано, что Ti/Ce оксиды отличаются от TiO_2 увеличенными значениями текстурных характеристик и УФ поглощения.

Фотокаталитическая активность всех TiO_2 и Ti/Сефотокатализаторов изучена в процессах сорбции и деструкции водорастворимого красителя Родамина Б под действием УФ-излучения. Максимальная эффективность фотодеградации Родамина Б наблюдалась для волокон TiO_2, отожженных при 600°С.Установлено, что время фотокатализа в присутствии образцов, синтезированных из гидроксокомплексов Ti с добавками 3 и 5%Ce, сокращается в 2 и 4 раза, соответственно, в сравнении с аналогичным биоморфным TiO_2. Активное участие Ce^{4+}/Ce^{3+} пары, выявленной в структуре Ti/Ce оксидов, является дополнительным фактором, определяющим их высокую эффективность в фотокатализе. Обнаружено, что фотокаталитическая активность всех синтезированных в работе волокнистых материалов существенно превышает таковую для коммерческого фотокатализатора DegussaP-25.

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ, ТЕРМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК Mg-Ni-ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОСВИТКОВ

Анкудинов А.В.[1], Козлов Д.А.[2,3], Красилин А.А.[1], Лебедев В.А.[4], Левин А.А.[1], Уголков В.Л.[5], Халисов М.М.[1,6], Храпова Е.К.[1]

[1]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[3]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*

[4]*Bernal Institute, University of Limerick, Limerick, Ireland*

[5]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

[6]*Институт физиологии им. И.П. Павлова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

ikrasilin@mail.ioffe.ru

В докладе представлены результаты исследований синтетических нанотубулярных гидросиликатов ряда $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ (x = 0, 0.33, 0.5, 0.67, 1), полученных гидротермальным методом. Данные слоистые гидросиликаты, а также родственные им соединения могут сворачиваться в одно- и многостенные нанотрубки и наносвитки благодаря, в основном, размерному несоответствию между составляющими подслоями [1]. Накопление упругой энергии ограничивает рост диаметра гидросиликатных наносвитков, в то время как на рост в длину таких ограничений не накладывается, что приводит к формированию сильно анизотропных частиц.

Поскольку разность размеров между металл- и кремний-кислородным подслоями является основной направляющей силой процесса сворачивания, одновременное присутствие в структуре слоя нескольких катионов осложняет наблюдаемую морфологию частиц, приводя к образованию частиц типа цилиндр-в-цилиндре и конических частиц. Эта же причина способствует возникновению распределения катионов по диаметру наносвитка в соответствии с изменением его кривизны.

В результате термической обработки гидросиликатов в различных газовых средах в интервале 500–600 °C формируется фаза со структурой, подобной сепиолиту. Благодаря дополнительному связыванию гидросиликатных слоёв между собой в сепиолитоподобной фазе сводятся к минимуму сдвиговые деформации, обусловленные смещением слоёв друг относительно друга, нивелируя, таким образом, один из основных факторов, ответственных за разброс наблюдаемоых значений модуля Юнга отдельных наносвитков по данным атомно-силовой микроскопии.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-13-00151). Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за плодотворные обсуждения результатов.

1. A.A. Krasilin, E.K. Khrapova, T.P. Maslennikova. Crystals, 2020, **10**, 654.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСВИТКОВ ГИДРОСИЛИКАТА МАГНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ХРИЗОТИЛА ИЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИДА МАГНИЯ

Котова М.Е.[1], Масленникова Т.П.[1], Уголков В.Л. [1], Гусаров В.В. [1,2]
[1] *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*
[2]*Физико-технический институт им. А.В. Иоффе, Россия, 19402, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26*
e-mail: kotovamaria715@gmail.com

Хризотил, имеющий идеализированную формулу $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, является минералом серпентиновой группы [1]. В настоящее время многие исследователи занимаются получением синтетического хризотила, так как вариацией физико-химических условий можно синтезировать чистый монофазный материал со стабильными свойствами. Нанотрубчатые гидросиликаты со структурой хризотила являются отличным наполнителем для получения новейших материалов [2].
При определенных условиях обработки происходит формирование наносвитков хризотила путем самопроизвольного скручивания слоев под действием внутренних напряжений. Этот процесс вызван несоразмерностью бруситоподобной октаэдрической и кремнекислородной тетраэдрической сеток в структуре хризотила [3]. Для получения гидросиликатных наносвитков в лабораторных условиях чаще всего применяется гидротермальный метод, который имеетряд преимуществ и перспективен для промышленного использования. В частности, при гидротермальном синтезе получаются структурно и морфологически однородные частицы, одинаковые по размерам.
Перед гидротермальным синтезом наносвитков состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ были выбраны и подготовлены исходные прекурсоры: гидроксид магния, полученный методом химического осаждения в микрореакторе со сталкивающимися струями и методом обратного осаждения, промышленный реактив $Mg(OH)_2$, высушенный оксид магния, силикат натрия и оксид кремния. Гидротермальную обработку смеси исходных компонентов проводили в водном растворе гидроксида натрия 0,25-0,375 М,при температуре 350°С, давлении 70 МПа, в течение 4-24 ч. Перед обработкой на суспензию из исходных веществ воздействовали ультразвуком. Синтетические образцы гидросиликатных наносвитков подвергли комплексному анализу, используя физико-химические методы: рентгенофазовый анализ, электронно-микроскопическое исследование (СЭМ и ПЭМ) и ИК-спектроскопию.Проанализировав данные о фазовом составе всех образцов гидросиликатов, было выявлено, что значительное влияние на процесс образования нанотрубок оказывает химический состав исходных реагентов. Электронно-микроскопическим исследованием установлено, что образцы представляют собой вытянутые цилиндрические частицы. Были определены состав и размеры частиц. С помощью просвечивающей электронной микроскопии торцевых срезов наночастиц было доказано формирование гидросиликатов по типу «наносвитков». Были исследованы термические свойства полученных гидросиликатов магния.

[1] Ерёмин, Н.И. Неметаллические полезные ископаемые / Н.И. Ерёмин- 2-е изд., испр. И доп. – Москва: Изд-во МГУ: Академкнига, 2007. – 459 с.
[2] Jeon, I. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles / I. Jeon, J. Baek // Materials. – 2010. – V.3, Iss. 6 – P. 3654-3674.
Бернштейн, Д.М. Биосопротивляемость канадского хризотил-асбеста после вдыхания / Д.М. Бернштейн, Р. Роджерс, П. Смит // Токсикология при вдыхании. – 2003 – № 15 – С. 124

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ- И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОСВИТКОВ

Храпова Е.К.[1,2], Гаврилов В.В.[1], Воинова М.А.[3], Козлов Д.А.[4,5], Уголков В.Л.[6], Красилин А.А.[1]
[1]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
[4]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[5]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва,*
[6]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург*
e.k.khrapova@mail.ioffe.ru

Гидросиликатные наносвитки со структурой хризотила с частичным или полным изоморфным замещением магния на катионы *d*-элементов благодаря своим уникальным структуре и свойствам применяются в качестве катализаторов [1], сорбентов [2], в составе устройств для хранения энергии [3].

В данной работе представлены результаты исследования термического поведения никель- и кобальтсодержащих гидросиликатов. Исходные композиции получали гидротермальным методов исходя из соотношения *M*/Si=1.5 для получения стехиометрических соединений $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ где x = 0, 0.33, 0.5, 0.67, 1 и $(Mg_{1-y}Co_y)_3Si_2O_5(OH)_4$ где y = 0, 0.2…1. Термические свойства полученных образцов исследовались на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 429 CD, работающей в режиме дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (ДСК-ТГ) в воздушной и $Ar-H_2$ средах. Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) проводили на установке «Хемосорб» в токе $Ar-H_2$ (10% об.). В воздушной среде происходит дегидроксилирование гидросиликатов никеля и кобальта с последующим эндотермическим эффектом, который может соответствовать переходу в сепиолитоподобную фазу. Дальнейшее повышение температуры способствует формированию силиката соответствующего металла. У кобальт-содержащих гидросиликатов при температуре около 240 наблюдается экзотермический эффект, который соответствует окислению Co^{2+} до Co^{3+}. В атмосфере $Ar-H_2$ к указанным процессам добавляется восстановление металла, происходящее с малым тепловым эффектом. По данным ТПВ, восстановление проходит в несколько этапов, что может быть связано с формированием сепиолитоподобной фазы и затрудненным процессом восстановления металла из нее.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-13-00151). Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за плодотворные обсуждения результатов.

1. E. K. Khrapova et al. *ChemNanoMat*, 2021, **7**, 257-269.
2. A.A. Krasilin et. al. *Applied Clay Science*, 2019, **173**, 1-11.
3. E. K. Khrapova et al. *Inorganic Materials*, 2020, **56**, 1248-1257.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНЫХ ХЛОРИДОВ ЦЕЗИЯ-КОБАЛЬТА ДЛЯ ФИЛЬТРОВ УФ-ДИАПАЗОНА

Коморников В.А., Зайнуллин О.Б., Тимаков И.С., Гудыменко А.В.
Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Москва, Россия v.a.kom@mail.ru

Ключевым элементом технических решений для монофотонных датчиков и гимерспектрометров является высокоэффективный оптический фильтр. Именно эффективность фильтрации оптических излучений определяет важнейшие характеристики этих приборов, такие, как чувствительность, селективность, быстродействие и временное разрешение. Для солнечно-слепого (УФ-С и УФ-В) диапазона сегодня успешно применяются никелевые и кобальтовые соли Туттона и гексагидрат сульфата никеля [1], что обусловлено наличием в структурах этих кристаллов комплексных гексааквакатионов. При этом существует определенная потребность в кристаллах, чей спектр пропускания лежит в УФ-А и на границе УФ и видимой части спектра. Перспективными кристаллами для получения оптических фильтров в упомянутой области спектра являются двойные хлориды цезия-кобальта, в частности Cs_3CoCl_5 и Cs_2CoCl_4. Однако методик и подходов к контролируемому получению технически значимых кристаллов этих соединений из растворов на сегодня не описано. Одной из основных проблем получения таких кристаллов является весьма насыщенная окраска растворов, вызванная высокой растворимостью компонентов раствора, что затрудняет визуальный контроль процесса роста кристаллов. В докладе представлены результаты исследований по получению кристаллов Cs_3CoCl_5 и Cs_2CoCl_4 методами управляемого снижения температуры из водно-этанольных растворов. Определены растворимости соединений в зависимости от температуры и объемной доли этанола в растворе, параметры роста кристаллов в зависимости от скорости снижения температуры, исследованы спектральные характеристики полученных кристаллов и их термическая устойчивость.

1.В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, А.Э. Волошин. *Успехи химии*, 2016, **85,** 585

ФОРМИРОВАНИЕ В ЖК-ЯЧЕЙКАХ ПЛАНАРНО-КОНИЧЕСКИХ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ С РАЗЛИЧНЫМ УГЛОМ НАКЛОНА

Костиков Д.А.[1], Прищепа О.О.[2], Сутормин В.С.[1,2], Крахалев М.Н.[1,2]
[1]*Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*
[2]*Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН", Красноярск, Россия* deniskostikov13@gmail.com

Жидкие кристаллы (ЖК), за счет своей уникальной структуры, заняли большую нишу в оптической технике. Различная ориентация директора, вектора, который направлен вдоль преимущественной

ориентации длинных осей молекул ЖК, позволяет получать разные значения параметров ЖК, в особенности, электрические и оптические. Ориентация директора, в свою очередь, определяется начальными углами наклона на границах ячейки. Структуры при планарных и гомеотропных граничных условиях с углами наклона директора $\theta_{0,планар} = 0°$ и $\theta_{0,гомеотроп} = 90°$ соответственно, хорошо исследованы. Системы с коническим сцеплением ЖК, при котором директор имеет азимутальное вырождение и угол наклона, отличный от 0° и 90°, на сегодняшний день менее исследованы. В настоящей работе рассмотрены ЖК-ячейки с планарно-коническими граничными условиями с различным углом наклона директора. В работе исследовались ячейки с ЖК ЛН-396. На одной подложке задавались планарное сцепление с помощью натертой пленки ПВС. На второй подложке задавались конические граничные условия с помощью подобранной смеси полимеров полиизобутил метакрилата (ПиБМА) и полиметилметакрилат (ПММА). Полимер ПММА задает планарное сцепление для нематика ЛН-396, в то время как ПиБМА формирует коническое сцепление с углом наклона 50° [1]. Смесь полимеров задает коническое сцепление, угол наклона которого определяется соотношением полимеров (рисунок 1). Нами исследованы структуры, формирующиеся при различных углах наклона директора на одной из подложек. Обнаружено, что при концентрациях полимера ПиБМА 30% и выше возникают доменные стенки, которые стягиваются под действием электрического поля.

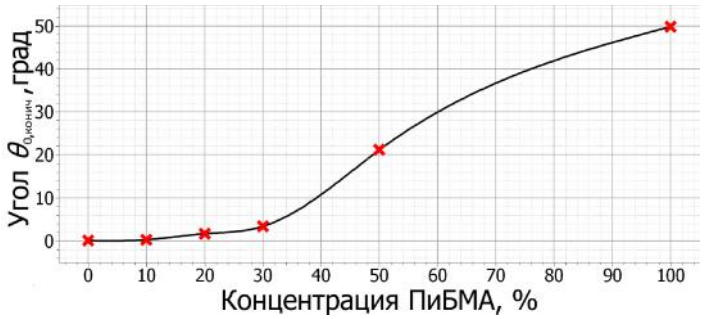


Рисунок 1 – Зависимость угла преднаклона от концентрации ПиБМА

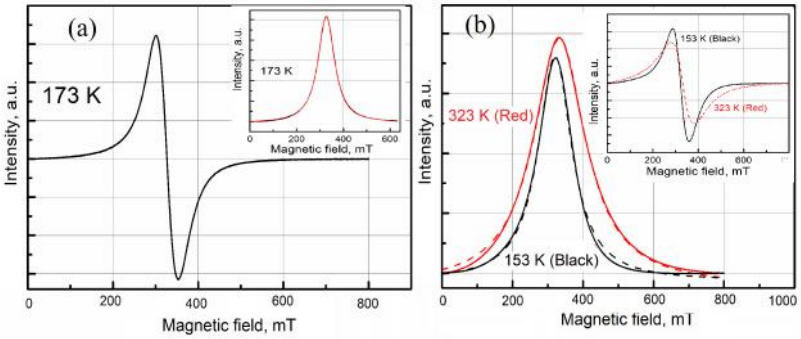
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта №20-42-240007.

1. Krakhalev M. N. et al. *Liquid Crystals*, 2017, **44,** 355-363.

DYNAMIC PROPERTIES OF POLYCRYSTALINE $Pr_{0.7}Ca_{0.15}Ba_{0.15}MnO_3$ MANGANITE. APPLICATION OF ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE FOR THE CRYSTAL GROWTH STUDYING

Ulyanov A.N.[1], Yu Seong-Cho,[2] Savilov S.V.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Ulsan National Institute of Science and Technology, Ulsan, Korea*
a-ulyanov52@yandex.ru

Study of dynamic properties of manganites gives the useful information on the interaction between lattices, charge and spin degrees of freedom. Considerable interest to manganites is caused by their potential applicability. Electron paramagnetic resonance (EPR) provides important information on the spin dynamics, crystal growth and intrinsic evolution of the intrinsic electronic phase separation in manganites [1-3], $LiCaAlF_6$ crystal [4] and other materials. Authors, as a rule, analyze the temperature dependences of the intensity (IDIN) and the linewidth (ΔHpp) of the absorption spectra, which depends on the relaxation rate of the total spin [1-4]. Here we present the study of polycrystaline $Pr_{0.7}Ca_{0.15}Ba_{0.15}MnO_3$ manganite with EPR technique and analyze not only the IDIN and ΔHpp, but also the line shape of the absorption spectra.
Figures present the derivative and absorption spectra of $Pr_{0.7}Ca_{0.15}Ba_{0.15}MnO_3$ at (a) 173 K and (b) 153 and 323 K. The 173 K spectrum is symmetrical one. The spectra obtained at 153 and 323 K show the asymmetrical shape. The asymmetry is manifested as the deviation of experimental lines (solid) from the fitting Lorentzian (dash) ones. At 153 K the spectrum is narrowed on the right side of the absorption line tail reflecting the deviation of the experimental absorption curve from the fitting Lorentzian and indicating the exchange narrowing. At 323 K a different picture is observed. The experimental curve deviates from the fitting curve on the left tail of the absorption curves. The right side of the absorption curve becomes wider than the left one indicating the broadening of the spectrum, which is associated with the increase in conductivity. The finding can be useful at the studying of the crystal growth process.



The work was supported by the Russian Science Foundation (project RSF-No 21-43-00023).

1. S.K. Misra, S.I. Andronenko, P. Padia, et al. *J. Magn. Magn. Mater*., 2020, **519**, 167450.
2. A.N. Ulyanov, H.D. Quang, N.E. Pismenova, et al. *Solid State Comm*., 2012, **152**, 1556-1559.
3. Lili Chen, Jiyu Fan, Wei Tong et al. *Scientific Reports*, 2016, **6**, 14.
4. R.Yu. Abdulsabirov, M.A. Dubinskii, S.L. Korableva, et al. *J. Lumin.*, 2001, **94–95**, 113–117.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТИВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ ОТ РАДИУСА КАТИОНА СОЛИ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ НИТРАТ НАТРИЯ (КАЛИЯ, ЦЕЗИЯ) – ВОДА – ТРИЭТИЛАМИН

Чернов Д.И.,Данилина В.В., Черкасов Д.Г.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Саратов, Россия
e-mail: DI00chernOFF@yandex.ru

Традиционные методы получения солей упариванием водных растворов часто являются энергозатратными и не всегда приводят к получению целевого продукта высокого качества.Одним из перспективных современных методов получения различных солей является проведение процесса экстрактивной кристаллизации под действием органических растворителей, которые в литературе часто называют «антирастворителями». В водные растворы солей добавляют органический растворитель, что, с одной стороны, приводит к снижению растворимости соли и некоторая её часть выпадает в осадок, а с другой – наблюдается расслаивание водно-органической смеси на две жидкие фазы. Органическая фаза отделяется и используется повторно.

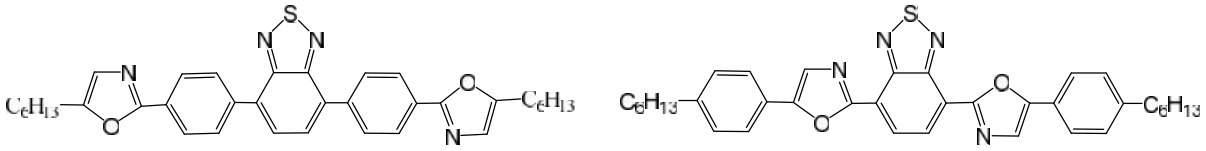
Нами проведен сравнительный анализ результатов политермического исследования трехкомпонентных систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин[1-3] для оценки эффективности применения триэтиламина в экстрактивной кристаллизации нитратов щелочных металлов из водно-солевых растворов с различнымсодержащих солей в интервале 20.0-25.0°С. Установлено, что с возрастанием радиуса катиона соли и уменьшением степени его гидратации коэффициент распределения триэтиламина значительно уменьшается. Наибольшим высаливающим эффектом по отношению к водным растворам триэтиламина обладает нитрат натрия. Большое значение коэффициента распределения в данной тройной системе (около 200) и высокое содержание триэтиламина в органической фазе (до 96 мас.%) способствует проведению процесса экстрактивной кристаллизации с возможностью последующей регенерациеи амина. Найдены зависимости выхода данных солей от количества введенного триэтиламина и температуры. Установлено, что максимальный выход нитрата натрия (79.4%) наблюдается для водного раствора с 47 мас.% соли при введении 90 мас. % триэтиламина и 25.0°С. Максимальный выход в системах нитрат калия (цезия) – вода – триэтиламин был равен 68.9% (22 мас.% раствор нитрата калия) и 66.2% (21 мас.% раствор нитрата цезия) при 20.0°С и содержании 90 мас.% амина. Осуществлена визуальная оценка морфологии кристаллов в зависимости от условий кристаллизации. Для получения микрофотографий кристаллов, выделенных из водно-солевых растворов под действием антирастворителя, использовали цифровой видеомикроскоп высокого разрешения HIROX KH-7700 при максимальном увеличении в 140. Твердый нитрат натрия являлся смесью кубических индивидуальных кристаллов и их агрегатов. Нитрат калия представлял собой совокупность кристаллов игольчатой и кубической формы. Нитрат цезия выпадал в виде игольчатых кристаллов. Средний размер кристаллов нитрата натрия составлял 100-400 мкм, нитрата калия – 400-700 мкм, нитрата цезия – 700-1000 мкм. В каждой системе наблюдалось уменьшение среднего размера кристаллов соли при увеличении концентрации введенного амина.

1.Д. Г.Черкасов, К. К. Ильин // Журн. прикл. химии. 2011, **84**, 396-402.
2.Д.Г.Черкасов, К.К.Ильин // Журн. прикл. химии. 2011, **84,**768-772.
3.К.К.Ильин, Д.Г.Черкасов // Журн. физ. химии. 2013,**87**, 621-625.

ВЛИЯНИЕ ИЗОМЕРИИ ЛИНЕЙНЫХ ФЕНИЛ-ОКСАЗОЛ-БЕНЗОТИАДИАЗОЛЬНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С КОНЦЕВЫМИ Н-ГЕКСИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА РОСТ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Постников В.А.[1], Кулишов А.А., Сорокина Н.И.[1], Хасанов С.С.[2], Сорокин Т.А.[1], Лясникова М.С.[1], Борщев О.В.[3], Скоротецкий М.С.[3], Сурин Н.М.[3], Свидченко Е. А.[3], Пономаренко С.А.[3]
[1]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия*
[3]*Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия*
postva@yandex.ru

Представлены результаты исследования роста из растворов, структуры и спектрально-люминесцентных свойств кристаллов новых линейных фенил-оксазол-бензотиадиазольных люминофоров с концевыми *н*-гексильными заместителями: 4,7-бис(4-(5-гексилоксазол-2-ил)фенил)бензо[c][1,2,5]тиадиазол (**(Hex-OP)$_2$BTD**) и 4,7-бис(5-(4-гексилфенил)оксазол-2-ил)бензо[c][1,2,5]тиадиазол (**(Hex-PO)$_2$BTD**). Данные вещества является полными изомерами и отличаются друг от друга положением групп фенила и оксазола относительно центрального бензотиадиазольного фрагмента (рис.1).
Кристаллы **(Hex-OP)$_2$BTD** характеризуются более высокой растворимостью и хорошо кристаллизуются из растворов ацетона в виде крупных пластинок [1]. Кристаллы **(Hex-PO)$_2$BTD** игольчатой формы были выращены из раствора толуола [2]. Структура кристаллов при 95, 200 и 293 K определена методом монокристальной рентгеновской дифракции на дифрактометрах Xcalibur и S XtaLAB Synergy R (Oxford Difffraction). Получены и проанализированы спектры поглощения и люминесценции растворов и кристаллических пленок исследуемых соединений.



(Hex-OP)$_2$BTD **(Hex-PO)$_2$BTD**

Рис. 1. Структурные химические формулы исследуемых изомеров.

1.В. А. Постников, А. А. Кулишов, М. С. Лясникова, В. В. Гребенев, М. С. Скоротецкий, О. В. Борщев, С. А. Пономаренко. *Поверхность. Рент., синхр. и нейтр. иссл.* 2020, **6**, 10-13.
2.А.А. Кулишов, В.А. Постников, М.С. Лясникова, В.В. Гребенев, М.С. Скоротецкий, О.В. Борщев, С.А. Пономаренко. *ФТТ*, 2019, **61**(12), 2426-2429.
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН с использованием научного оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РОСТЕ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2\cdot 6H_2O$

Васильева Н.А., Гребенев В.В., Лясникова М.С., Ковалев С.И., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Волошин А.Э.
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия
Vasilyeva.n@crys.ras.ru

Мозаичная микронеоднородность, присущая исключительно смешанным кристаллам, была впервые обнаружена в кристаллах K(Cl,Br) и $K_2(Cr,S)O_4$ [1]. В предыдущих наших исследованиях её наличие было подтверждено и в кристаллах $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ (KCNSH), что является одной из причин их низкой трещиностойкости [2,3]. Природа мозаичной неоднородности неизвестна, однако одной из причин могут быть флуктуации состава раствора, приводящие к нарушению равновесия фаз и локальным проявлениям реакции изоморфного замещения [4]. Такие обменные процессы и характерные для них морфологические изменения можно инициировать даже при относительно небольших изменениях состава раствора. Тогда подавить эти процессы можно создавая в системе некоторое критическое переохлаждение [2,4]. Поскольку слабые вариации состава будут, по-видимому, вызывать также слабые изменения морфологии, для облегчения визуализации этих процессов мы использовали лазерную интерферометрию *in situ*. Целью данной работы являлось исследование особенностей процесса

изоморфного замещения и условий его подавления при росте смешанных монокристаллов в условиях нестабильности маточного раствора. Методом лазерной интерферометрии была исследована устойчивость поверхности кристалла KCNSH к локальным обменным процессам в статическом режиме при контакте с неравновесным раствором и в динамическом режиме при изменении скорости движения раствора. При отклонениях состава раствора от исходного в статическом режиме процессы растворения кристалла и роста новой фазы происходят послойно. Показано, что с увеличением отклонения состава исследуемого раствора от исходного критическое переохлаждение, требуемое для подавления реакции изоморфного замещения, возрастает, однако при переохлаждениях выше $\Delta T > 2.0$ °C во всех случаях первичного растворения не наблюдается, а происходит только рост кристалла. Кроме того, критическое переохлаждение зависит от ориентации грани кристалла: для грани (001) кристалла KCNSH оно больше, чем для (110), то есть обменную реакцию сложнее подавить. Также обнаружено, что при изменении скорости потока от 10 см/с до 55 см/с при переохлаждениях более 2 °C поверхность смешанного кристалла KCNSH устойчива, при меньших значениях переохлаждения изменение скорости потока приводит к локальным проявлениям реакции изоморфного замещения.

1. Гликин А.Э. *Полиминерально-метасоматический кристаллогенез.* СПб.; Изд-во «Журнал «Нева»», 2004, 318с.
2. A. Voloshin, E. Rudneva, V. Manomenova, N. Vasilyeva, S. Kovalev, G. Emelchenko, V. Masalov, A. Zhokhov. *Crystals*, 2019, **9**, 390.
3. Колдаева М.В., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Волошин А.Э., Масалов В.М., Жохов А.А., Емельченко Г.А. *Кристаллография*, 2019, **64 (6)**, 919-924.
4. A.E. Voloshin, S.I. Kovalev, E.B. Rudneva, A.E. Glikin. *J. of Crystal Growth*, 2004, **261**, 105-117.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО НА ГАЛЛУАЗИТ/МАГНЕТИТЕ

Носков А.В., Алексеева О.В., Смирнова Д.Н.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново,
e-mail: avn@isc-ras.ru

Важнейшей задачей современного материаловедения является получение магнитных наноматериалов нового поколения и изучение их физико-химических свойств для использования в промышленности, строительстве, медицине и решения экологических задач. Наибольшее практическое применение среди магнитных наночастиц нашли оксиды железа, такие как магнетит Fe_3O_4, который широко используется для адресной доставки лекарств, в качестве сорбентов, биосенсоров и т.д.
Другое важное направление в использовании магнетита связано с получением композиционных материалов Fe_3O_4 с неорганическими соединениями, такими как галлуазит – глинистый минерал с доминирующей трубчатой формой частиц. В настоящей работе были получены композиционные материалы галлуазит/магнетит и исследована их сорбционная активность по отношению тиазиновому красителю метиленовому голубому (МГ). Композиты были синтезированы методом химического соосаждения солей железа в порах и на поверхности частиц галлуазита. Количество красителя в растворе после адсорбции определялось спектроскопически. Было показано, что использование композита галлуазит/магнетит позволяет извлечь более 95% МГ из водного раствора. Для математического описания адсорбции была использована единая модель, сочетающая равновесие и кинетику адсорбции [1]. Показано, что в отличие от традиционных моделей кинетики адсорбции (модели псевдопервого и псевдовторого порядков), единая модель позволяет определять истинную константу скорости адсорбции, которая не зависит от начальной концентрации красителя в растворе.

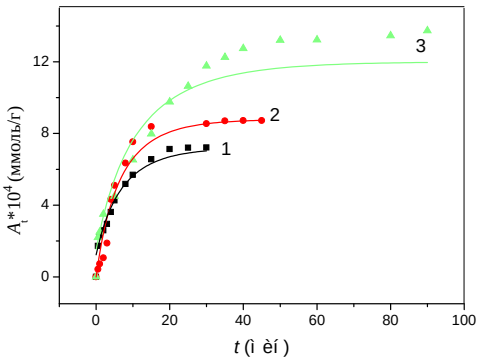


Рис. Кинетика сорбции МГ на галлуазит/магнетите в зависимости от начальной концентрации красителя в растворе: *1* –5.6×10^{-3}; *2* - 11.1×10^{-3}; *3* - 13.9×10^{-3} (ммоль/л). Экспериментальные данные и расчет по единой модели (сплошные линии)

1. Md.A. Islam, Md.M.R. Khan, Md.S.I. Mozumder. *Chem. Eng. Technol.*, 2004, **27,** 1095–1098.

ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ НИТЬ С МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
npp@isc-ras.ru

Ранее в ИХР РАН был предложен принципиально новый подход к получению из термопластичных полимеров нитей, обладающих свойствами, подобными свойствам фторопластовых нитей – хорошими антиадгезионными характеристиками (высокой гидрофобностью, малой загрязняемостью), низким коэффициентом трения. Суть способа заключается в формировании на поверхности нитей из термопластичных полимеров устойчивого ультратонкого покрытия на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) [1,2]. Для обеспечения адгезии ПТФЭ к поверхности нити суспензия ПТФЭ СФ-4Д наносится на поверхность полуотвержденной нити в процессе её формования из расплава. В дальнейшем, на стадии ориентационного вытягивания, толщина покрытия, за счет способности фторопласта к псевдотекучести и высокого коэффициента теплового расширения, значительно уменьшается, покрытие приобретает равномерность и становится ориентированным. Такие нити имеют поверхность из ПТФЭ и обладают свойствами фторопласта. Однако, наряду с преимуществами фторопласта, нити обладают и его недостатками, в частности, сильно электризуются. В настоящей работе для снижения электризуемости в процессе эксплуатации нити с покрытием и, одновременно, придания нитям биоцидных свойств, было предложено внедрить в структуру покрытия на основе ПТФЭ ультрадисперсные частицы магнетита. Для сохранения ультрадисперсности их предварительно стабилизировали термостойким поверхностно-активным веществом – стеаратом натрия. Исследование проводилось на полипропиленовых (ПП) нитях.
Получение полипропиленовой нити с гибридным покрытием на основе политетрафторэтилена осуществляли с использованием комплекса лабораторных стендов, предназначенных для формования нити из расплава и её ориентационного вытягивания, которые позволяют имитировать производственные условия производства термопластичных текстильных нитей. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния ультратонкого ПТФЭ покрытия, содержащего стабилизированные частицы магнетита, на механические, электрофизические характеристики полипропиленовой нити, её барьерные биоцидные свойства. Установлено, что наличие в составе покрытия ПТФЭ обеспечивает возможность реализации ориентационного вытягивания при температурах, превышающих стандартные, что приводит к значительному повышению прочностей нитей. Допирование покрытия ультрадисперсными частицами магнетита, обладающими сильным биоцидным действием и проводимостью, обеспечивает придание нити барьерных антибактериальных свойств и пониженного поверхностного электрического сопротивления. Нить с покрытием на основе ПТФЭ, допированным стабилизированными частицами магнетита, проявляет также экстремально высокую химическую стойкость, подобную химической стойкости фторполимерных нитей. Покрытие характеризуется высокой устойчивостью к истирающим воздействиям, что свидетельствует о его долговечности.

1. N.P. Prorokova, S.Y. Vavilova, V.M. Bouznik. *J. Fluorine Chem.*, 2017, **204**, 50 – 58.
2. N.P. Prorokova, S.Yu. Vavilova. *Fibre Chem*., 2018, *50*, 233-238.)

НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БИФЕНИЛА И П-ТЕРФЕНИЛА

Лясникова М.С.[1], Постников В.А.[1], Кулишов А.А.[1], Сорокина Н.И.[1], Гребенев В.В.[1], Свидченко Е. А.[2], Сурин Н. М.[2], Борщев О.В.[2]
[1]ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия
[2]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия
lyasnikova.m@crys.ras.ru

Среди различных семейств органических люминофоров кристаллы линейных олигофенилов представляют интерес как одни из наиболее эффективных органических сцинтилляторов. В докладе представлены результаты исследований роста из растворов, структуры и спектрально-люминесцентных свойств кристаллов производных бифенила и п-терфенила с концевыми триметилсилильными ($-Si(CH_3)_3$) и третбутильными ($-C(CH_3)_3$) заместителями. Наличие концевых групп в составе молекулы улучшает растворимость, а также способствует повышению термической стабильности кристаллов относительно процессов испарения в сравнении с незамещёнными соединениями.
Методами ДСК и ТГА при нагреве кристаллов исследована термическая стабильность и определены параметры фазовых переходов. Получены и проанализированы спектры поглощения и люминесценции

растворов и кристаллических пленок производных бифенила и п-терфенила. Определена растворимость исследуемых веществ в различных органических растворителях. Методами роста из растворов получены монокристаллические образцы исследуемых веществ [1-2]. Форма и поверхность граней выращенных монокристаллов исследованы методами оптической, сканирующей конфокальной и атомно-силовой микроскопии. Методами монокристальной рентгеновской дифракции расшифрована и уточнена кристаллическая структура производных бифенила и п-терфенила при 85 K и 293 K. Полученный комплекс сведений позволяет установить закономерность влияния концевых заместителей в составе молекулы на рост, структуру и исследованные свойства кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

[1] В. А. Постников, Н. И. Сорокина, О. А. Алексеева, А. А. Кулишов, Р. И. Сокольников, М. С. Лясникова, В. В. Гребенев, О. В. Борщев, М. С. Скоротецкий,Н. М. Сурин, Е. А. Свидченко, С. А. Пономаренко, А. Э. Волошин. *Кристаллография*, 2018, 63, 801 – 814 .

[2] В. А. Постников, М. С. Лясникова, А. А. Кулишов, В. В. Гребенев, О. В. Борщев. *Ж. физ. химии*, 2019, 93(9), 1362 - 1368.

МЕХАНИЗМ НУКЛЕАЦИИ И РОСТА МОНОДИСПЕРСНЫХ НАНОЧАСТИЦ β-Na(Y, *R*)F_4, ПОЛУЧЕННЫХ СОЛЬВАТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ СИНТЕЗА

Архарова Н.А.[1], Орехов А.С.[2], Кошелев А.В.[1], Крылов И.В.[1], Орехов А.С.[1], Каримов Д.Н.[1]
[1] *ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Москва, Россия*
[2] *НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*
dnkarimov@gmail.com

Апконвертирующие наночастицы, способные эффективно преобразовать инфракрасное излучение в излучение видимого и УФ- диапазонов, находят широкое применение в биомедицинских приложениях, а также являются перспективными материалами для различных устройств нанофотоники [1, 2]. В настоящее время соединение β-$NaYF_4$ признано наиболее эффективной кристаллической матрицей для создания апконвертирующих наночастиц [3, 4], так как именно для нее обеспечивается удачная комбинация низкой энергии фононов и локальной симметрии ионов-активаторов и, таким образом, высокая эффективность преобразования квантов ИК-света.

На эффективность люминесцентных свойств нанокристаллов β-Na(Y,*R*)F_4 (*R* = РЗЭ), влияют многие параметры, такие как размер, морфология, кристаллическая фаза и т.д. [3, 5] и много усилий приложено на разработку широкого спектра методов синтеза таких нанообъектов для обеспечения эффективного апконверсионного преобразования. Однако, несмотря на многообразие развитых методик получения фторидных наночастиц, сегодня остается нерешенной проблема воспроизводимости их синтеза сольвотермальным методом, поскольку отсутствует понимание процессов, связанных с ростом нанообъектов заданной структуры и морфологии, что сдерживает широкую интеграцию фторидных анконвертирующих нанокристаллов в различные отрасли науки и техники [6]. Структурные особенности β-$NaYF_4$ изучаются в течение длительного времени, но эволюция микроструктуры и термическая стабильность в нанометровом масштабе до сих пор не изучены. Понимание фазовой стабильности и эволюции наночастиц β-$NaYF_4$ при синтезе необходимо для установления условий стабильности и безопасности этих наноматериалов для реализации в биотехнологических и медицинских приложениях.

Данная работа посвящена *in situ* исследованию стадий роста наночастиц β-Na(Y,*R*)F_4, получаемых методом термолиза трифторацетатных прекурсоров, методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и оптической спектроскопии. Атомистическая эволюция наночастиц от стадии нуклеации до стадии роста монодисперсных наночастиц описывается с помощью анализа ПЭМ-изображений с высоким разрешением. Обсуждаются вопросы фазовой трансформации наночастиц из метастабильной α- в стабильную β- фазу Na(Y,*R*)F_4 в процессе сольватермального синтеза и особенности методики вопроизводимого синтеза наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-32-70174).

1. G. Chen, H. Qiu, P.N. Prasad, X. Chen. Chem. Rev., 2014, 114, 10, 5161–5214.
2. D. Kang, E. Jeon, S. Kim J. Lee. BioChip J., 2020, 14, 124–135.
3. J. Shan, Y. Ju. Nanotechnology, 2009, 20, 27, 275603.
4. A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys. Nanoscale, 2016, 8, 27, 13099–13130.
5. S. Wen., J. Zhou, K. Zheng. Nat. Commun., 2018, 9, 2415.
6. D.N. Karimov, P.A. Demina, A.V. Koshelev et al. Nanotechnol. Russia, 2020, 15, 655–678.

ОСОБЕННОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГОАЦЕНОВ В УСЛОВИЯХ ПАРОВОГО ФИЗИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА

Кулишов А.А., Степко А.С., Лебедев-Степанов П.В., Юрасик Г.А., Постников В.А.
Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Москва, Россия

Полупроводниковые линейные пи-сопряженные олигомеры представляют большой интерес для органической оптоэлектроники как материалы, на основе которых возможно сформировать методами роста из растворов или из пара кристаллические структуры с низким содержанием дефектов. Наиболее существенной трудностью для выращивания из растворов линейных молекул с числом сопряженных звеньев $n \geq 4$ является их низкая растворимость [1] и поэтому для получения кристаллов малорастворимых веществ предпочтительнее метод парового физического транспорта (ПФТ) [2] Рост органических полупроводниковых монокристаллов методом ПФТ ещё сравнительно мало изучен, однако представляет интерес с точки зрения получения кристаллов с минимально низким содержанием примесей и высоким совершенством кристаллической структуры. Кроме того, данный метод эффективен с точки зрения расхода дорогостоящего материала в процессе роста кристаллов [2-3].
Данная работа посвящена исследованиям закономерностей роста кристаллов линейных олигоаценов в условиях ПФТ. В исследованиях использовались нафталин, антрацен, тетрацен и пентацен производства Sigma-Aldrich (99%). Эксперименты по росту кристаллов в условиях ПФТ проведены на установках оригинальной разработки с градиентным и двузонным температурными полями. Структура выращенных монокристаллических образцов подтверждена на дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku). Кристаллы исследованы методами оптической, конфокальной и атомно-силовой микроскопии. Впервые проведены систематические исследования влияния температурного фактора на особенности образования и роста кристаллов. Предложен новый термогравиметрический способ определения энтальпии сублимации в процессе роста кристаллов в условиях метода ПФТ. В приближении метода атомно-силового поля OPLS определены значения поверхностной энергии низкоиндексных граней кристаллов линейных олигоаценов. С учетом кристаллического строения и полученных значений поверхностной энергии граней проведен анализ морфологии кристаллов. В рамках классической нуклеационной теории исследованы параметры зародышеобразования кристаллов в экспериментальных условиях роста [4]. Для кристаллических пленок тетрацена и пентацена изготовлены образцы полевых транзисторов, исследованы и проанализированы их электрические свойств.
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-32-90145

1.В. А. Постников, М. С. Лясникова, А. А. Кулишов и др. *Журн. физ. химии*. 2019, **93**(9), 1362- 1368.
2.V. A. Postnikov, N. I. Sorokina, M. S. Lyasnikova et, al. *Crystals*, 2020, **10**, 363.
3.В. А. Постников, А. А. Кулишов, О. В. Борщев, Е. А. Свидченко, Н. М. Сурин. *Поверхность. Рент., синхр. и нейтр. иссл.*, 2021, **1**, 28-31.
4. В. А. Постников, А. А. Кулишов, М. С. Лясникова и др. *Кристаллография*, 2021, **66**(3), 494-502.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЯЧЕЙКИ МОДЕЛИРОВАНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ОСАДИТЕЛЯ НА ПОВЕДЕНИЕ ДИМЕРА ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ЛИЗОЦИМА

Кордонская Ю.В.[1,2], Тимофеев В.И.[1,2], Дьякова Ю.А.[1], Марченкова М.А.[1,2], Писаревский Ю.В.[1,2], Ковальчук М.В.[1,2]
[1]*НИЦ «Курчатовский Институт, Москва, Россия*
[2]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия* yukord@mail.ru

Ранее было обнаружено, что перед кристаллизацией белков в растворе образуются их олигомеры, участвующие в последующем росте кристалла [1-3]. Авторами настоящего исследования было предложено использовать метод молекулярной динамики (МД) для оценки стабильности олигомеров и изучения поведения атомов и связей в их структуре [4-5]. Данная методика заключается в моделировании МД выделенных из кристаллической решётки белка олигомеров и анализе подвижности их атомов. С помощью предложенного метода уже был выявлен тип октамера, образующегося в предкристаллизационном растворе лизоцима [4], и определено влияние встроенных в структуру белка ионов осадителя на стабильность мономеров, димеров и октамеров лизоцима [5]. Однако в работе [6] было обнаружено, что на стабильность биологической тетрамерной молекулы гемоглобина человека в растворе при моделировании методом МД наряду с другими параметрами оказывает влияние размер ячейки моделирования. Неизвестно, однако, в какой степени выбор параметров ячейки моделирования

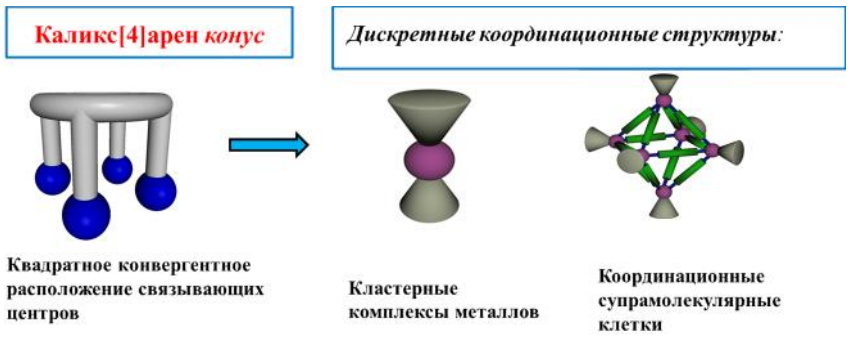
при использовании метода МД влияет на стабильность олигомеров, образующихся в кристаллизационном растворе белков. Для ответа на этот вопрос в настоящей работе методом МД проведено исследование димера лизоцима, являющегося фрагментом структуры тетрагонального кристалла лизоцима, в двух кубических ячейках моделирования разного размера (с длинами рёбер 8.6 и 11.6 нм) и при трёх различных концентрациях осадителя NaCl в растворе (0.2, 0.4 и 0.6 М). Полученные результаты показали, что при оценке стабильности димеров лизоцима с помощью метода МД концентрация осадителя в растворе играет более существенную роль, чем размеры ячейки моделирования – даже на относительно короткой траектории (10 нс) подвижность C_α-атомов белка изменяется более чем на 30% в зависимости от концентрации осадителя, в то время как эффект, описанный в [6], для исследуемых систем практически не наблюдается.

1. Kovalchuk M.V., Blagov A.E., Dyakova Y.A. et al. *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 1792.
2. Марченкова М.А., Волков В.В., Благов А.Е. и др. *Кристаллография*, 2016, **61**, № 1, 14.
3. Бойкова А.С., Дьякова Ю.А., Ильина К.Б. и др. *Кристаллография*, 2017, **62**, № 6, 876.
4. Кордонская Ю.В., Тимофеев В.И., Дьякова Ю.А. и др. *Кристаллография*, 2018, **63**. № 6, 902-905.
5. Kordonskaya Y.V., Marchenkova M.A., Timofeev V.I. et al. *J. Biomol. Struct. & Dynam.* 2020, Published online, 1-8, DOI: 10.1080/07391102.2020.1803138
6. Hage K., Hedin F., Gupta P.K. et al. *Elife*. 2018, **7**, P. e35560.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОМАКРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ В КОНФИГУРАЦИИ *КОНУС*

Соловьева С.Е. [1,2], Князева М.В.[1], Овсянников А.С.[1], Дороватовский П.В. [3], Антипин И.С.[1,2]
[1]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
[2]*Казанский федеральный университет,Казань, Россия*
[3]*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*
evgersol@yandex.ru

(Тиа)каликс[4]арены, содержащие свободные гидроксильные группы фенольных фрагментов, образующих циклическую водородную связь, стабилизирующую стереоизомерную форму *конус*, или замещенные по нижнему ободу способными к образованию комплексов группами в конфигурациях *конус* или *1,3-альтернат*, являются перспективными полидентантнымилигандами для образования кластерных металлокомплексов и/или металл-органических структур с потенциальными функциональными свойствами (люминесценция, магнетизм, катализ)[1].



В настоящем сообщении обсуждаются кристаллические супрамолекулярные клетки, образующиеся при взаимодействии производных (тиа)каликс[4]аренов в стереоизомерных формах *конус*, с катионами *d*-металлов, их структура исвойства [2, 3].

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (проект 19-73-20035) за финансовую поддержку.

1. Ovsyannikov A. S., Solovieva S. E., Antipin I. S., Ferlay S.*CoordChemRev* 2017, ***352***,151-186.
2. M.V. Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, D.R. Islamov, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, S.E. Solovieva, I.S.Antipin, S. Ferlay*Crystals*,2020,**10**, 364
3. M.V. Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, D.R. Islamov,A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, P.V. Dorovatovskii, S.E. Solovieva, I. S. Antipin, S. Ferlay*CrystEngComm*, 2020,**22**, 7693-7703

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОМИГРАЦИИ ЖИДКИХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КРИСТАЛЛЕ В СТАЦИОНАРНЫХ ТЕПЛОВЫХ УСЛОВИЯХ

Гармашов С.И.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
garmashov@sfedu.ru

Жидкие включения, заключенные в кристалле, представляют интерес для изучения межфазных процессов, их механизма и кинетики, анизотропии удельной межфазной энергии, ряда других физико-химических параметров. Для корректного анализа экспериментальных данных о поведении жидких включений при различных внешних воздействиях (неоднородный нагрев кристалла, колебания температуры, и т.д.) возникает необходимость в математической модели, которая бы максимально полно и точно учитывала процессы, протекающие в жидкой фазе и на межфазных границах.
Одно из явлений, связанных с жидкими включениями в кристалле, состоит в возможности их движения под действием градиента температуры [1-11] и впервые упоминается в работах известного советского минералога Г.Г. Леммлейна [1], а позднее в многочисленных патентах У.Г. Пфанна [2], предложившего использовать это явление для локального легирования кристаллов и создания полупроводниковых приборов. Теоретическое описание миграции жидких включений в неоднородно нагретом кристалле (или кратко – термомиграции [4]) с различными допущениями было выполнено в работах [3-11].
В настоящем докладе представлена модель частного случая термомиграции, в которой форма включения считается цилиндрической, тепловые условия строго стационарны, учтены анизотропия межфазной энергии, межфазной кинетики, различные механизмы межфазных процессов.
С помощью разработанных модели и компьютерных программ, использующих разные подходы к решению задачи моделирования, получены новые результаты и проведено их сравнение с ранее опубликованными данными, в частности, о характере зависимости скорости термомиграции цилиндрических включений и формы их сечения от площади этого сечения, вида и степени анизотропии межфазной энергии, механизмов межфазных процессов. На основе результатов моделирования предлагаются методики определения параметров задачи из анализа экспериментальных данных по термомиграции.

1 Г.Г. Леммлейн. *Докл. АН СССР*, 1952, **85**, 325-328.
2 W.G. Pfann. *J. Metals*, 1955, 961-964.
3 W.A. Tiller. *J. Appl. Phys.*, 1963, **34**, 2757-2762.
4 H.E. Cline, T.R. Anthony. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**, 5096-5104.
5 Я.Е. Гегузин, М.А. Кривоглаз. *Движение макроскопических включений в твёрдых телах*. М.: Металлургия, 1971.
6 В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. *Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов*. М.:Металлургия, 1987.
7 V.Yu. Gershanov, S.I. Garmashov. *J. Cryst. Growth*, 2009, **311**, 2722-2730.
8 S.I. Garmashov, V.Yu. Gershanov. *J. Cryst. Growth*, 2009, **311**, 413-419.
9 В.Ю. Гершанов, С.И. Гармашов. *Журн. техн. физ.*, 2015, **85**, 61-65.
10 С.И. Гармашов. *Кристаллография*, 2018, **63**, 827-831.
11 С.И. Гармашов. *Физика твердого тела*, 2019, **61**, 2303-2306.

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НЕМАТИКА ДЛЯ КОТОРОГО ПОЛИМЕР ЗАДАЕТ КОНИЧЕСКИЕ ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

Фейзер К.А.[1], Крахалев М.Н.[1,2], Зырянов В.Я.[1,]
[1]*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия*
[2] *Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*
krisfeyzer@gmail.com

Капсулированные полимером жидкокристаллические (КПЖК) пленки на сегодняшний день являются перспективными материалами в связи с их широкими возможностями применения в электрооптических устройствах, таких как умные окна, оптические датчики, гибкие устройства отображения информации и пр. [1]. Оптические свойства КПЖК пленок зависят от ориентационной структуры поля директора, формирующейся в каплях жидких кристаллов (ЖК), изменяя которую можно управлять характеристиками всей КПЖК пленки. Например, прикладывая электрическое поле можно регулировать

ее светопропускание. Актуальной задачей, на сегодняшний день, является уменьшение управляющих полей с одновременным достижением высоких значений контрастного отношения.
В данной работе рассмотрен электрооптический отклик КПЖК пленок с коническими граничными условиями. В таких пленках формируются капли ЖК с аксиал-биполярной конфигурацией, которые под действием электрического поля стремятся сориентироваться биполярной осью вдоль приложенного поля [2]. Были исследованы образцы с различной толщиной КПЖК пленок (рис. 1). Вид зависимости коэффициента светопропускания образцов от приложенного напряжения имеет *S*-образную форму. При этом для всех исследованных образцов характерны малые управляющие напряжения (менее 20 В), при которых достигаются большие коэффициенты светопропускания ячеек во включённом состоянии (более 84%) и большие значения контрастного отношения *CR*, равные 812 и 4235 для образцов пленки толщиной 20 мкм и 30 мкм.

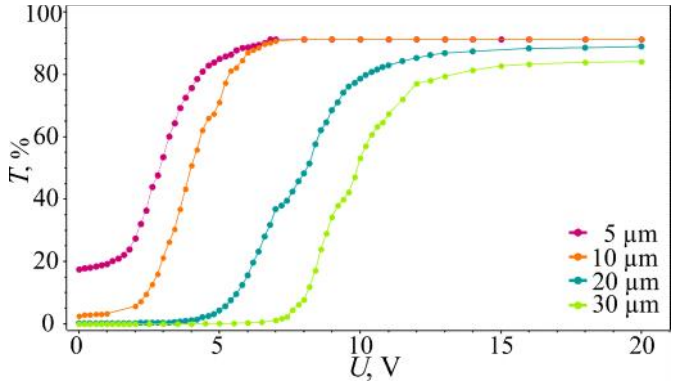


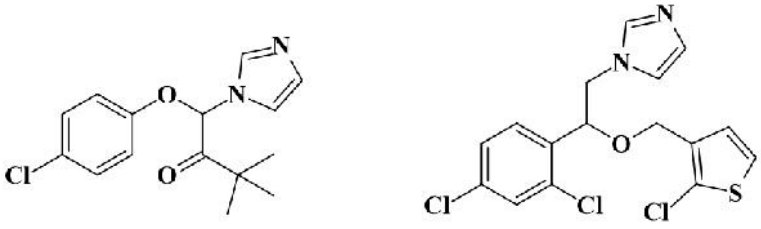
Рисунок 1. Зависимость светопропускания *T* образцов от приложенного напряжения *U* для КПЖК пленок толщиной *d* = 5 мкм, 10 мкм, 20 мкм и 30 мкм.

1. P.S. Drzaic. *Journal of Applied Physics*, 1986, **60**, 2142–2148.
2. V.Yu. Rudyak et al. *Physical Review E*, 2017, **96**, 052701.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАРМАЦЕВТЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОТИВОГРИБКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Дрозд К.В., Манин А.Н., Бойцов Д.Е.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
ksdrozd@yandex.ru

Азолы представляют собой обширную группу противогрибковых средств, которые предназначены для местного и системного применения для лечения грибковых инфекций, вызванных чувствительными к ним грибками. Все азолы имеют сходный принцип действия и обладают широким спектром противогрибковой активности. Тем не менее, применение противогрибковых препаратов данного класса ограничено их крайне низкой растворимостью в водных средах и рядом серьезных побочных эффектов. На сегодняшний день, для повышения растворимости лекарственных веществ используют различные подходы, одним из которых является получение многокомпонентных кристаллов: сокристаллов или солей. В настоящей работе для исследования влияния сокристаллизации/солеобразования на растворимость были выбраны два противогрибковых соединения: климбазол и тиоконазол (Рисунок 1). Для скрининга новых многокомпонентных кристаллов исследуемых соединений было использовано десять дикарбоновых кислот.



(а) (б)

Рисунок 1. Структурные формулы противогрибковых соединений: (а) климбазол, (б) тиоконазол.
В результате проделанных экспериментов по кристаллизации с использованием различных растворителей были впервые получены монокристаллы и расшифрованы их кристаллические структуры

для одного исходного активного фармацевтического ингредиента – климбазол, его сокристалла с фумаровой кислотой и трех солей тиоконазола с малоновой, фумаровой и винной кислотами. Кроме того, для соли тиоконазола с щавелевой кислотой несмотря на то, что не были получены пригодные для расшифровки кристаллической структуры монокристаллы, нам удалось подобрать оптимальные условия для получения поликристаллического образца. Все новые многокомпонентные кристаллы на основе исследуемых противогрибковых соединение были исследованы с использованием различных экспериментальных и теоретических методов. В результате исследования растворимости многокомпонентных форм по сравнению с исходными климбазолом и тиоконазолом было показано, что сокристаллизация/солеобразование с дикарбоновыми кислотами позволяет значительно повысить растворимость плохорастворимых лекарственных соединений.

Работа выполнена при поддержке РНФ №19-13-00017.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОКРИСТАЛЛОВ И СОЛЕЙ МИКОНАЗОЛА С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Манин А.Н.[1], Дрозд К.В.[1], Воронин А.П.[1], Чураков А.В.[2], Перлович Г.Л.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
anm@isc-ras.ru

Миконазол (1-[2-(2,4-дихлорфенил)-2-[(2,4-дихлорфенил)метокси)этил]-1-Н-имидазол, MCL) - синтетический противогрибковый препарат второго поколения, принадлежащий к группе производных имидазола. Миконазол впервые был разработан как лекарство для местного применения, хотя его можно также вводить перорально или внутривенно в зависимости от типа и тяжести инфекции. Несмотря на многообещающие свойства этого препарата, его применение в клинической практике сейчас весьма ограничено: препараты на основе миконазола в основном используются только в виде мазей или суппозиториев. Одной из причин, по которой миконазол не применяют перорально, является его чрезвычайно низкая растворимость в воде (<1 мкг/мл). Коммерческая форма этого соединения - нитратная соль. С целью поиска новых растворимых форм миконазола нами был проведен экспериментальный и теоретический скрининг многокомпонентных кристаллических форм объекта исследования с десятью алифатическими дикарбоновыми кислотами. Семь многокомпонентных молекулярных кристаллов были выделены и идентифицированы различными аналитическими методами, включая порошковую рентгеновскую дифракцию, дифференциальную сканирующую калориметрию, термогравиметрический анализ. Кристаллические структуры полугидрата MCL, трех сокристаллов с янтарной ([MCL+SucAc] (2:1)), фумаровой ([MCL+FumAc] (2:1)), адипиновой ([MCL+AdpAc] (2:1)) кислотами и одной соли с малеиновой кислотой ([MCL+MleAc] (1:1)) были переопределены. Комбинация расчетов с использованием теории периодического функционала плотности (DFT) и анализа квантовой топологии подтвердила структурно-направляющую роль кислотно-имидазольного гетеросинтона для рассматриваемых кристаллов. Температуры плавления всех исследованных многокомпонентных кристаллов находятся между значениями соответствующих индивидуальных компонентов, за исключением [MCL + MleAc] (1: 1). Термический анализ показал, что термодинамические и теплофизические характеристики рассматриваемых двухкомпонентных молекулярных кристаллов сильно зависят как от специфических взаимодействий (наличие участков донорно-акцепторного взаимодействия и образования водородных связей), так и от неспецифических взаимодействий - поляризуемости молекул. Рассчитаны и проанализированы термодинамические параметры образования многокомпонентных кристаллов на основе МКЛ. Было обнаружено, что образование соли/сокристаллов MCL с дикарбоновыми кислотами значительно увеличивает растворимость MCL в буфере с pH 6,8. Значение растворимости MCL в соли с винной кислотой соизмеримо с коммерческой нитратной солью MCL.

Работа выполнена при поддержке РНФ №19-13-00017.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГИБРИДНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ ИЗ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Петров А.А., Фатеев С.А., Тарасов А.Б.
[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
basolon@gmail.com

Гибридные галогенидные перовскиты с общей формулой $APbX_3$ (A = MA^+ – метиламмоний, FA^+ – формамидиний); X = I^-, Br^-) обладают уникальным набором оптических и электронных свойств и являются перспективными материалами для применения в оптоэлектронике и фотовольтаике [1]. В

частности, рекордные значения КПД солнечных элементов на основе гибридных перовскитов достигают 25,5%, превышая рекордные значения КПД элементов на основе поликристаллического кремния. [2].
Основным способом формирования тонких плёнок перовскита для перовскитных солнечных элементов являются растворные методы кристаллизации из диметилсульфоксида (DMSO), диметилформамида (DMF) и гамма-бутиролактона (GBL). Однако несмотря на активное применение данных растворителей для синтеза перовскитов, процессы, протекающие при кристаллизации перовскитов из таких растворов, практически не изучены, что затрудняет развитие методов получения плёнок гибридных перовскитов.
В данной работе проведено систематическое исследование кристаллизации растворов перовскитов в зависимости от катиона (MA^+/FA^+), аниона (I^-/Br^-) и типа растворителя (DMF/DMSO/GBL), а также соотношения реагентов в растворе. Было установлено, что при кристаллизации $MAPbI_3$ образуется три типа кристаллосольватов: $(MA)_2Pb_3I_8\cdot 2Solv$, $(MA)_2Pb_2I_6\cdot 2Solv$ и $(MA)_3PbI_5\cdot Solv$ (Solv = DMF, DMSO, GBL) [3], а в случае $FAPbI_3$ образуются фазы $(FA)_2Pb_3I_8\cdot 4DMF$ и $FAPbI_3\cdot 2DMF$ [4]. При кристаллизации бромидных составов интермедиаты $(FA)_5Pb_2I_9\cdot 0{,}5DMSO$, FA_2PbBr_4, и $(FA)_2PbBr_4\cdot 2DMSO$ образуются только при избытке органических катионов в растворе, в остальных случаях образует перовскит ($MAPbBr_3$, $FAPbBr_3$) [4]. Также определены фазы, образующиеся при кристаллизации перовскитов смешанного катионного и анионного состава.
В ходе исследования кристаллизации перовскита $MAPbI_3$ из GBL было обнаружено образование трёх новых кристаллосольватов, что опровергает установившееся мнение об отсутствии сольватов перовскита с гамма-бутиролактоном. В частности, было открыто два интермедиата с уникальной структурой, содержащей кластерные анионы $[Pb_{18}I_{44}]_8^-$ со структурой типа NaCl [5]. Показано, что ленточный структурный мотив, характерный для сольватов $(A)_2(DMF)_nPb_3I_8$ и $(A)_2(DMF)_nPb_2I_6$ ($A = MA^+, FA^+$; $n = 1{,}2$) обуславливает преимущественное направление роста кристаллов, которая наследуется кристаллами перовскита, образующимися при их разложении, определяя морфологию плёнок.
Методом рамановской спектроскопии было установлено влияние координирующей способности растворителя и соотношения реагентов на тип образующихся интермедиатов и, как следствие, на состав и функциональные свойства итоговых плёнок перовскита. Исследование выполнено за счёт гранта РНФ (проект №18-73-10224).

1. B. Murali et al. // *ACS Mater. Lett*. 2020, **2**, 184–214.
2. Best Research-Cell Efficiency Chart. *http://www.nrel.gov* [30.05.2021, Электронный ресурс].
3. A.A. Petrov et al. *Journal of Physical Chemistry*, 2017, **121**, 20739-20743.
4. S.A. Fateev et al. *Chem. Mater*. 2018. **30**, 5237–5244.
5. Petrov A.A. et al. // *Chem. Mater.* 2020, **32**, 7739–7745.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМОРФИЗМА ОДНО- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Суров А.О.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
aos@isc-ras.ru

Явление полиморфизма, определяемое как способность вещества существовать в нескольких кристаллических структурах при неизменном химическом составе, играет чрезвычайно важную роль в процессе разработки лекарственных соединений, поскольку различие в упаковке молекул в кристалле может оказывать существенный эффект на ключевые физико-химические свойства материала, такие как растворимость, скорость растворения и биодоступность, температура плавления, физическая и химическая стабильность. Принимая во внимание тот факт, что более 90% всех биологически активных малых молекул выпускаются как твердые формы, и более 50% из них обладают полиморфизмом, становится очевидно, что исследования данного феномена представляет большой интерес не только для академического сообщества, но и для фармацевтической индустрии.
В докладе представлены результаты исследований полиморфизма одно- и многокомпонентных кристаллов лекарственных соединений с использованием широкого набора экспериментальных и теоретических подходов. Особое внимание в работе уделено проблеме качественной и количественной оценки относительной стабильности полиморфных форм. В частности, на примере полиморфных форм нилутамида показано, что методы теории функционала плотности (ТФП) с периодическими граничными условиями в комбинации с дисперсионными поправками последнего поколения довольно надежно предсказывают экспериментальную величину энтальпии сублимации молекулярных кристаллов. Тем не менее, корректное ранжирование близких по энергии полиморфных форм является специальной задачей, которая может быть решена либо путем ресурсоёмких вычислений, либо с помощью прецизионных

измерений тепловых эффектов растворения полиморфных форм. Кроме того, для системы полиморфных модификаций фармацевтической соли ципрофлоксацина с салициловой кислотой проведено комплексное изучение направления и природы фазовых переходов, происходящих при изменении относительной влажности, температуры, и под воздействием механической обработки.
Показано, что разница в высоте энергетических барьеров кристаллизации полиморфных форм позволяет создать экспериментальную «кинетическую ловушку» для выделения «исчезающей» полиморфной формы I соли.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научногофонда (№ 19-73-10005).

ПОИСК И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ ТВЕРДЫХ ФОРМ АНТИГРИБКОВОГО СОЕДИНЕНИЯ ИЗАВУКОНАЗОЛА

Воронин А.П., Васильев Н.А., Суров А.О., Перлович Г.Л.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
apv@isc-ras.ru

Инвазивные грибковые инфекции представляют собой глобальную проблему, от которой ежегодно умирает около 1.7 миллиона человек. [1]. В связи с пандемией коронавируса ежегодная заболеваемость инвазивным аспергиллезом, кандидозом и мукормикозом резко ухудшилась и может составлять по последним оценкам до 2 млн. случаев в год. Изавуконазол (ISV) представляет собой триазол второго поколения для системного применения против инвазивного аспергиллеза и мукормикоза и обладает наиболее широким спектром активности по сравнению с другими производными триазола. [2] В то же время ISV имеет крайне низкую растворимость в воде, что ограничивает его биодоступность. Коммерческая форма ISV – изавуконазолиум сульфат – представляет собой сульфатную соль пролекарства, применяемую в парентеральной форме. Метаболизм пролекарства в организме зависит от pH среды и приводит к высвобождению свободного ацетальдегида, токсичного в высоких концентрациях и опасного для людей с наследственной недостаточностью ацетальдегидрогеназы. В связи с этим целью настоящей работы стал поиск альтернативных растворимых форм ISV, основанных не на использовании пролекарства, на модификации кристаллической структуры исходного соединения. С этой целью был проведен поиск растворимых кристаллических форм ISV (полиморфных модификаций и многокомпонентных кристаллов). В ходе экспериментов по кристаллизации из различных растворителей были выращены монокристаллы и расшифрованы кристаллические структуры исходного ISV и его моногидрата. Методами механоактивации и лиофилизации были получены аморфные фазы ISV, отличающиеся по форме и размеру частиц. Эксперименты по растворению в водных буферных растворах с различными значениями pH показали, что единственной стабильной фазой при растворении аморфных форм ISV является моногидрат [ISV+H_2O], тогда как исходный кристаллический ISV находится в равновесии с раствором в неизменном виде. Для объяснения этого феномена были проведены расчёты методами теории функционала плотности с периодическими граничными условиями для кристаллов и изолированных фрагментов молекул. Скрининг на предмет образования многокомпонентных кристаллов методами РФА к образованию нескольких фармацевтически пригодными противоионами: пара-толуолсульфоновой кислотой (TSA) и фосфорной кислотой (PA). Показано, что в зависимости от условий получения соль [ISV+TSA] способна существовать в безводной и гидратированной форме, которые отличаются по профилям РФА и ДСК. В кристалле [ISV+PA] протон находится в делокализованном состояни между молекулами ISV и PA, что позволяет отнести данный кристалл к промежуточному типу между солями и сокристаллами.
Работа поддержана РНФ (грант 19- 13-00017)

1. K.M. Pianalto, J.A. Alspaugh. *Journal of Fungi*, 2016, **2**, 26.
2. J. Ohwada [и др.]. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 2003, **13**, 191-196.

ОСОБЕННОСТИ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТИ ВОКРУГ КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Баталин О.Ю., Вафина Н.Г.
Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, Россия
oleg_batalin@mail.ru

Вдали от критической точки жидкость обладает пространственной однородностью, что упрощает задачу и позволяет с высокой точностью описывать PVT свойства флюидов. В критической области возникают большие флуктуации плотности. Представление об однородной фазе теряет смысл. Состояние флюида описывается с помощью критических индексов. Получены уравнения состояния,

одновременно работоспособные как вдали от критической точки, так и в ее окрестности, однако нет ясного понимания, через какие этапы происходит трансформация структуры флюида от одного крайнего состояния к другому.

Авторы разработали двухфазную иерархическую модель, которая единым образом описывает изменение структуры флюида на всех стадиях перехода от однородного состояния к масштабно-самоподобному. Молекулярная система представляется блоками жидко-подобного и газо-подобного типов на всех уровнях пространственного масштаба. Блочное построение обычно используется для определения критических индексов в различных моделях. Мы рассматриваем блоки как реальные объекты, возникающие естественным образом. Вблизи критической точки крайне низкое поверхностное натяжение, из-за чего возникает сложное перемешивание фаз. Области жидкой и газовой фаз располагаются не только рядом друг с другом, но также могут быть вложенными друг в друга. В модели каждый куб большего размера содержит газо-подобные и жидко-подобные кубы меньшего размера. Энергии взаимодействия кубов N-го уровня рассчитываются непосредственно как сумма взаимодействий кубов N-1 уровня, находящихся по разные стороны грани куба N-го уровня. Для каждого уровня масштаба условия расслаивания свои, они рассчитываются в квазихимическом приближении.

В некоторой области параметров при температуре выше критической обнаружено особое состояние, которое является смесью микрокапель жидкости и микропузырьков газа минимального размера. Подобная мезофаза была ранее найдена при молекулярно-динамическом моделировании Леннард-Джонсовского флюида [1], что интерпретировалось как перколяционный фазовый переход. Ее природа является дискуссионной. Необходимы дальнейшие исследования для объяснения наблюдаемых особенностей поведения сверхкритического состояния вещества [2].

Разработанная модель позволяет максимально простым способом корректировать классическое уравнение состояния, чтобы оно правильно описывало фазовое поведение в критической области. В работе для иллюстрации метода использовалась дырочная групповая модель Н.А. Смирновой и А.И. Викторова [3]. Рассчитаны фазовые диаграммы алканов С1, С2, С3, их бинарные и тройные смеси. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

1. D.M. Heyes, L.V.Woodcock. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, **356**, 301-308.
2. В.В. Бражкин и др. *Успехи физических наук*, 2012, **182**, 1137–1156.
3. N.A. Smirnova, A.I. Victorov. *Fluid Phase Equilibria*, 1987, **34**, 235-263.

О ПЕРСПЕКТИВАХ СОВМЕЩЕНИЯ ТУРБИДИМЕТРИИ И ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СМЕСЕЙ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Баско А.В., Почивалов К.В., Лебедева Т.Н., Ильясова А.Н.[1], Юров М.Ю., Голованов Р.Ю.
Институт химии растворов им. Г.А. Российской академии наук, Иваново, Россия
avb@isc-ras.ru

Метод оптической микроскопии, обеспечивающий изменение температуры с заданной скоростью, начали применять для изучения процесса кристаллизации частично кристаллических (ЧК) полимеров и их смесей с низкомолекулярными (НМ) веществами уже в начале прошлого века. Методы, основанные на принципах турбидиметрии применительно к исследованию полимерных систем успешно применяются для описания процесса набухания pH-чувствительных полимерных частиц, поведения полимер-содержащих смесей вблизи нижней критической температуры смешения (НКТС), кинетики полимеризации в сверкритической среде, химического взаимодействия между компонентами, характеризации разветвленности образца полимера, определения температуры расслоения в системе с НКТС, температуры фазового распада в тройных смесях. В то же время, насколько нам известно, турбидиметрический метод никогда не использовался для построения диаграмм состояния смесей ЧК полимеров с НМ веществами. В докладе обсуждаются разработанная нами сочетающая оптическую микроскопию и принципы турбидиметрии методика, которая была реализована на микроскопе с обогреваемым столиком после его оснащения фоторезистором, как это показано на рис. и полученные при ее использование результаты. Показано, что использование этой методики позволяет на основе данных по изучению оптической плотности образцов корректно оценить температуры всех событий (кристаллизации полимера, кристаллизации НМ вещества, микрофазового распада геля), отражающий качественное изменение состояния смесей ЧК полимера с НМ веществами различного состава при их охлаждении от гомогенного состояния до комнатной температуры. По полученным экспериментальным данным построены диаграммы состояния смесей и приведены фотографии их структуры в любой момент реализации события.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-33-90008.

ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ИСПАРЯЮЩИХСЯ КАПЕЛЬ ВОДЫ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Чулкова Е.В., Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.
Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН, Ленинский проспект 31 к.4, г. Москва, 119071
chulkova_liza@mail.ru

Испарение – наиболее распространённое в природе явление, так как все тела при всех температурах испаряются. В процессе испарения жидкость теряет часть энергии на совершение работы против сил молекулярного притяжения, удерживающих молекулы в поверхностном слое, за счет чего происходит охлаждение поверхности жидкости. Для моделирования различных систем, в которых присутствует испарение жидкости, а также для разработки защитных противообледенительных покрытий, очень важна оценка реальной температуры жидкости с учётом переохлаждения за счёт испарения. Для определения температуры поверхности сидящей капли жидкости, наиболее эффективно использование бесконтактных методов определения температуры. К бесконтактным относят такие методы, как инфракрасная термография, рефрактометрия, абсорбционная и эмиссионная спектроскопия, лазер-индуцированная флуоресценция и другие. Однако оптические методы имеют достаточно высокую погрешность измерения, а также могут вызывать дополнительную погрешность за счет небольшого нагрева исследуемой капли, что может быть критично для исследуемых в данной работе систем. Поэтому нами был разработан метод определения температуры поверхности, основанный на измерении поверхностного натяжения капли жидкости. В данной работе для исследования изменения поверхностных свойств капель жидкости был применен метод цифровой обработки оптического изображения сидящей капли, который заключается в описании равновесной формы капли Лапласовой кривой с учетом гравитации. В качестве подложки применяется супергидрофобное покрытие на алюминиевом сплаве, которое обладает таким свойством как задержка кристаллизации, благодаря чему становится возможным исследование переохлаждения капель жидкости при низких отрицательных температурах. Подложка с каплей помещается внутрь двух вложенных друг в друга стеклянных кювет, которые поддерживают необходимую влажность атмосферы. Климатическая камера позволяет охлаждать систему с определенной скоростью в интервале температур от 25 до минус 20 С. Такой экспериментальный подход позволил исследовать изменение поверхностных свойств капель воды в ходе испарения в естественных условиях окружающей среды при низких температурах в интервале от 1 до минус 18 С.

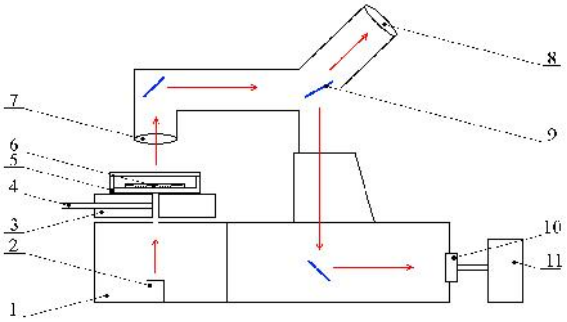


Рис. Принципиальная схема микроскопа с обогреваемым столиком, оснащенного фоторезистором. 1 – корпус микроскопа, 2 – источник света, 3 – обогреваемый столик, 4 – термометр, 5 – ячейка для образца, 6 – исследуемый образец, 7 – объектив микроскопа, 8 – окуляр микроскопа, 9 – поворотное зеркало, 10 – фоторезистор VT93N1, 11 – прибор комбинированный цифровой Щ-300.

В данной работе были определены реальные температуры капель жидкости, испаряющихся на супергидрофобной поверхности при низких отрицательных температурах в естественных условиях окружающей среды. Было показано, что для капель атмосферных осадков истинные температуры кристаллизации могут значительно отличаться от температуры окружающей среды. Также исследовано влияние испарения водных сред на противообледенительные свойства супергидрофобных покрытий, являющихся, на сегодняшний день, самым перспективным методом борьбы с атмосферным обледенением.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $La_{0.9}Y_{0.1}PO_4$

Еникеева М.О.[1], Данилович Д.П. [2], Проскурина О.В.[1,2]
[1]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия* *Odin2tri45678@gmail.com*

Ортофосфаты редкоземельных элементов ($REPO_4$) обладают высокой температурой плавления (от 1900°C до 2000°C) и демонстрируют превосходную термическую стабильность [1]. Материалы на основе соединений $REPO_4$ со структурой монацита отличаются высокой стабильностью и прочностью [2]. В

современных технологиях однофазные монациты и композиты на их основе рассматриваются в качестве теплоизоляционных материалов и перспективны для иммобилизации радиоактивных отходов [3,4].
Целью работы являлось получение предкерамических порошков и керамики состава $La_{0.9}Y_{0.1}PO_4$ со структурой монацита, изучение влияния температуры спекания на теплопроводность и механические свойства материала.
Синтез предкерамических порошков $La_{0.9}Y_{0.1}PO_4$ со структурой монацита происходил в две стадии: получение гидратированного осадка из растворов нитрата лантана-иттрия и монозамещенного ортофосфата аммония, а затем синтез в гидротермальных условиях при T=230°C и изотермической выдержке 100 минут. Элементный анализ показал, что мольное соотношение элементов La/P варьируется в интервале 0.95-0.98, соотношение Y:La 1:9, т.е. в пределах погрешности метода можно считать его отвечающим заданной стехиометрии. По данным РФА нанокристаллические порошки после гидротермальной обработки относится имеют структуру монацита и средние размеры кристаллитов около 12-15 нм. Показано, что для морфологии частиц характерна иглообразная форма, наночастицы склоны к образованию агломератов.
Керамические таблетки диаметром около 15 мм и толщиной 3-4 мм были получены методом статического одноосного прессования. Образцы предварительно термообрабатывали при *T*=300°C для полного удаления воды. Спекание проводили в печи на воздухе в диапазоне 1000-1400°C (шаг 100°C) в течение 20 минут.
Были определены температурные зависимости размеров кристаллитов и зёрен керамики, определены теплопроводность и механические свойства.
Авторы выражает глубокую благодарность В.В. Гусарову и за постоянное внимание к работе, а также ценные замечания. Исследования проводились в Инжиниринговом центре СПбГТИ(ТУ).
Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №18-29-12119.

1. N. Dacheux, N. Clavier, R. Podor. *American Mineralogist*, 2013, **98**, 833–847.
2. Y. Ni, J.M. Hughes, A.N. Mariano. *American Mineralogist*, 1995, **80**, 21-26.
3. К.М. Кенес, О.В. Проскурина, Д.П. Данилович, М.К. Алдабергенов, В.В. Гусаров. *Ж. прикл. химии*, 2017, **90**(7), 833–840.
4. К.М. Кенес, О.В. Проскурина, Д.П. Данилович, М.К. Алдабергенов, В.В. Гусаров *Ж. прикл. химии*, 2018, **91**(9), 1357–1368.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СООСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

Проскурина О.В.[1,2], Соколова А.Н.[1,2], Абиев Р.Ш. [1,2], Гусаров В.В.[1]
[1]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
proskurinaov@mail.ru

Интерес к материалам на основе феррита висмута связан с его перспективными свойствами. Ортоферрит висмута $BiFeO_3$ является мультиферроиком при комнатной температуре, обладает высокой термической стабильностью магнитоупорядоченного и сегнетоэлектрического состояний. Ортоферрит висмута – полупроводник с шириной запрещенной зоны 2,1 – 2,8 эВ, благодаря чему он может быть использован как фотокатализатор [1]. Однако для практического применения материалов на основе ортоферрита висмута есть несколько затруднений, в частности, трудность получения фазы $BiFeO_3$ без примесей других фаз, таких как $Bi_{25}FeO_{39}$, $Bi_2Fe_4O_9$.
Целью работы было определение роли условий соосаждения реагентов и термообработки соосажденных гидроксидов для получения однофазного нанокристаллического феррита висмута с минимальными размерами кристаллитов.
Синтез нанокристаллического $BiFeO_3$ проводился путем соосаждения гидроксидов с последующей их термообработкой. Соосаждение гидроксидов проводилось четырьмя способами: 1) с использованием микрореакторной техники в режиме «затопленных струй», 2) в режиме смешения растворов реагентов в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями с образованием так называемой «пелены» в соответствии с процедурой, описанной в [2], 3) в режиме обратного осаждения при подаче смеси растворов солей в виде микроструи в раствор осадителя через его свободную поверхность; 4) в режиме обратного осаждения с одновременной ультразвуковой обработкой [3].

Взаимодействие раствора эквимолярной смеси солей висмута и железа с раствором гидроксида натрия при использовании микрореактора в режиме «затопленных струй» и в условиях смешения растворов реагентов методом свободно сталкивающихся струй с образованием так называемой «жидкостной пелены» позволило кардинально повысить уровень смешения компонентов при образовании гидроксидов висмута и железа. Синтезированные таким образом гидроксиды были подвергнуты термообработке при 490°C в течение 30 с, что позволило получить однофазный нанокристаллический ортоферрит висмута с узким распределением кристаллитов по размерам и с минимальными размерами кристаллов около 6-7 нм. Проведенное исследование показало определяющее влияние процесса смешения растворов реагентов при образовании смеси гидроксидов висмута и железа на получение нанокристаллического ортоферрита висмута с узким распределением кристаллов по размеру и без примеси других фаз.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 20-63-47016.

1. X. Bai, J. Wei, B. Tian et al. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 3595-3601.
2. O.V. Proskurina, R.S. Abiev, D.P. Danilovich et al. *Chem. Eng. Process.*, 2019, 143, 107598.
3. О.В. Проскурина, А.Н. Соколова, А.А. Сироткин, Р.Ш. Абиев, В.В. Гусаров *Ж. неорг. химии*, 2021, **66**, 160-167.

ВЛИЯНИЕ *МЕЗО*-АЛКИЛПОРФИРИНА НА НЕИЗОТЕРМИЧЕСКУЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИЛАКТИДА

Захаров М.С., Тертышная Ю.В.
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия
terj@rambler.ru

Синтез новых полимерных биологически активных соединений и получение полимерных материалов биомедицинского назначения является активно развивающейся областью материаловедения [1, 2].

В последние десятилетия определенный интерес представляет класс соединений – синтетических порфиринов, их применяют в качестве катализаторов, сенсоров, антибактериальных агентов [3]. Данная работа направленна на создание, исследование структуры и антибактериальных свойств композитов на основе полилактида с добавлением порфирина с алкильными заместителями типа $4OC_6$.

Полилактид (ПЛА) – полимер, синтезируемый методом полимеризации молочной кислоты, которую получают из возобновляемых источников растительного сырья (кукурузы, пшеницы, сахарной свеклы). Благодаря биосовместимости, полилактид широко применяется в медицине: для производства хирургических нитей и штифтов, в системах доставки лекарств.

В работе растворным методом (растворитель – хлороформ) были получены композиции ПЛА с *мезо*-алкилпорфирином, содержащим в боковой цепи шесть атом углерода. Количество порфирина в исследумых композиционных материалах составило: 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 мас.%. Изучено влияние порфирина не неизотермическую кристаллизацию ПЛА, определены теплофизические характеристики, морфология, проведен рентгеноструктурный анализ полученных пленочных образцов, предварительно оценена антибактериальная активность.

Исходя из полученных результатов, можно заключить:

1. Методом оптической микроскопии показано равномерное распределение порфирина в матрице полилактида, за исключением образца с содержанием порфирина 0.5 мас.%;
2. Определены теплофизические характеристики полученных композитов, показано, что введение порфирина снижает температуру плавления и степень кристалличности в матрице полилактида;
3. Методом рентгеноструктурного анализа получены дифрактограммы композитов ПЛА с порфирином. Выявлено, что данный *мезо*-алкилпорфирин не влияет на модификацию кристаллитов, на дифрактограммах композиций наблюдаются сигналы, идентичные 100% ПЛА.

1. Y.V. Tertyshnaya, A.V. Lobanov, S.G. Karpova, P.V. Pantyukhov. *J. Molec. Liq.*, 2020, **302**, 112176.
2. Ю.В. Тертышная, А.В. Хватов, А.В. Лобанов. *Хим. физика*, 2017, **36(9)**, 53-58.
3. T.W. Bell, N.M. Hext. *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 589-596.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ РАЗНОЙ ФОРМЫ И ПРИРОДЫ

Чаусов Д.Н.[1], Курилов А.Д.[1], Осипова В.В.[2], Казак А.В.[1,3], Беляев В.В.[1], Усольцева Н.В.[3], Галяметдинов Ю.Г.[2]
[1]*Московский государственный областной университет, Мытищи, Россия*
[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
[3]*НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
d.chausov@yandex.ru

Изучено влияние наночастиц различной природы (углеродные аллотропы, полупроводниковые квантовые точки, металлы) и формы (наноразмерные пластины, сфероиды, многооболочечные частицы) на термодинамические параметры жидких кристаллов [1, 2]. Построены фазовые диаграммы исследуемых композитов, демонстрирующие концентрационно-зависимое смещение фазовых переходов. Установлено, что в области низких концентраций могут возникать конкурирующие процессы позиционного и ориентационного упорядочения, что вызывает наличие экстремума смещения фазовых переходов. Исследования люминесцентных свойств дисперсий, демонстрирующих такое поведение, показали, что максимумы интенсивности люминесценции принимают экстремальные значения при тех же концентрациях наночастиц.
Разработана молекулярно-статистическая модель, описывающая изменения фазовых переходов в жидкокристаллических материалах при допировании наночастицами.

1. D.N. Chausov, A.D. Kurilov, A.V. Kazak, A.I. Smirnova, V.K. Velichko, E.V. Gevorkyan, N.N. Rozhkova, N.V. Usol'tseva. *Liquid crystals*, 2019, **46**, 1345-1352.
1. D.N. Chausov, A.D. Kurilov, A.V. Kazak, A.I. Smirnova, V.V. Belyaev, E.V. Gevorkyan, N.V. Usol'tseva. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **291**, 111259.

TWO FACES OF WATER IN THE FORMATION AND STABILIZATION OF MULTICOMPONENT CRYSTALS OF ZWITTERIONIC DRUG-LIKE COMPOUNDS

Artem O. Surov[1], Nikita A. Vasilev[1], Andrei V. Churakov[2], Olga D. Parashchuk[3], Sergei V. Artobolevskii[4], Oleg A. Alatortsev[4], Denis E. Makhrov[4], and Mikhail V. Vener*[2,4]
[1]*.G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo, Russia;*
[2]*.N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia*
[3]*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[4]*D. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia*

Abstract: Two new hydrated multicomponent crystals of zwitterionic 2-aminonicotinic acid with maleic and fumaric acids have been obtained and thoroughly characterized by a variety of experimental (X-ray analysis and terahertz Raman spectroscopy) and theoretical (periodic DFT calculations followed by Bader analysis of the crystalline electron density) techniques. It has been found that the Raman-active band in the region of 300 cm^{-1} is due to the vibrations of the intramolecular O-H...O bond in the maleate anion. The energy/enthalpy of the intermolecular hydrogen bonds was estimated by several empirical approaches. An analysis of the interaction networks reflects the structure-directing role of the water molecule in the examined multicomponent crystals. A general scheme has been proposed to explain the proton transfer between the components during the formation of multicomponent crystals in water. Water molecules were found to play the key role in this process, forming a "water wire" between the COOH group of the dicarboxylic acid and the COO^- group of the zwitterion and the rendering crystal lattice of the considered multicomponent crystals.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА В КОНТАКТЕ С ЖИДКОСТЬЮ КАК ИНСТРУМЕНТ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР

Сироткин Н.А., Хлюстова А.В., Титов В.А., Агафонов А.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
alexsad8@yandex.ru

Исследования разрядов в жидкостях и в контакте с ними является одним из приоритетных направлений развития работ по физике плазмы и её приложениям. Интерес к газовым разрядам, контактирующим с жидкостями, обусловлен перспективами практического применения таких разрядов, среди которых

особенно можно выделить формирование нано- и микроструктур [1]. Это активно развивающаяся область использования плазменно-растворных систем, о чем свидетельствует стремительный рост публикаций по этой теме. Один из подходов получения наночастиц заключается в использовании разряда с жидким электродом и электродом, расположенном над поверхностью раствора. В качестве электролитов используются растворы солей металлов, являющихся прекурсорами наночастиц. При действии на раствор образующихся в плазме активных частиц протекают процессы восстановления ионов металлов и образование наночастиц. При другом подходе образование наночастиц оксидов металлов возможно в процессе распыления металлического электрода, расположенного над поверхностью воды или электродов, погруженных в воду [2, 3]. Данный метод не требует использования дорогих реактивов и образующиеся наночастицы не нуждаются в дальнейшей очистке.
Установлено, что плазма в контакте с жидкостями является эффективным методом модификации различных полимерных материалов [4]. Возбуждение неравновесной плазмы происходит в объеме воды или раствора электролита, в который погружен обрабатываемый полимерный материал. При плазмохимической обработке происходит формирование новых кислородсодержащих функциональных групп, происходят процессы сшивки и деструкции полимеров. Модифицированные в плазме полимеры могут быть использованы как матрицы для импрегнации наночастиц. Однако стоит отметить, что практически отсутствуют работы, где инициирование разряда и образование наночастиц происходило бы в растворе полимера или в водной дисперсии растворенного полимера. Данный метод позволил бы в одностадийном процессе получать уникальные композитные полимерные материалы и совмещать процессы модифицирования полимеров с образованием наночастиц.
В докладе представлен обзор существующих методов получение наночастиц металлов и оксидов металлов с использованием низкотемпературной плазмы в контакте с жидкостью, обсуждаются перспективы синтеза наночастиц и возможности получения полимерных композиционных наноматериалов с использованием плазменно-растворных систем.

1. G. Saito G, T. Akiyama. *J. Nanomat.* 2015, **2015**, 123696 (21 pp).
2. A. V. Khlyustova, N. A. Sirotkin, V. A. Titov, A. V. Agafonov. *Current Applied Physics*. 2020, **20,** 1396-1403.
3. A. V. Khlyustova, N. A. Sirotkin, A.S. Kraev, V. A. Titov, A. V. Agafonov. *Dalton Trans.* 2020, **49**, 6270-6279.
4. N.A. Sirotkin, D. L. Gurina, A. V. Khlyustova, D. Yu. Costerin, I. K. Naumova, V.A. Titov, A. V. Agafonov. *Plasma Process Polym.* 2021, **18**. 2000169 (17 pp).

GENERATION OF ELECTRIC CHARGES DURING THE FORMATION OF NANOCRYSTALLINE COMPLEX OXIDES IN COMBUSTION REACTIONS: FUNDAMENTAL AND PRACTICAL ASPECTS

Ostroushko A.A.[1], Russkikh O.V.[1], Gagarin I.D.[1] , Filonova E.A.[1] , Vylkov A.I.[1,2], Belousov E.M.[1,2], Maksimchuk T.Yu.[1] , Permiakova A.E.[1]
[1]*Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*
[2]*The Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia*
alexander.ostroushko@urfu.ru

The effect of thermochemical high-density charges generation was found when polymer-salt compositions containing transition metal ions that can change their oxidation degree were heated [1]. The presence of charges accompanies the synthesis process of simple and complex oxides (*CO*) in the combustion reactions of the above-mentioned organo-inorganic compositions [2, 3], as well as precursors containing metal nitrates and low-molecular organic components such as glycine, glycerine, etc.
Earlier researches have shown that the main mechanism of charge formation in precursors is the occurrence and transport of charged gaseous particles into the environment, including ionized water(-), nitrogen oxides(+), and etc. A systematic study of the combustion processes of precursors for the synthesis of *CO* on the basis of lanthanum manganites with the perovskite type ABO_3 structure, including the substituted in sublattices A and B by Sr, Ag, alkali metals and nickel (as well as more complex compositions) was carried out. The combustion temperature, the composition of the gases formed during synthesis, the potential difference between the earth and the precursor, determined by the charge density were measured. Organic components were polymers (PVA, PVP, PAA, cellulose, PEG) as well as low-molecular compounds (glycine, glycerine, citric acid). Established regularities indicated that the intensity of charge generation is not directly related to the combustion temperature, but correlates with the peaks of gaseous substances release, and is usually maximal for undoped lanthanum manganite. The maximum temperature achieved during synthesis was typical for compositions with PEG, the minimum release of nitrogen oxides and the maximum charges were typical for PVA containing ones. An important applied aspect: at close sizes of *CO* nanoparticles, the sintering temperature of materials obtained

under conditions of intensive charge generation was reduced by 250-300°C due to the mutual repulsion of these particles, reducing the contact between them in powders – it is possible to regulate of the key properties during the production of ceramic *CO*-compositions. Electromagnetic field influence on charge generation is shown: amplification or attenuation.
Varying composition of precursors fundamentally changed the picture. The synthesis of *CO* based on cerium dioxide CeO_2 accompanied by generation of negative charges as opposed to positive charges typical for perovskite *CO* formation. It was supposed that the charge sign is determined by the tendency of the transition metal in *CO* structure to partially increase or decrease the base degree of oxidation: $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ or $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$.
The research was supported by the RFBR grant 19-03-00230.

1. A.A. Ostroushko, M.Yu. Sennikov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, **53**, 1172-1175.
2. A.A. Ostroushko, O.V. Russkikh, I.D. Gagarin, E.A. Filonova. *Phys. Chem. Aspects Study Clusters, Nanostruct., Nanomater.*, 2019, **11**, 215-222.
3. E.A. Filonova, O.V. Russkikh, L.S. Skutina et al. *Int. J. Hydr. En.*, 2021, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.008

ВЛИЯНИЕ WS2-НАНОТРУБОК НА ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Тойкка А.С.[1,2], Каманина Н.В.[1,2,3]
[1]*Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Научно-Исследовательский Центр «Курчатовский Институт» - Петербургский Институт Ядерной Физики им. Б.П. Константинова, Гатчина, Россия*
[3]*Научно-производственная корпорация Государственный Оптический Институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия*
atoikka@obraz.pro; *nvkamanina@mail.ru*

Нематические жидкие кристаллы (НЖК) — уникальная мезофаза, которая обладает свойствами текучести, вязкости и анизотропии показателя преломления. Молекулы ЖК способны ориентироваться за счет внешнего воздействия — электрического, магнитного, оптического или акустического. В этом случае удается управлять двулучепреломлением в жидких кристаллах, которое может быть использовано для вращения плоскости поляризации, изменения интенсивности и фазы световой волны, а также для оптического ограничения в устройствах дисплейной, коммуникационной и модуляционной техники.
Одним из наиболее эффективных методов для улучшения рабочих характеристик ЖК ячеек (оптическое пропускание, быстродействие, контрастность) является наноструктурирование ЖК среды. В качестве ЖК-структуры была задействована смесь 4-пентил-4-бифенилкарбоннитрил (98%) с сенсибилизаторами на основе WS_2-нанотрубок, которые были синтезированы и подробно исследованы в группе профессора *Reshef Tenne* [1]. Рассматривались композиты с содержанием WS_2 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 wt. %.

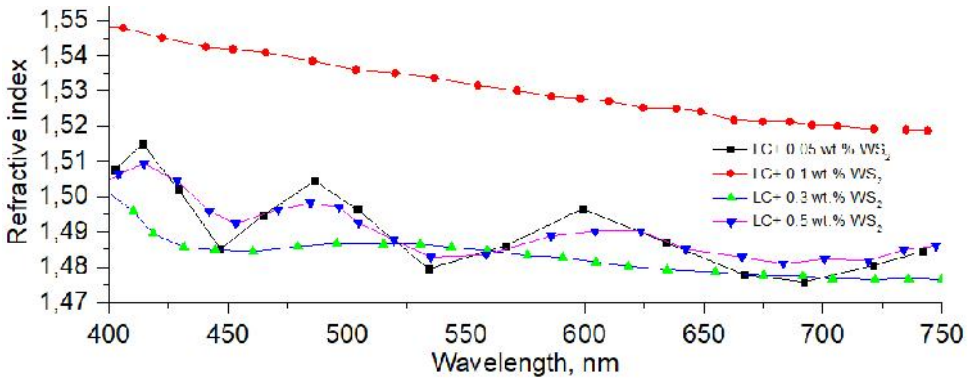


Рис.1. Спектральные зависимости показателя преломления систем ЖК с WS_2

Полученные зависимости на рис.1. и результатов работ [2-3], можно связать с переходом сенсибилизированного композита из нематической конфигурации в квази-смектическую при концентрации сенсибилизатора 0.1 wt%. В этом случае структура является более упорядоченной, что влияет на снижение времен переключения ячеек и на увеличении их быстродействия.

[1] R. Tenne et al. *Nature*, 1992, **360(6403)**, 444-446
[2] N.V. Kamanina et al. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20(1)**, 34-40
[3] N.V. Kamanina et al. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20(3)**, 41-48

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА ПРИ ЕГО СОКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОМ ИЛИ СОРБЦИОННОМ ДОПИРОВАНИИ ИОНАМИ PB(II), BI(III) И ZR(IV)

Северин А.В., Шаламова Е.С., Орлова М.А., Березин Я.А., Плешаков В.М., Кушнир Е.А.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
severin@radio.chem.msu.ru

Гидроксиапатит (ГАП) в последнее время все чаще рассматривают в качестве перспективного нанотранспортера медицинских радионуклидов при создании нового поколения радиофармпрепаратов (РФП) как терапевтического, так и диагностического назначения. К таким радионуклидам относятся ^{177}Lu, ^{188}Re, ^{223}Ra, ^{64}Cu, которые уже применяются в медицине, а также перспективные – ^{225}Ac, ^{213}Bi, ^{211,212}Pb и ^{89}Zr. При разработке РФП надо учитывать как особенности метода связывания изотопа с ГАП (сорбционный или сокристаллизационный), так и то влияние, конторе допирующий ион может оказать на сам носитель. Целью данной работы стало выявление структурных и морфологических изменений ГАП при сорбционном и сокристаллизационном способе введения ионов Pb(II), Bi(III) и Zr(IV) (стабильных аналогов радионуклидов^{213}Bi, ^{211,212}Pb и ^{89}Zr) и определения оптимальных с точки зрения создания РФП кинетических и концентрационных параметров проведения данных процессов.

Сокристаллизация ионов Pb^{2+}, введенных в синтез ГАП, не приводит к заметному изменению структуры последнего. Морфология наночастиц изменяется только в случае ввода ионов свинца на самом начальном этапе формирования ГАП. Сорбционное взаимодействие протекает через несколько последовательных стадий, когда ионы свинца координируются с фосфатными группами ГАП, обмениваются с подвижными ионами кальция и в итоге формируют на поверхности кластеры смешанной фазы – гидроксипироморфита.

При взаимодействии с ГАП ионов Bi^{3+} сказываться особенности их поведения в водных растворах. Как при сорбции, так и при сокристаллизации происходит гидролиз соединений Bi^{3+} и образование собственной твердой фазы (скорее всего гидратированного фосфата). Особенно данный процесс характерен для сорбционного способа введения катиона, когда происходит прямая химическая реакция с образованием фосфата висмута, на что указывают данные РФА и ПЭМ. Чтобы избежать данных проблем можно использовать ^{213}Bi без носителя либо ввести промежуточное вещество - линкер, в роли которого может выступать альбумин.

Схожим образом с ГАП взаимодействуют и ионы Zr^{4+}. При поверхностном контакте в системе происходит не сорбция, а химическая реакция с образованием аморфного фосфата циркония. Только при очень малых концентрациях допирующего иона возможно протекание сорбционного связывания. При сокристаллизации подобной реакции не происходит и ионы циркония способны равномерно распределиться по поверхности (или объему) формирующегося ГАП.

Таким образом, при создании транспортера медицинских радионуклидов Pb(II), Bi(III) и Zr(IV) необходимо использовать наиболее быстрый вариант связывания катионов с ГАП. Кроме этого необходимо учитывать и количество (или активность) вводимого иона для предотвращения (или минимизации) образования им собственной фазы или разрушения сорбента.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-08-00055.

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА ЛЬДА С ТВЕРДЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б., Емельяненко К.А.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

Предложен новый метод определения прочности адгезионного контакта льда с поверхностями различных материалов, основанный на применении центрифугирования. Особенностью разработанного метода является статистическая достоверность, основанная на возможности одновременно работать с большим числом образцов, с высокой точностью выполнять измерения значений прочности контакта и с возможностью проводить измерения при различных влажностях атмосферы и температурах. Получены данные по прочности контакта льда с рядом металлических поверхностей, с супергидрофобными покрытиями и иерархическими поверхностями с пропиткой. Полученные данные обсуждаются в контексте физико-химических свойств поверхностных слоев исследуемых материалов и льда.

APPLICATION OF ARTIFICIAL INTELLIGENCE IN RATIONAL DESIGN OF CHEMICALS WITH THE DESIRED PROPERTIES

Tropsha A.
UNC Eshelman School of Pharmacy, University of North Carolina, Chapel Hill, NC, USA
alex_tropsha@unc.edu

Accelerated discovery of novel compounds with desired properties is one of the major goals of modern chemical research.[1] Artificial intelligence (AI) systems can radically transform the practice of scientific discovery[2] by enabling the design and optimized synthesis of novel, desired compounds at a speed and reproducibility that cannot be achieved in traditional laboratories. Recently, we have developed a novel approach to *de novo* drug discovery that employs deep learning and reinforcement learning to generate new molecules with desired target properties. We called this approach ReLeaSE (Reinforcement Learning for Structure Evolution);[3] it integrates two deep neural networks – *generative* and *predictive* – that are initially trained separately but then trained jointly to generate novel chemical structures with the desired target properties such as physical, chemical or specific bioactivity. SMILES representation of molecules is used both for model training and new molecule design escaping the conventional cheminformatics routine of chemical descriptor calculation. The generative model is pre-trained on a vast dataset of chemical compounds, such as ChEMBL, to produce SMILES corresponding to chemically feasible structures. In parallel, the predictive model is trained on a dataset with known values of a desired property to estimate it from SMILES representations. The predictive model is used to fine-tune the generative model to produce molecules with optimized properties. When the training procedure is over, the generative model is used for producing novel molecular compounds (**Figure 1**).

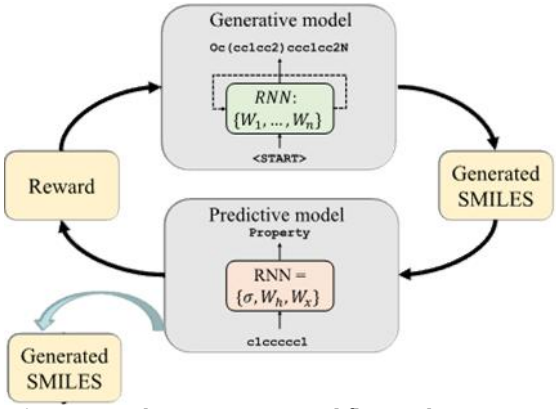


Figure 1. *The ReLeaSE workflow. The program includes generative, predictive model and reinforcement learning modules that work in concert to generate NCE with the desired property.*

The chief desired outcome of ReLeaSE is the generation of novel, synthetically feasible molecules that are different from the training set. In several proof-of-concept studies, we have employed the ReLeaSE method to design chemical libraries with a bias toward structural complexity or toward compounds with either maximal, minimal, or specific range of physical properties such as melting point or hydrophobicity, or toward compounds with inhibitory activity against a particular enzyme. This approach and associated open access software[4] can find a general use for generating targeted chemical libraries of novel compounds optimized for either a single desired property or multiple properties.

Acknowledgement. The report received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. 075-15-2021-579.

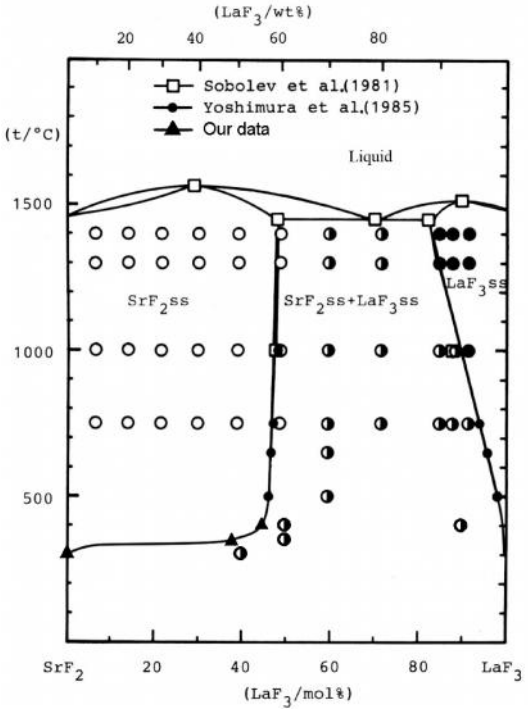
References:

1 G. M. Whitesides, *Isr. J. Chem.*, 2018, **58**, 142–150.
2 K. T. Butler, D. W. Davies, H. Cartwright, O. Isayev and A. Walsh, *Nature*, 2018, **559**, 547–555.
3 M. Popova, O. Isayev and A. Tropsha, *Sci. Adv.*, 2018, **4**, eaap7885.
4 M. Korshunova, B. Ginsburg, A. Tropsha and O. Isayev, *J. Chem. Inf. Model.*, 2021, **61**, 7–13.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ В СИСТЕМЕ SrF_2–LaF_3

Александров А.А.[1,2], Маякова М.Н.[1], Воронов В.В.[1], Баранчиков А.Е.[2], Фёдоров П.П.[1], Иванов В.К.[2]
[1]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
alexandrov1996@yandex.ru

Фазообразование в системе SrF_2–LaF_3 имеет ключевое значение в создании фтор-проводящих твёрдых электролитов для батарей, работающих при повышенных температурах. В системе образуются два твёрдых раствора: фаза переменного состава
$Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ со структурой флюорита и фаза переменного состава $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ со структурой тисонита. В настоящей работе было проведено исследование низкотемпературной области системы SrF_2–LaF_3 [1].
Для получения информации о фазообразовании при температурах от 300 °C до 450 °C в настоящей работе используются нитратные расплавы [2]. Исходные образцы получали двумя методами: соосаждением из водных растворов и синтезом из раствора в расплаве.
Образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D8 Advance с CuKα излучением), растровой электронной микроскопией (Carl Zeiss NVision 40) с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (Oxford Instruments X-MAX).
В результате работы было установлено, что при 400 °C растворимость LaF_3 в SrF_2 составляет 45 %, при 350 °C – 38 %, а при 300 °C снижается до <1 %. Дополненная фазовая диаграмма представлена на рисунке.
Полученные данные согласуются с литературными, полученными при температуре выше 500 °C. [3]



1. P.P. Fedorov, A.A. Alexandrov, V.V. Voronov, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, **104**, 2836-2848.
2. P.P. Fedorov, M.N. Mayakova, A.A. Alexandrov, et al. *Inorganics*, 2018, **6** (2), 38.
3. M. Yoshimura, K.J. Kim, S. Somiya. *Solid State Ionics*, 1986. **18–19**, 1211-1216.

ОСОБЕННОСТИ РОСТА МОНОКРИСТАЛЛА GUHP

Козлова Н. Н., Маноменова В. Л., Руднева Е. Б., Волошин А. Э..
Федеральный научно-исследовательский центр «кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Москва, Россия
79647099102@yandex.ru

Интенсивное развитие лазерной оптики и квантовой электроники привело к потребности в приборах, которые позволяют управлять генерацией излучения и его параметрами. Наиболее эффективные устройства для подобных применений основаны на нелинейно-оптических (НЛО) процессах, в частности, генерации второй гармоники. На данный момент известно множество НЛО кристаллов, способных к генерации второй гармоники, однако не все они используются на практике, поскольку не соответствуют полному набору требований, предъявляемых к эффективным преобразователям частоты, например, таких как стойкость к температурным перепадам, высокие коэффициенты нелинейно-оптической восприимчивости, высокое оптическое качество и т.д.
К наиболее подходящим и интересным по своим свойствам НЛО кристаллам можно отнести полуорганический кристалл гидрофосфитгуанилмочевины (GUHP) [1-4]. Столь большой интерес к данному кристаллу можно объяснить его уникальной структурой. Структурная единица GUHP включает в себя катион гуанилмочевины (1+) – ациклический катион с делокализованными p-электронами, и гидрофосфит ион (1-), которые образуют так называемую «Y-ароматическую» систему, которая стабилизирует молекулу и придает ей почти плоскую конформацию. Планарность вместе с наличием

водородных связей позволяют GUHP образовывать крепкую слоистую структуру. Однако слоистость структуры весьма затрудняет рост объемных кристаллов GUHP, и, следовательно, дальнейшее исследование свойств и применение кристалла.

В данной работе представлены результаты многочисленных экспериментов, связанных с поиском оптимальных температурных и гидродинамических режимов роста GUHP методами снижения температуры раствора и изотермического испарения растворителя. Также нами было установлено существенное влияние водородного показателя раствора на скорости роста основных граней, составляющих габитус данного кристалла. Благодаря полученным результатам нам впервые удалось вырастить кристаллы GUHP размерами до 40×95×12 мм^3(Рис.1.), что позволило в дальнейшем произвести исследования их НЛО свойств.

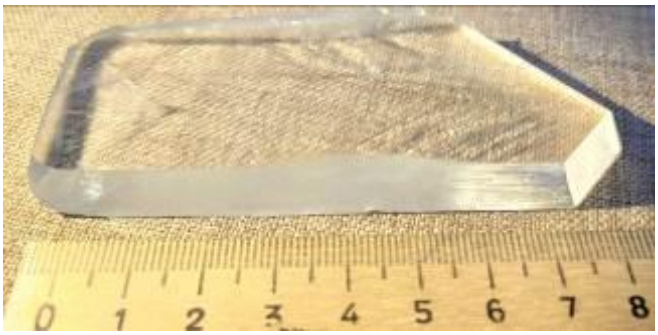


Рис.1. Кристалл GUHP

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-29-20104).

1. M. Fridrichová, I. Němec, I. Císařová, P. Němec. *CrystEngComm*, 2010, **12**, 2054-2056.
2. J. Kroupa. *Journal of Optics*, 2010, **12**, 045706.
3. M. Fridrichová, I. Němec, I. Matulková, R. Gyepes, F. Borodavka, J. Kroupa, I. Gregora. *Vibrational Spectroscopy*, 2012, **63**, 485-491.
4. A.A. Kaminskii, P. Becker, H. Rhee, O. Lux, A. Kaltenbach, H.J. Eichler, L. Bohatý. *Physica status solidi*, 2013, **250**, 1837-1856.

ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПТФЭ С ВНЕДРЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ $FeO·Fe_2O_3$

Кумеева Т.Ю., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
npp@isc-ras.ru

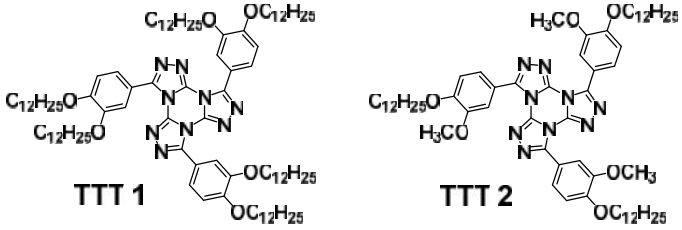
Волокна и нити с низким коэффициентом трения востребованы в различных областях экономики. Как известно, наиболее низким коэффициентом трения характеризуются фторсодержащие волокнистые материалы, особенно волокна из политетрафторэтилена (Teflon®, Toyoflon®, Polifen®). Однако переработка политетрафторэтилена (ПТФЭ) в волокна затрудняется из-за того, что этот полимер не может быть переведен в расплав без разложения и не растворяется в известных растворителях. Фторполимерные волокнистые материалы, имеющиеся на рынке, отличаются очень высокой стоимостью и недостаточной прочностью. Значительно более экономичным является предложенный в работах ИХР РАН способ получения нитей со свойствами, близкими к фторполимерным, сердцевина которых состоит из полипропилена (ПП), а поверхность представляет собой устойчивое покрытие из ПТФЭ. Такие нити можно получить по технологии формования термопластичных нитей из расплава. Стоимость нити с покрытием на основе ПТФЭ значительно ниже, чем у нити, полностью состоящей из этого полимера Коэффициент трения и той, и другой нити составляет приблизительно 0,04, т.е. практически равен значению коэффициента трения ПТФЭ. У этих нитей есть также и общий недостаток – они сильно электризуются в процессе переработки. Для временного снижения электризуемости нити из ПТФЭ на неё наносят поверхностно-активные вещества (ПАВ) с антистатическими свойствами. Долгосрочного существенного уменьшения электризуемости нити с ПТФЭ покрытием можно добиться за счет введения в структуру покрытия добавок, снижающих электрическое сопротивление. Нами было предложено использовать ультрадисперсные частицы магнетита ($FeO·Fe_2O_3$) в стабилизированном стеаратом натрия ($NaC_{18}H_{35}O_2$) состоянии. Внедрение в структуру покрытия на основе ПТФЭ незначительного количества стабилизированных стеаратом натрия ультрадисперсных частиц магнетита обеспечивает существенное снижение поверхностного электрического сопротивления нити – с 10^{15} до 10^9 Ом. На настоящем этапе работы было изучено влияние условий получения нитей и содержания частиц $FeO·Fe_2O_3$ в композиции на

основе ПТФЭ на адгезию фторопластового покрытия. Для оценки устойчивости покрытий на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), с внедренными наночастицами $FeO{\cdot}Fe_2O_3$ (магнетита), сформированных на полипропиленовых нитях на стадии их получения из расплава, было проведено исследование влияния на адгезионные характеристики нитей длительного воздействия низких температур и химически агрессивных сред. На модели ПП нити методом нормального отрыва двух склеенных плоских поверхностей показано, что после выдерживания при температуре минус 20 ^oC в течение 6 месяцев, 24-часового воздействия концентрированной азотной кислоты при комнатной температуре и 3-хчасового воздействия растворагидроксида натрия концентрации 5 моль/л (200г/л) при кипячении адгезионная прочность контакта между покрытием на основе ПТФЭ, допированным магнетитом, и полипропиленовой подложкой не изменяется.

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИС[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,3,5]ТРИАЗИНА

Жарникова Н.В.[1], Акопова О.Б.[1], Водянова О.С.[2], Пиголкина Н.А.[2], Усольцев С.Д.[2], Марфин Ю.С.[2], Смирнова А.И.[1], Усольцева Н.В.[1]
[1]НИИ наноматериалов, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», Иваново, Россия
[2]Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

Гетероциклические структуры имеют решающее значение в дизайне и синтезе новых органических функциональных материалов, где полярность, геометрия, люминесценция и другие свойства молекулы могут быть изменены путем введения различных гетероатомов. Включение атома азота в π-сопряженное ядро может улучшить оптические и электрические свойства, такие как перенос электронов и люминесценцию, а также приводит к более сильным межмолекулярным взаимодействиям. Гетероциклические производные на основе трис[1,2,4]триазоло[1,3,5]триазина (**TTT**) представляют собой перспективную альтернативу соединениям с ядрами, содержащим N-гетероциклы, о которых было известно до настоящего времени [1]. Производные **TTT** имеют интересную форму, похожую на звезду, и являются многообещающими соединениями для формирования колончатых мезофаз, стабильных тонких пленок и проявления люминесценцентных свойств. Создание оптических преобразователей и переключателей, молекулярных сенсоров, в том числе для биохимических исследований, а также терапевтических препаратов для лечения онкологических заболеваний в настоящее время определяются как самые перспективные сферы применения люминофоров. Поэтому, установление взаимосвязи «молекулярное строение – надмолекулярная структура – свойство» является важной научной задачей, решение которой предполагает синтез новых мезогенов (**TTT 2**).



В работе представлен синтез гексазамещенных трис[1,2,4]триазоло[1,3,5]триазинов (**TTT1** и **TTT2**), отличающиеся друг от друга протяженностью заместителя в *о*-положении, а также данные о их спектральных и фотофизические характеристиках.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (№ FZZM-2020-0006) и поддержана грантом № 02-21-Г Ивановского государственного университета.

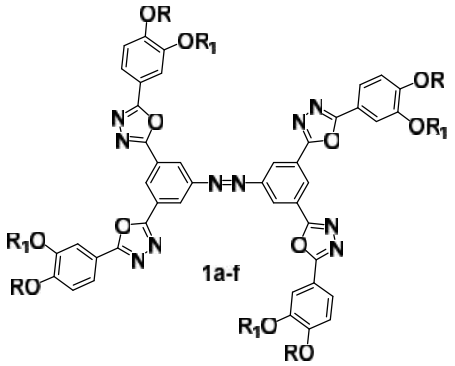
1. F. Hundemer, E. Crovini, Y. Wada, H. Kaji, S. Braese, E. Zysman-Colman. *Mater. Adv.*, 2020, 1 (8), 2862-2871.

ВЛИЯНИЕ ВАРИАЦИИ ПЕРИФЕРИИ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОБЕНЗОЛТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕЗОМОРФИЗМ

Бумбина Н.В., Акопова О.Б., Смирнова А.И., Жарникова Н.В., Усольцева Н.В.
НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
n_bumbina@mail.ru

Необходимость развития нанотехнологий увеличивает спрос на молекулярный дизайн и синтез материалов нового поколения с определенным набором свойств. Звездообразные гетероциклические мезогены, содержащие в своей структуре азо-группу, обладают свойствами фотоориентации и

перспективны для применения в электрооптических устройствах [1,2]. Целью данного исследования является изучение влияния вариации периферии производных азобензолтетракарбоновой кислоты **1a-f** на их мезоморфизм и физико-химические характеристики.



1a: R = R$_1$ = C_8H_{17}
1b: R = R$_1$ = $C_{10}H_{21}$
1c: R = R$_1$ = $C_{12}H_{25}$
1d: R = C_8H_{17}, R$_1$ = CH_3
1e: R = $C_{10}H_{21}$, R$_1$ = CH_3
1f: R = $C_{12}H_{25}$, R$_1$ = CH_3

Синтезировано шесть звездообразных производных азобензолтетракарбоновой кислоты, содержащих в своей структуре азо-группу и фрагменты оксадиазола. Синтез проводился в соответствии с методикой, описанной в [1]. Пять соединений **1a,b,d-f** получены впервые. Синтезированные вещества охарактеризованы методами элементного анализа, ^{1}H ЯМР, электронной спектроскопии и масс-спектрометрии. Методом поляризационной оптической микроскопии установлено, что соединения **1a-c** проявляют колончатый мезоморфизм, что находится в согласии с данными прогноза по ним [3] и, в случае известного соединения **1c**, с литературными данными [1]. Установлено, что с увеличением длины углеводородных радикалов температурный диапазон существования колончатой мезофазы расширяется и составляет 110 °C для **1a**, 124 °C – для **1b** и 130 °C – для **1c**. Мезоморфные свойства соединений **1d-f**, являющихся по данным прогноза потенциальными мезогенами, находятся в стадии изучения. Данные по фотоизомеризации синтезированных соединений обсуждаются.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ № FZZM-2020-0006

1. E. Westphal, I.H. Bechtold, H. Gallardo. *Macromolecules*, 2010, **43**, 1319-1328.

2. M. Sperner, N. Tober, H. Detert. *Eur. J. Org. Chem.*, 2019, **29**, 4688-4693.

3. В. Бумбина, О.Б. Акопова, А.И. Смирнова, Н.В. Жарникова, Н.В. Усольцева. *Материалы международного научно-практического фестиваля «Научно-исследовательская деятельность в классическом университете: традиции и инновации»*, Иваново, 15-29 апреля 2020 г., 54-58.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНЫХ УСТРОЙСТВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Казак А.В.[1,2,3], Марченкова М.А.[3], Дубинина Т.В.[4,5], Серегин А.Ю.[6], Рогачев А.В.[6],Усольцева Н.В.[1]
[1]*Ивановский государственный университет,НИИнаноматериалов, Иваново, Россия*
[2]*Московский государственный областной университет, Москва, Россия*
[3]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*
[4]*Московский государственный университет им М. В. Ломоносова, Москва, Россия*
[5]*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*
[6]*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*
alexkazak86@gmail.com

В настоящее время необходимость перехода от дорогих и сложных в производстве кремниевых элементов наноэлектроники к более дешевым и технологичным органическим материалам становится особенно актуальной. Актуальность проблемы, исследуемой в данной работе, определяется острой необходимостью получения новых более дешевых и высокоэффективных приборов наноэлектроники, в том числе тонкопленочных элементов фотовольтаических устройств на основе низкомолекулярных органических наноматериалов. Важной фундаментальной задачей, имеющей большое практическое значение, является осуществление контроля над структурой таких материалов. Управление структурой позволяет целенаправленно получать оптимальные физико-химические свойства тонкопленочных наноматериалов, необходимые для создания современных эффективных приборов наноэлектроники. В данной работе решение этой задачи достигалось путем проведения комплекса экспериментальных и теоретических (вычислительных) исследований.

Одними из перспективных органических материалов являются производные порфирина и фталоцианина. Они имеют комбинацию свойств, необходимых для их эффективного применения в фотовольтаических устройствах, органических светодиодах (OLED) и других органических электронных устройствах.

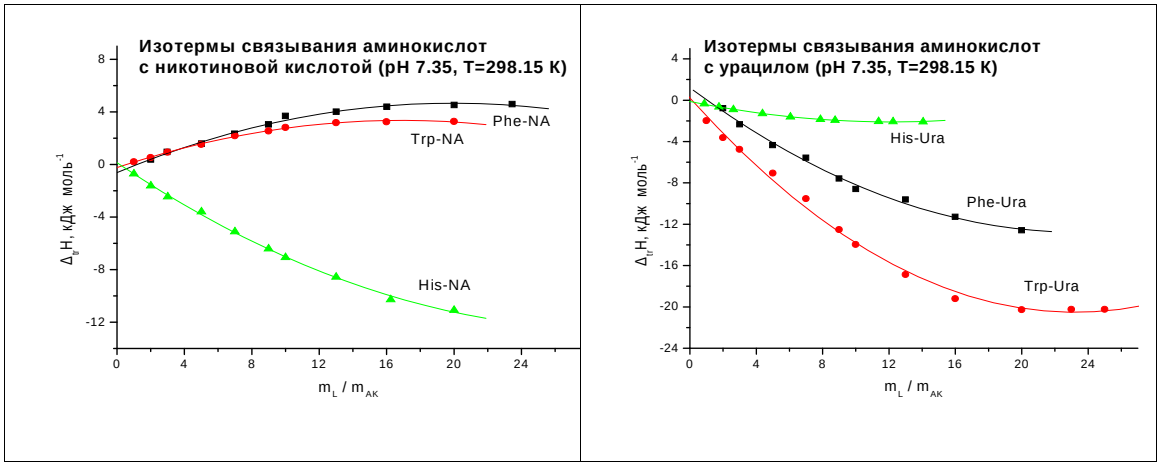
Объектами исследования данной работы являлись производные фталоцианина .В данной работедля создания новых эффективных тонкопленочных наноматериалов на основе производных фталоцианина определялась структура получаемых тонких пленок с использованием ряда современных методов исследованияи изучались их физико-химические свойства.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ (№ FZZM-2020-0006) и частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 19-03-00763а, 20-47-370002р_а_Ивановская область, 20-07-00181а).

ВЕРИФИКАЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И УРАЦИЛОМ В ВОДНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ

Тюнина Е.Ю.[1], Ставнова А.А.[2], Межевой И.Н.[1], Тарасова Г.Н.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
tey@isc-ras.ru

С целью определения движущих сил взаимодействия между модельными соединениями белков и лекарственных средств как фундаментальной основы для дизайна систем доставки лекарств белками-векторами, верифицировано образование комплексов между ароматическими аминокислотами (L-фенилаланином, L-триптофанои, L-гистидином) и гетероциклическими лигандами (никотиновой кислотой, урацилом) и дана сравнительная оценка их устойчивости в фосфатном буферном растворе, имитирующем физиологически релевантную среду. Достоверность выводов обеспечена комплексным подходом, сочетающим экспериментальные и расчетные методы исследования: калориметрию растворения, денсиметрию и электронную спектроскопию. Установлено, что ароматические аминокислоты Phe, Trp, His в буферном водном растворе (pH 7.35) образуют с никотиновой кислотой (NA) и урацилом (Ura) молекулярные комплексы состава 1:2 средней силы. Более стабильны комплексы аминокислот с урацилом (нейтральным лигандом), чем с никотиновой кислотой (кислотным лигандом).



Комплексы цвиттерионных аминокислот Phe и Trp с Ura стабилизированы экзотермичным энтальпийным фактором, в отличие от комплексов с NA, образующихся за счет доминирования благоприятного энтропийного вклада в свободную энергию Гиббса.

Образование комплексов катионной трехполярной аминокислоты His с Ura и NA демонстрирует обратную тенденцию. Протекание процессов комплексообразования приводит к нелинейной концентрационной зависимости кажущихся молярных объемов NA и Ura в водных буферных растворах, содержащих аминокислоту. Производные этих параметров по температуре $(\partial^{\varphi}V^{o}/\partial T)_p$ и $(\partial^{2\varphi}V^{o}/\partial T^2)_p$ указывают на упрочнение структуры в таких системах при образовании комплексов. Основными типами взаимодействия между реагентами, приводящими к образованию комплекса, являются электростатические силы, гидрофобные взаимодействия, стэкинг и образование водородных связей, вклад которых зависит от ионного состояния реагентов, сольватационных свойств и ароматичности их молекул.

ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СТРУКТУР ПОЛУПРОВОДНИКОВ A^3B^5

Лесников В.П.[1], Ведь М.В.[1], Вихрова О.В.[1], Данилов Ю.А.[1], Демина П.Б.[1], Дикарева Н.В.[1], Звонков Б.Н.[1], Здоровейщев А.В.[1], Крюков Р.Н.[1], Ковальский В.А.[2]

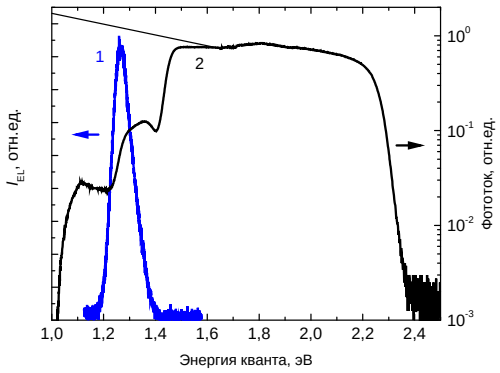
[1]*Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

[2]*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия*

yury.danilov@gmail.com

Применение углеродных слоев (однослойного и многослойного графена) для разработки приборов наноэлектроники на основе соединений A^3B^5, в частности, GaAs, затруднено из-за отсутствия методов формирования С-слоев непосредственно на поверхности полупроводниковых структур с сохранением их свойств.

В данной работе показана возможность получения углеродных нанослоев непосредственно на поверхности GaAs структур методом импульсного лазерного распыления пирографита в вакууме. Для нанесения С-слоев использован лазер YAG:Nd (длина волны 532 нм, длительность импульса 10 нс, частота повторения 10 Гц, плотность энергии ~ 15 Дж/см^2). Подложка во время процесса поддерживалась при 500°С, а толщина С-слоя составляла 4 - 20 нм. По результатам исследований комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии полученные углеродные слои представляют собой сплошную пленку нанокристаллического графита, состоящую из зерен многослойного графена. С-слои были нанесены на GaAs-структуры с квантовой ямой $In_xGa_{1-x}As$ (x = 0.15, толщина 8−10 нм), выращенные методом МОС-гидридной эпитаксии при 600°С.



Спектры электролюминесценции (1) и фототока (2) структуры с квантовой ямой InGaAs/GaAs и углеродным покрытием (4 нм). T_m = 300K, I_{EL} = 10 мА.

С-слои имеют *p*-тип проводимости, а на границе раздела с GaAs формируется потенциальный барьер, при этом само прозрачное углеродное покрытие выполняет роль инжектирующего контакта. Изготовленные светодиоды показывали интенсивное электролюминесцентное (ЭЛ) излучение, наблюдаемое (кривая 1) вплоть до 300 К при невысоких токах накачки (2 − 5 мА). Кроме того, для GaAs структур с углеродным слоем наблюдалась высокая фоточувствительность при комнатной температуре в широком диапазоне энергий квантов (спектр 2) с «полочкой» при 1.5 − 2.2 эВ. В отсутствие на поверхности С-слоя фоточувствительность практически не регистрируется. Таким образом, углеродные нанослои, полученные разработанным методом, могут быть использованы для создания проводящих покрытий фоточувствительных и светоизлучающих GaAs-структур.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-29-19137_мк).

МОРФОЛОГИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПОРИСТЫХ ПЛЕНКАХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Воронова М.И.[1], Суров О.В.[1], Афинеевский А.В.[2], Рублева Н.В.[1], Лебедева Е.О.[2], Захаров А.Г.[1]

[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

miv@isc-ras.ru

Карбонат кальция в форме ватерита представляет интерес с точки зрения создания систем адресной доставки лекарственных средств. Преимуществом ватерита является его пористая структура, обеспечивающая возможность адсорбции различных веществ и их высвобождения при перекристаллизации. Благодаря биодеградируемости, высокой биосовместимости высокопористые нано- и микросферы ватерита могут быть успешно использованы в качестве контейнеров с целью пролонгированного и контролируемого высвобождения лекарственных соединений. В этой связи

актуальными являются получение микросфер ватерита контролируемого размера, морфологии и внутренней структуры для дальнейшего биомедицинского применения. Контроль морфологии карбоната кальция может быть осуществлен с использованием водонерастворимых полимерных каркасов (скаффолдов), используемых в качестве шаблонов при кристаллизации $CaCO_3$. При этом пористая структура, а также поверхностные функциональные группы (например, карбоксильные или сульфатные) выступают в качестве центров кристаллизации.

В работе изучено влияние пористости пленок композитов поликапролактона с нанокристаллической целлюлозой на кристаллизацию карбоната кальция в определенной полиморфной модификации (кальцит, ватерит). Композиты получены с использованием диметилформамида, хлороформа и смеси растворителей диметилформамид-тетрагидрофуран. Используемый растворитель значительно влияет на морфологию полученных пленок. Содержание нанокристаллической целлюлозы в композите увеличивает его пористость. Полученные композиты охарактеризованы различными физико-химическими методами. Показано, что в зависимости от пористости пленок кристаллизация карбоната кальция происходит либо на поверхности, либо и в объеме пленки. На поверхности пленок карбонат кальция кристаллизуется в виде кальцита, тогда как в объеме пленок - преимущественно в виде ватерита.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-13-01240П. Данные получены с использованием оборудования центра коллективного пользования "Верхневолжский региональной центр физико-химических исследований".

ФЕРМЕНТАТИВНО СИНТЕЗИРОВАННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ РАДИОНУКЛИДОВ РУТЕНИЯ И ИТТРИЯ

Долгова В.К., Гопин А.В., Николаев А.Л., Орлова М.А., Северин А.В.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
varya.dolgova@mail.ru

Борьба с онкологическими заболеваниями является одной из важнейших задач современной медицины. В настоящее время набирает популярность одна из разновидностей интратуморальной терапии – радиоэмболизация. Метод заключается во введении специальным катетером твердых крупных частиц носителя, содержащих терапевтический радионуклид, в сосуд, питающий опухоль, что приводит к ее гибели в результате воздействия ионизирующего излучения, а также от недостатка питания. Данная работа посвящена разработке новых носителей радиофармпрепаратов. Целью являлось создание и характеризация свойств носителя на основе ферментативного гидроксиапатита для радионуклидов иттрия и рутения.

Для этого метода важно выбрать подходящий носитель и радионуклид. Важнейшими параметрами носителя являются размер, форма и сорбционные свойства. Сейчас в качестве носителя широко используются керамические и стеклянные микросферы. Одним из их недостатков является биологическая инертность, в результате чего их приходится удалять из организма. Альтернативой может служить биодеградируемый нерастворимый фосфат кальция, в частности, гидроксиапатит. В настоящее время существует множество методов его синтеза. Одним из наиболее перспективных выглядит, получивший развитие в последнее время, ферментативный способ. В его основе лежит следующий процесс: в результате гидролиза глицерофосфата кальция в присутствии щелочной фосфатазы в раствор начинают поступать фосфат-ионы, и происходит образование нерастворимого осадка гидроксиапатита. Таким образом, глицерофосфат является источником и фосфата, и кальция. Метод обеспечивает заданную локализацию фазообразования, определяемую локализацией фермента, позволяет управлять формой, размером, степенью кристалличности, составом и кинетикой образования гидроксиапатита. Так, с помощью этого метода можно синтезировать частицы, подходящие для метода радиоэмболизации.

Для потенциального применения препарата на основе ферментативного гидроксиапатита необходимо знать его сорбционное поведение по отношению к медицинским радионуклидам. В качестве таковых, благодаря своим ядерно-физическим свойствам были выбраны рутений-97 и иттрий-90. Исследовали параметры сорбции иттрия и рутения на ферментативном гидроксиапатите. Для иттрия характерна быстрая кинетика, выход на плато достигается за 15 минут. Максимальная сорбция составляет 500 мг/г. При этом десорбция практически не наблюдается. Для рутения выход на плато достигается за 60 минут, максимальная сорбция значительно меньше, чем для иттрия, и составляет 18 мг/г, при этом в некоторых случаях наблюдается значимая десорбция. Из-за этого возможны потери нуклида в организме. Таким образом, комбинация иттрия-90 с ферментативным гидроксиапатитом может рассматриваться как возможный препарат для радиоэмболизации. В то же время рутений, в силу особенностей химических свойств, требует перевода в другую форму. Например, в комплекс с лигандами, содержащими пиридиновый фрагмент, так как они обладают химиотерапевтическим эффектом.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИД-АНИОНОВ

Козлова Т.О.[1], Цзя Чжунъюй[2], Япрынцев А.Д.[1], Биричевская К.В.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, Шэньчжэнь, Китай*
taisia.shekunova@yandex.ru

Ортофосфаты редкоземельных элементов находят применение в качестве люминофоров, сенсоров, катализаторов, матриц для захоронения радиоактивных ядерных отходов, а также термостойких керамических материалов. Среди ортофосфатов РЗЭ особое положение занимают соединения церия, имеющего две устойчивые степени окисления. Помимо широко изученных ортофосфатов Ce(III) – монацита ($CePO_4$) и рабдофана ($CePO_4 \cdot xH_2O$) – известны и ортофосфаты Ce(IV). Последние представляют собой немногочисленный класс соединений, включающий в себя преимущественно гидроортофосфаты и двойные соли. Кроме того, на сегодняшний день известны единичные примеры смешанных солей ортофосфатов церия(IV), в первую очередь, ортофосфат-фторидов [1]. Ортофосфаты церия(IV) являются перспективными ионообменными материалами и сорбентами, и в т.ч. могут быть использованы для иммобилизации радиоактивных отходов. Одним из вариантов синтеза кристаллических ортофосфатов Ce(IV) является гидротермальная обработка аморфных церийфосфатных гелей. Процесс гелеобразования исходных ортофосфатов Ce(IV) инициируют водными растворами, состав и кислотность которых оказывают значительное влияние на состав и структуру формирующихся продуктов [2-3].

Целью данной работы стало исследование влияния фторид-анионов на кристаллизацию аморфных ортофосфатов церия(IV) в гидротермальных условиях. Для получения церийфосфатных гелей навеску (0.1 г) CeO_2 (~ 5 нм) растворяли при 100°C в 5 мл концентрированной 85% ортофосфорной кислоты в течение 1 ч. После охлаждения раствора к нему при интенсивном перемешивании добавляли 1 М раствор HF или смесь 1 М водных растворов фторида натрия и плавиковой кислоты в различном мольном соотношении (NaF:HF = 7:1 ÷1:1). Затем полученные гели подвергали гидротермальной обработке (180°C, 24 ч).

В случае использования 1 М раствора HF гелеобразования не наблюдали, и в дальнейшем этот продукт не анализировали. Согласно данным растровой электронной микроскопии все продукты гидротермальной обработки имеют различную микроструктуру, что, по всей видимости, соответствует различному фазовому составу. Это согласуется с данными рентгенофазового анализа. Установлено, что кристаллизация ортофосфатов церия в присутствии фторид-анионов происходит с образованием кристаллических фаз трехвалентного церия (в т.ч. $CePO_4$, CeF_3), а также фаз неустановленного состава. При этом увеличение доли HF в реакционной смеси приводит к возрастанию примеси CeF_3 в продуктах синтеза.

1. M. Leblanc, V. Maisonneuve, A. Tressaud. *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 2, 1191-1254.
2. T. Shekunova, A. Baranchikov, O. Ivanova, et. al. *J. Non-Cryst. Solids*, 2016, **447**, 183-189.
3. T. Shekunova, S. Istomin, A. Mironov, et al. *Eur. J. Inorg. Chem*., 2019, **27**, 3242-3248.

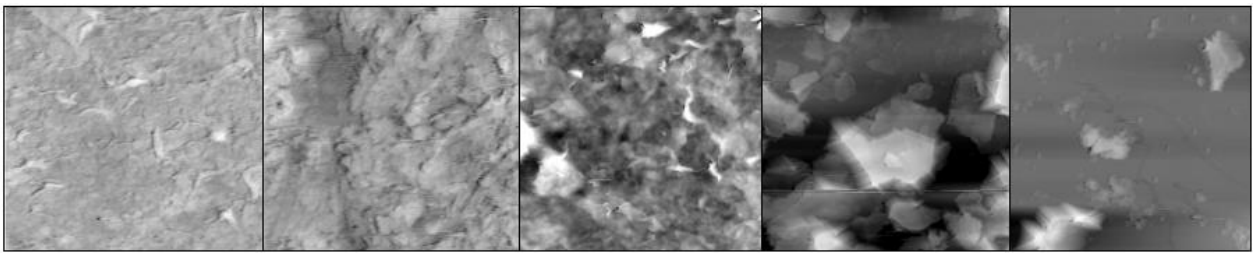
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРНЫХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Криничная Е.П.[1], Иванова О.П.[1], Голубь А.С.[2], Лененко Н.Д.[2], Журавлева Т.С.[1]
[1] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
elkrina@mail.ru

Нанокристаллические пленки дисульфида молибдена представляют интерес для использования их в качестве материала при создании устройств в области нано-, микро- и оптоэлектроники. В данной работе осуществлен синтез интеркалированных соединений MoS_2: $[Ni(OH)_x(H_2O)_y]_{0.5}MoS_2$, $[Co(OH)_x(H_2O)_y]_{0.5}MoS_2$, $[Zn(OH)_x(H_2O)_y]_{0.5}MoS_2$ и $Cd_{0.2}MoS_2$ с использованием метода монослоевых дисперсий [1,2]. Изучены морфология и структура поверхности (Рис. 1), особенности формирования и кристаллизации пленок (толщиной ~0.3÷0.34 мкм) из суспензии интеркалированных наночастиц MoS_2 на подложках из оптического кварца, исследованы их спектральные и фотоэлектрические свойства. В экспериментах по исследованию структурных свойств методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской дифракции установлено, что поверхности сплошных пленок неинтеркалированного и

интеркалированного дисульфида молибдена имеют нанокристаллическую структуру. В спектрах поглощения (в области от 500 до 850 нм) наблюдаются значительные различия для всех пленок интеркалированного MoS_2.

При измерении проводимостей пленок (темновая и фото-) обнаружено, что их значения увеличиваются почти на порядок для пленок $[Ni(OH)_x(H_2O)_y]_{0.5}MoS_2$ и $[Co(OH)_x(H_2O)_y]_{0.5}MoS_2$ по сравнению с пленками неинтеркалированного MoS_2.



а) *б)* *в)* *г)* *д)*

Рис. 1. АСМ-изображения (СММ–2000) поверхности нанокристаллических пленок: *а)* MoS_2, *б)* $[Ni(OH)_x(H_2O)_y]_{0.5}MoS_2$, *в)* $[Co(OH)_x(H_2O)_y]_{0.5}MoS_2$, *г)* $[Zn(OH)_x(H_2O)_y]_{0.5}MoS_2$ и *д)* $Cd_{0.2}MoS_2$. Материал подложки: оптический кварц. Область сканирования: 5x5 мкм.

Выводы: (1) разработана технология получения тонких пленок интеркалированного MoS_2; (2) изменение типа интеркалирующего соединения в составе пленок приводит к изменению их фотоэлектрических свойств, морфологии и структуры поверхности; (3) на основании результатов АСМ, дифрактометрии и спектроскопии предложен механизм формирования нанокристаллической структуры пленок интеркалированного MoS_2.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№01201253304).

1. A.S. Golub, N.D. Lenenko, V.I. Zaikovskii, Yu.N. Novikov. *Solid State Sciences*, 2012, V. 14, № 1, 54-61.
2. Е.П. Криничная, О.П.Иванова, Т.С. Журавлева, Н.Д.Лененко, А.С.Голубь, Ю.Н.Новиков. *Российские нанотехнологии*, 2010, Т.5, №3-4, 24-28.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИ-П-КСИЛИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Криничная Е.П.[1], Иванова О.П.[1], Завьялов С.А.[2], Журавлева Т.С.[1]
[1]*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
elkrina@mail.ru

В настоящее время исследования по модификации полимерных покрытий наноразмерными неорганическими наполнителями с целью улучшения физико-механических, электрических и оптических свойств представляют интерес для создания высокоэффективных устройств в разных областях: оптоэлектронике, фотонике и катализе. Существенное влияние на структуру поверхности, а также на свойства нанокомпозиционных пленок оказывают их состав микро- и наноструктура, которые зависят от условий синтеза. Цель работы - установление закономерностей формирования и эволюции поверхности наноструктурированных поли-пара-ксилиленовых (ППК) тонкопленочных покрытий (толщиной d≈1.0 мкм), содержащих полупроводниковые наночастицы сульфида кадмия CdS (C_{CdS}=5÷90 об. %). Одним из наиболее удобных способов получения нанокомпозитов является метод газофазной полимеризации на поверхности [1]. Сущность этого метода заключается в совместной конденсации паров мономера (*n*-ксилилена) и полупроводниковых частиц CdS в специальной вакуумной установке на охлаждаемые до температуры жидкого азота подложки с последующей полимеризацией при разогреве соконденсата до комнатной температуры. Для сравнительных исследований таким же способом были приготовлены чистые пленки ППК и CdS. Методом сканирующей атомно-силовой микроскопии (микроскоп СММ-2000, Россия) исследовали структуру поверхности полученных нанокомпозитов. На основании АСМ-данных выявлены изменения в морфологии и структуре поверхностного активного слоя синтезированных образцов нанокомпозитных пленок ППК–CdS. При повышении концентрации наночастиц наполнителя CdS происходит упорядочение поверхностной структуры с образованием периодического рельефа поверхности в виде наноглобул, полусферолитов, нанокластеров, трехмерных дендритных образований. С помощью программного обеспечения по обработке АСМ-сканов вычислены значения шероховатости, построены гистограммы распределения частиц по размерам, определены размерные характеристики и форма

элементов наноструктур, сформированных на поверхности пленок в зависимости от C_{CdS}. Следовательно, процентное содержание активных наночастиц, диспергированных в полимерной матрице, определяет структурные свойства поверхностного слоя тонких пленок, которые обусловлены механизмом полимеризации мономера *n*-ксилилена и предполагаемой частичной кристаллизацией полимерной матрицы в присутствии наночастиц CdS. Исследована возможность создания наноструктурированных композиционных материалов на основе поли-пара-ксилилена и наноразмерных частиц CdS с заданными свойствами методом поверхностной полимеризации из газовой фазы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№01201253304)

[1] Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун. *Российские нанотехнологии*, 2006, **1**, № 1–2, 58–70.

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ СУЛЬФИДА КАДМИЯ В ПЛЕНКАХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН JСУЛЬФИД КАДМИЯ

Иванова О.П.[1], Кривандин А.В.[1], Криничная Е.П.[1], Шаталова О.В.[1], Завьялов С.А.[2], Журавлева Т.С.[1]
[1]*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия*
[2] *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
olga@deom.chph.ras.ru

В современных исследованиях по созданию новых функциональных материалов с заданными свойствами значительный интерес проявляется к плёночным нанокомпозитам, в которых матрица содержит неорганические включения в виде полупроводниковых наночастиц. В качестве полимерной матрицы, стабилизирующей наночастицы, широко используется поли-*n*-ксилилен (ППК), а в качестве наполнителя –сульфид кадмия (CdS) , который обладает высокой чувствительностью к воздействию света видимого диапазона. Проведенные ранее исследования пленок нанокомпозитов ППК–CdS толщиной *d*≈ 0.2, 0.5 и 1 мкм, показали, что с увеличением содержания наполнителя при некотором значении концентрации *C* ù C_0 (величина C_0 зависит от толщины пленок) происходит немонотонное возрастание проводимости (темновой и фото) на несколько порядков, наблюдаются немонотонные сдвиги спектров оптического поглощения в длинноволновую область и изменения параметров шероховатости поверхности. В ИК-спектрах нанокомпозитов появляются дополнительные полосы из-за образования сложных соединений и изменения структуры замещенного бензольного кольца. Для выяснения причин, определяющих эти изменения, в настоящей работе методом рентгеновской дифракции проведены исследования структуры пленок ППК–CdS толщиной *d*≈ 0.2, ≈ 0.5, ≈ 1 и ≈ 1.5 мкм при содержании наполнителя С ≈5 -90 об.%. Также изучены структуры однокомпонентных пленок CdS и ППК разной толщины. Пленки ППК–CdS синтезированы методом осаждения из газовой фазы на полированные кремниевые или кварцевые подложки, охлаждаемые до температуры жидкого азота. Результаты проведенных исследований показали, что структура наночастиц CdS в пленках ППК–CdS может изменяться в зависимости от их толщины и содержания CdS. Для наночастиц CdS в пленках ППК–CdS (*d* ≈ 0.2 мкм) при концентрациях *C* ≈ 10.5 - 13.5 %, как и в пленке CdS такой же толщины, наблюдалась кристаллическая структура типа вюрцита со средним размером области когерентного рассеяния (ОКР) ≈ 30 нм, а при меньших концентрациях – рентгеноаморфная структура с размером наночастиц ≈1–3 нм.. Такую же рентгеноаморфную структуру имели наночастицы CdS в пленках ППК–CdS (*d* ≈ 0.5 и ≈ 1 мкм) при *C* ≈ 5 – 90 %, в пленках ППК–CdS (*d* ≈ 1.5 мкм) при *C* ≈ 5 – 80 %, а также в пленке CdS толщиной ≈ 1 мкм.. Для наночастиц CdS в пленке ППК–CdS (*d* ≈ 1.5 мкм) при *C* ≈ 90% и в пленке CdS (*d* ≈ 1.5 мкм), наблюдалась дефектная кристаллическая структура [1] со средним размером ОКР ≈ 9 нм, характерная для CdS в наносостоянии. Для матрицы ППК в пленках ППК–CdS обнаружена рентгеноаморфная структура.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№ 01201253304)

1. Н.С. Кожевникова, А.С. Ворох, А.А. Урицкая. *Успехи Химии*, 2015, **84**, 225-250.

ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ПЛЕНКАХ ППКJPbS С РОСТОМ КОНЦЕНТРАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ

Иванова О.П.[1], Кривандин А.В.[1], Криничная Е.П.[1], Завьялов С.А.[2], Журавлева Т.С.[1]
[1]*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия*
[2] *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
olga@deom.chph.ras.ru

Полимерные нанокомпозиты поли-*n*-ксилилен–сульфид свинца (ППК-PbS) получены методом твердофазного криохимического синтеза на подложках из оптического кварца и кремния. Содержание наполнителя изменяли в широком диапазоне 0–100 об.%, толщина пленок составила *d*≈0.5 мкм. При

исследованиях оптических спектров поглощения (200–850 нм), темновой (σ_d) и фотопроводимости (σ_{ph}) использовали пленки на подложках из кварца, а для исследований ИК-спектров (500–4000 $см^{-1}$), топографии поверхности (АСМ-метод) и структуры (метод рентгеновской дифракции в широких углах) - на подложках из кремния. Исследования спектров оптического поглощения ППК-PbS показали, что с ростом содержания наполнителя (*C)* наблюдается немонотонный сдвиг спектров в длинноволновую область с максимумом при концентрации $C \sim C_0 \approx 30$ об.% что, по-видимому, обусловлено размерными эффектами. Обнаружена немонотонная зависимость темновой σ_d *(C)* и фотопроводимости σ_{ph} *(C)* с максимумом при концентрации $C_{макс} \approx 30$ об. %. Установлено, что спектр фотопроводимости лежит в той же спектральной области, что и спектры поглощения. Методом ИК-спектроскопии выявлены изменения по сравнению с пленкой ППК. С ростом концентрации неорганической составляющей наблюдали низкочастотный сдвиг полосы внеплоскостных деформационных колебаний С–Н-связей ароматического кольца и изменения интенсивностей характеристических полос полимерной матрицы ППК. Также обнаружены дополнительные полосы в области 1000–1800 $см^{-1}$. Появление дополнительных полос в ИК-спектрах пленок ППК-PbS обусловлено образованием как сульфоксидных фаз с участием наночастиц PbS, так и групп С–О, С=О из-за окисления полимерных цепей матрицы ППК. Кроме того, в ИК-спектрах пленок ППК-PbS зарегистрированы полосы, связанные с изменениями структуры замещенного бензольного кольца в связи с потерей им симметрии. АСМ-исследования в режиме контактной моды позволили обнаружить глобулярную структуру в пленках с экстремальными значениями параметров шероховатости при концентрации $C \sim C_0 \approx 30$ об.%. Исследования структуры пленок ППК-PbS показали, что все они имеют рентгеноаморфную структуру. На дифрактограммах наблюдается интенсивный диффузный пик, соответствующий положению максимума рентгеноаморфного ППК. Для пленки ППК-PbS (12 об.%) наблюдается более узкий дифракционный максимум, который свидетельствует о присутствии низкоупорядоченной кристаллической β-формы ППК. В пленках не были выявлены пики, свидетельствующие о присутствии значительного количества рентгеноаморфного или кристаллического PbS.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№ 01201253304)

СОРБЦИЯ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОГО НА КОМПОЗИТАХ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА/ГАЛЛУАЗИТ

Алексеева О.В., Носков А.В., Привезенцева К.Д.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, Иваново, ova@isc-ras.ru

В последние годы наблюдается рост публикаций отечественных и зарубежных исследователей, посвященных созданию и изучению гибридных материалов на основе органо-неорганических систем различной природы для решения экологических задач. Особое внимание уделяется исследованию композитов на основе биоразлагаемых природных полимеров, модифицированных наночастицами слоистых минералов, которые сочетают свойства полимерной матрицы и наполнителя. К таким минералам относится галлуазит, состоящий из многослойных алюмосиликатных нанотрубок. Введение в полимерную матрицу наночастиц галлуазита позволит получать композиционные материалы различного назначения с улучшенным комплексом физико-механических и сорбционных свойств. Цель данной работы – получение пленочных композитов этилцеллюлоза (ЭЦ)/галлуазит и исследование их адсорбционных свойств по отношению к органическому красителю малахитовому зеленому (МЗ). Композиты ЭЦ/галлуазит были получены методом механического диспергирования частиц слоистого силиката в матрице этилцеллюлозы. Содержание неорганического наполнителя в композите варьировали от 0 до 6 мас. %. Электронно-микроскопические исследования поверхности материала продемонстрировали наличие вытянутых наночастиц галлуазита с продольным размером 180-250 нм (Рис.1)..

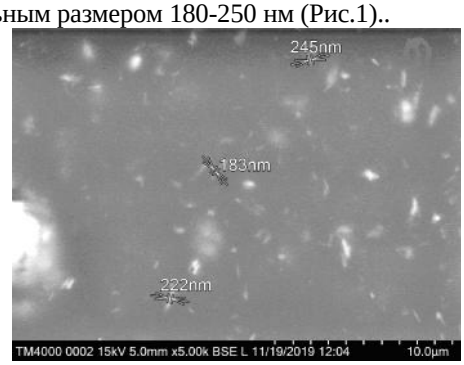


Рис. 1 Электронная микрофотография композита этилцеллюлоза/галлуазит

Установлено, что кинетика адсорбции малахитового зеленого на пленках ЭЦ и композитах описывается уравнением реакции псевдовторого порядка. Определены константы скорости процесса сорбции.

Выявлено, что равновесие процесса адсорбции малахитового зеленого на пленке ЭЦ и композите ЭЦ/(6 мас. % галлуазита) описывается изотермой Генри. Методом ИК-спектроскопии показано, что процесс сорбции малахитового зеленого на ЭЦ и композите ЭЦ/(6 мас. % галлуазита) осуществляется в результате взаимодействия электроноакцепторных центров МЗ с электронодонорными гидроксилсодержащими группами композита и полимера. Исследования физико-механических свойств полученных полимер-силикатных пленочных материалов показали, что введение галлузита в полимерную матрицу этилцеллюлозы приводит к увеличению прочности на растяжение и относительного удлинения.

ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКАЯ ЭПОКСИДНАЯ МАТРИЦА В РАЗРАБОТКЕ ЗАЩИТНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Кондратенко Ю.А.[1], Голубева Н.К.[1,2], Кочина Т.А.[1]
[1] *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
kondratencko.iulia@yandex.ru

Нанесение полимерных покрытий является наиболее распространенным методом защиты стальных конструкций от коррозии. Эпоксидные смолы широко используются в качестве полимерной матрицы в составах защитных полимерных покрытий. Однако часто при отверждении эпоксидных смол по всему объему покрытия образуются различные дефекты, и, как следствие, существенно снижается их коррозионная устойчивость. Введение в состав эпоксидной матрицы различных добавок является одним из наиболее перспективных и эффективных подходов к повышению ее защитных характеристик. Другим подходом к улучшению физико-механических свойств эпоксидных покрытий является модификация их состава различными полимерами (например, реакционноспособными жидкими каучуками, полисилоксанами, силсесквиоксанами и др.). Среди многообразия эпоксидных смол, используемых в качестве связующих в лакокрасочных покрытиях, особо следует выделить циклоалифатические эпоксидные смолы. Циклоалифатические эпоксидные смолы обладают более высокой атмосферостойкостью по сравнению со стандартными эпоксидами на основе диглицидилового эфира бисфенола А [1]. Цель настоящего исследования заключалась в разработке новых экологически безопасных антикоррозионных покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы. В связи с этим впервые было изучено влияние добавок - нетоксичных и доступных наполнителей и органического модификатора – высокоэластичного эпоксидного каучука на физико-механические свойства и коррозионную устойчивость покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы. Было обнаружено, что физико-механические свойства, такие как твердость, краевой угол смачивания, адгезия и прочность при ударе слабо зависят от состава покрытия. Однако введение в состав эпоксикаучука существенно улучшает прочность покрытия при изгибе. Исследование термической устойчивости показали, что введение наполнителей и эпоксикаучука приводит к возрастаю температуры термической деструкции, которая варьируется в интервале 175-194 °С (начальная $T_{д.}$), 215-221 °С ($T_{1\%}$) и 236-253 °С ($T_{5\%}$) при переходе от состава без наполнителей к составу с наполнителями и эпоксикаучуком. Покрытие на основе циклоалифатической смолы, модифицированной эпоксикаучуком с наполнителями (слюда-мусковит, диоксид титана), показало высокую устойчивость к атмосферной коррозии в условиях влажного тропического климата. Натурные испытания покрытий были выполнены в Совместном Российско-Вьетнамском Тропическом научно-исследовательском и технологическом центре (Тропический центр) в рамках проекта Эколан Т-1.14-2020.

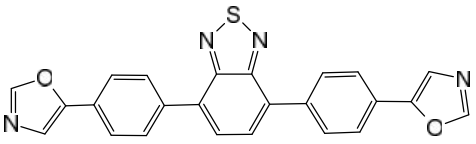
1. A. Suliga, I. Hamerton, A. Viquerat. *Composites Part B: Engineering*, 2018, **138**, 66-76.

КРИСТАЛЛЫ НОВОГО ЛИНЕЙНОГО ФЕНИЛ-ОКСАЗОЛ-БЕНЗОТИАДИАЗОЛЬНОГО ЛЮМИНОФОРА: РОСТ, СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

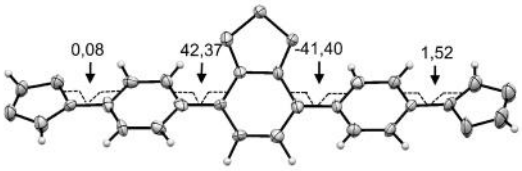
Сорокин Т.А.[1], Постников В.А.[1], Сорокина Н.И.[1], Кулишов А.А.[1], Лясникова М.С.[1], Фрейдзон А.Я.[1], Степко А.С.[1], Борщев О. В.[2], СкоротецкийМ.С.[2], Сурин Н.М.[2], Свидченко Е. А.[2], Пономаренко С.А.[2]
[1]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия*
tim29@inbox.ru

Интерес к линейным сопряженным олигомерам в настоящее время продиктован востребованностью их в задачах органической оптоэлектроники в связи с возможностью полученияна их основе кристаллических материалов с высокой степенью структурного упорядочения.Структурное совершенство

кристалловсопряженных олигомеров позволяет тщательно исследовать строение молекулы и характер её взаимодействия с ближайшим окружением методами рентгеновской дифракции.
Настоящая работа посвящена исследованию роста, структуры и абсорбционно-люминесцентных свойств кристаллов нового линейного оксазол-фениленового олигомера с центральным бензотиадизольным фрагментом - 4,7-бис(4-(1,3-оксазол-5-ил)фенил)-2,1,3-бензотиадизол(**BTD(PO)$_2$**).



(а)



(б)

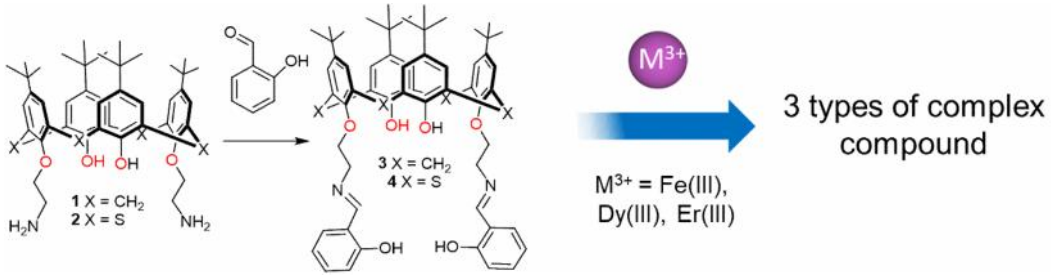
Рис. 1. Структурная химическая формула (а) и конформация молекулы**BTD(PO)$_2$** в кристалле при 293 Кс указанием торсионных углов между сопряженными группами(б).

Монокристаллические образцы **BTD(PO)$_2$** игольчатой формыдлинною до 10ммвпервые выращены в условиях парового физического транспорта.Полные наборы рентгенодифракционных данных от монокристаллов **BTD(PO)$_2$**были получены при 293 K и 95K на дифрактометре CCD Xcalibur EOS S2 (RigakuOxfordDiffraction). Установлено, что кристаллы имеют моноклинную структуру с пр. гр$P2_1/n$. Выявлено наличие внутри- и межмолекулярной водородных связей. Методом ДСК определены параметры плавления и выявлено наличие жидко-кристаллическоймезофазы, что подтверждено исследованиями insitu термической поляризационной микроскопии. Экспериментально и теоретически исследованы спектры поглощения и фотолюминесценции растворов и кристаллических пленок.
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН с использованием научного оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также ЦКП «Центр исследования полимеров» ИСПМ РАН.

NEW FE (III) AND LN (III) COMPLEXES BASED ON (TIA)CALIX[4]ARENE FUNCTIONALIZED BY IMINE FRAGMENTS

Kniazeva M.V., [1,2] Agarkov A.S., [1,2] Ovsyannikov A.S, [1,2] Islamov D.R., [1]
Gubaidullin A.T, [1] Solovieva S.E., [1,2] Antipin I.S. [1,2]
[1] *Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*
[2]*Kazan Federal University, Kazan, Russia*
evgersol@yandex.ru

The development of approaches for molecular design of crystalline supramolecular structures still attract a growing interest in nowadays because of protentional functions that they may exhibit. Some of them, especially those displaying the magnetic properties such as single molecular magnetism or spin-crossover, can be applied in the creation of memory storage devices or quantum computing [1-2]. Due to the practically unlimited possibilities of functionalization and ability to be fixed in one of four stereoisomer forms (*cone, partial cone, 1.2-alternate and 1.3-alternate*) (thia)calix[4]arenes, represent the macrocyclic compounds which are especially suitable to be used for construction of supramolecular architectures in the crystalline phase with the controlled structures and magnetic properties [3-4]. In this work, the synthesis of imine derivatives of (thia)calix[4]arenes of the salen type was performed (Scheme 1) and the binding of the obtained ligands with Fe (III) and Ln (III) (Ln = Er, Dy) cations led to the formation of new complexes in the crystalline phase and in solution. The interplay between the structure of obtained complexes, the nature of used ligand/metal ion and their magnetic properties will be discussed.



Scheme 1.

Acknowledgements. *This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (project No 19-03-00519).*

1. S. M. Aldoshin, I. S. Antipin, V. I. Ovcharenko, S. E. Solov´eva, A. S. Bogomyakov, D. V. Korchagin, G. V. Shilov, E. A. Yur´eva, F. B. Mushenok, K. V. Bozhenko, A. N. Utenyshev, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2013, **62**, 536 -542.
2. O. G.Shakirova, L. G. Lavrenova, V. A. Daletsky, E. A. Shusharina, T. P. Griaznova, S. A. Katsyuba, V. V. Syakaev, V. V. Skripacheva, A. R. Mustafina, S. E. Solovieva *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 4059–4064.
3. S. M. Taylor, G. Karotsis, R. D. McIntosh, S. Kennedy, S. J. Teat, C. M. Beavers, *Chem. Eur. J*, 2011**,** **17**, 7521–7530.
4. P. Hahn, S. Ullmann, J. Klose, Y. Peng, A. K. Powell, B. Kersting *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 10901-10908.

СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ¥-WO_3 И *o*-WO_3ёH_2O ПУТЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ РАСТВОРОВ ПЕРОКСОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Бушкова Т. М., Баранчиков А. Е.
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
Россия 119991, Москва, Ленинский пр-кт, д. 31
a.baranchikov@yandex.ru

Благодаря своим уникальным электрофизическим свойствам триоксид вольфрама является основой для создания широкого круга функциональных материалов, включая фотокатализаторы для очистки воды и воздуха от токсичных веществ, компоненты фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии, высокочувствительные газовые сенсоры. Вольфрам может обратимо изменять свою степень окисления ($W^{+6}\leftrightarrow W^{+5}$), что приводит к значительным изменениям оптических свойств WO_3 и обусловливает возможность использования данного соединения для создания широкого круга фотохромных устройств (в частности, «умных окон»). С точки зрения практического применения в биомедицинских приложениях важной характеристикой материалов на основе WO_3 является их выраженная селективная фотоцитотоксичность по отношению к нормальным и малигнизованным клеткам. Триоксиду вольфрама также свойствен богатый полиморфизм, что открывает дополнительные возможности конструирования функциональных материалов на основе данного соединения, например, газовых сенсоров с гетеропереходом. Целью настоящей работы является анализ влияния температуры гидротермальной обработки в диапазоне 70–250ºС суспензий пероксовольфрамовой кислоты на фазовый состав получаемого при этом триоксида вольфрама. Высокодисперсный WO_3 был синтезирован в несколько этапов. Пероксовольфрамовую кислоту, использованную в качестве исходного вещества, получили путем растворения металлического вольфрама в 37% перекиси водорода. Для синтеза оксида вольфрама навеску высушенной пероксовольфрамовой кислоты смешивали с дистиллированной водой и повергли гидротермальной обработке при температурах 70–250°С в течение 24 ч. Полученный осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 60°С в течение 12 ч. Показано, что продуктами гидротермальной обработки суспензий пероксовольфрамовой кислоты при температурах до 100°С является однофазный $WO_3{\cdot}H_2O$ с орторомбической структурой, при температуре 250°С – однофазный γ-WO_3 с моноклинной структурой. В промежуточном диапазоне температур (120–180°С) формируется смесь γ-WO_3 и *o*-WO_3 0,33H_2O. Таким образом, в данной работе представлена простая методика получения различных модификаций триоксида вольфрама из прекурсора, в состав котрого входит только вольфрам, кислород и водород.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИОНХ РАН с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗИНА НА ПРОЯВЛЕНИЕ МЕЗОМОРФИЗМА

Акопова О.Б.,Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В.
НИИ наноматериалов, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», Иваново, Россия,
ob_akopova@mail.ru

Звездообразные соединения на основе триазина находят применение при разработке электронно-транспортных/дырочно-блокирующих материалов, служат светоизлучателями в электролюминесцентных диодах, могут быть использованы в сенсорных устройствах и др. [1-4]. Но количественная база этих соединений пока еще недостаточно обширна для выявления закономерностей по влиянию их молекулярного строения на проявление колончатого (*Col*) мезоморфизма и люминесцентные свойства. Первые результаты по прогнозу мезоморфизма*Col*-типа у ряда производных триазина с различными

группировками по периферии и включением в структуру азогруппы и фрагментов оксадиазола представлены в [5].

У большинства этих соединений по данным прогноза не было выявлено способности к проявлению *Col*-мезоморфизма, что подтверждено нами экспериментально путем синтеза их отдельных представителей.

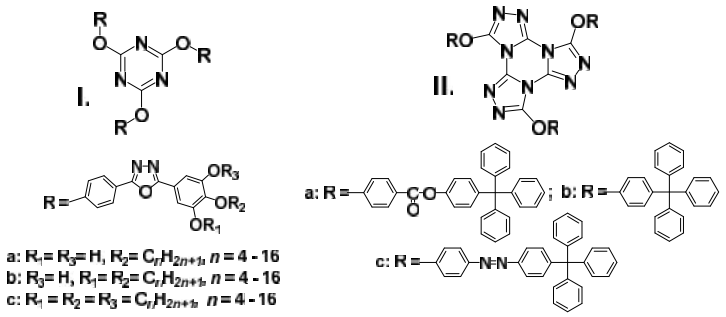


Рис. 1. Производные триазина с фрагментами оксадиазола –**I** и тристриазолотриазина–**II**

С целью дальнейшего изучения влияния модификации подобных структур на проявление *Col*-мезоморфизма и поиска среди них соединений, перспективных для применения, изучена новая серия производных триазина(рис. 1). Поскольку было показано[5],что звездообразные производные триазина, имеющие в своих ветвях удаленные от центра азо- и оксадиазольную группы, не способны к проявлению мезоморфизма, были проанализированы новые производные, у которых синтон оксадиазола расположен ближе к жесткому центру (соединения **I**).На примере соединений **II** изучено влияние объемных заместителей, длины и природы спейсеров, соединяющих центр с периферией, на появление *Col*-мезоморфизма.

Работа выполнена в рамках госзаданияМинобрнауки РФ (№ FZZM-2020-0006) и поддержана грантом № 02-21-Г Ивановского государственного университета.

1. Shen Y., Dierking I. *Appl. Sci.*,2019, **9**, 2512 (47 p.).
2. Olate F. A., Ulloa J. A., Vergara J. M., Sánchez S. A., Barberá J., Parra M. L. *Liq.Cryst.*,2016,**43**, 811–827.
3. Glang S., Borchmann D., Rieth T., Detert H. *Advanc. Sci. Technology*, 2013, **77**, 118–123.
4. Zaytseva E. V., Gatilov Y. V., Mazhukina D. G. *F. Intern. J. Org. Chem., Arkivoc*2018, part V, 0-0, 16 p.
5. Hundemer F., Crovini E., Wada Y., Kaji H., Braese S., Zysman-Colman E. *Mater. Adv.*, 2020,**1**,2862– 2871.
6. Акопова О.Б. и др. Гл. в Монографии: Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения / Под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Клюева. Иваново: Иван.гос. ун-т, 2019, 112-151.
7. АкоповаО.Б., АкоповО.Б.. Программа *«CMPChemCard»* № 2012610165, 10.01.2012.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА - ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

Солонина И.А.[1], Киселев М.Р.[2], Родникова М.Н.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*
rodnikova@igic.ras.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована тройная система вода-этиленгликоль-диметилсульфоксид (H_2O-ЭГ-ДМСО) в интервале температур 298К-188К. В системе H_2O-ЭГ-ДМСО в диапазоне составов от 10 до ~ 50 мол.% ДМСО при охлаждении до 188К тепловые эффекты на термограммах не наблюдались, что свидетельствует о широкой области переохлажденных растворов. Выдерживание в течение 60 минут не приводило к образованию кристаллической фазы. Из-за сильного переохлаждения образцов, экспериментально не удалось получить полную фазовую диаграмму системы H_2O-ЭГ-ДМСО, поэтому была построена модель фазовой диаграммы состояния системы H_2O-ЭГ-ДМСО, на основе диаграмм двойных систем (рис. 1).

Изученную трехкомпонентную систему H_2O-ЭГ-ДМСО можно отнести к системам с широким диапазоном существования растворов при низких температурах, что может быть использовано в криобиологии.

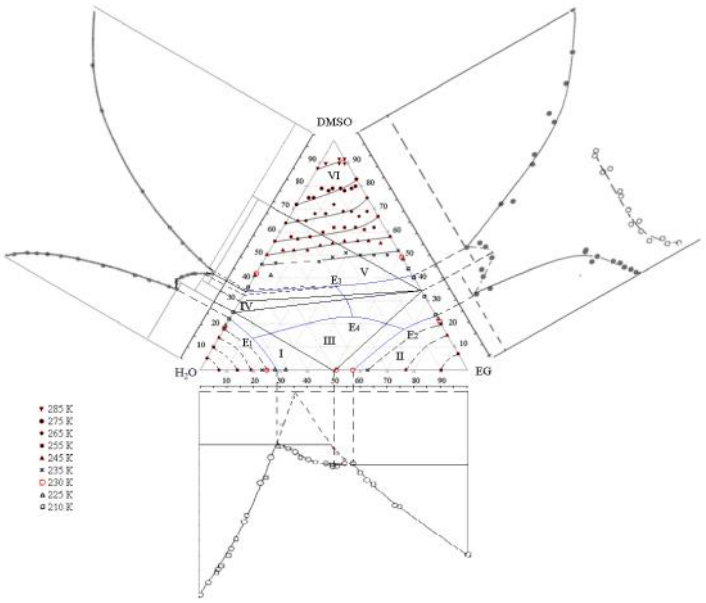


Рисунок 1. Модель фазовой диаграммы системы H_2O-ЭГ-ДМСО с разверткой диаграмм двойных систем H_2O-ЭГ, H_2O-ДМСО и ЭГ-ДМСО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта №19-03-00215.

МОКСИФЛОКСАЦИН: РАСТВОРИМОСТЬ И ЛИПОФИЛЬНО-ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Блохина С.В., Шарапова А.В., Ольхович М.В., Перлович Г.Л.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

Моксифлоксацин (МФ) − противомикробное лекарственное средство из группы фторхинолонов IV поколения успешно используется для лечения ряда бактериальных инфекций (Рисунок). Однако, аналитический обзор современной научной литературы показал, что информация об исследованиях физико-химических свойств моксифлоксацина как индивидуального соединения (не в солевой форме) крайне ограничена.

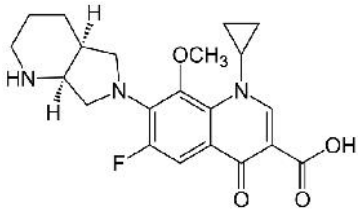


Рисунок . Молекулярная структура МФ.

Поэтому цель настоящего исследования заключалась в определении таких фармацевтически значимых характеристик МФ как растворимость и липофильность в модельных биологических системах. Исследование этих фундаментальных характеристик направлено на оптимизацию поиска новых лекарственных соединений группы фторхинолонов с улучшенными свойствами и разработку новых высокоэффективных лекарственных форм. Температурные зависимости растворимости в водных и органических растворителях, а также коэффициентов распределения в двухфазных системах органический растворитель/вода определялись классическим методом изотермического насыщения. Установлено, что равновесная растворимость МФ (x, мол. доли) варьировалась в следующем порядке: этанол ($1.08\cdot10^{-2}$) > 1-октанол ($1.18\cdot10^{-3}$) > буфер pH 2.0 ($1.37\cdot10^{-3}$) > буфер pH 7.4 ($6.45\cdot10^{-4}$) > гексан ($1.13\cdot10^{-5}$). Полученный результат хорошо коррелирует с относительной полярностью выбранных растворителей. Наличие в структуре молекулы МФ полярных группы основного и кислотного характера, способных к сильным межмолекулярных взаимодействиям в кристаллической решетке, а также образованию водородных связей с растворителем, объясняет хорошую растворимость исследуемого лекарства в спиртах. Низкие значения растворимости в гексане обусловлены его инертной природой. Показано, что значения растворимости МФ в буферных растворах

выше в кислой среде и имеют тенденцию к снижению при увеличении pH раствора, что объясняется протолитическими свойствами исследуемого соединения.Экспериментальные значения коэффициентов распределения при 298.15 K равны 0.30 и -2.46 в системах октанол/вода и гексан/вода, соответственно. Сделан вывод, что моксифлоксацин характеризуется слабой липофильностью, но попадает в наиболее благоприятный интервал значений коэффициентов распределения для лекарственных соединений с высокой абсорбцией и мембранной проницаемостью. На основе температурных зависимостей растворимости и коэффициентов распределения рассчитаны термодинамические функции процессов растворения и переноса. Выявлены движущие силы изученных процессов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СУБЛИМАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Манин А.Н.[1], Дрозд К.В.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
anm@isc-ras.ru

Кристаллизация из раствора является доминирующим методом, используемым для получения новых многокомпонентных кристаллов. Однако возникают все новые методы получения, которые постепенно вытесняют кристаллизацию из раствора с первых позиций. Эти методы включают перекристаллизацию из расплава, вакуумную сублимацию и сублимацию на воздухе, кристаллизацию в каплях микроэмульсии, и так далее. [1] Механохимические методы (как тонкий перемол, так и с добавлением растворителя) также используются для получения новых форм, хотя продукты этих методов обычно являются поликристаллическими. Выращивание монокристаллов сокристаллических форм методом сублимации все еще сравнительно не изучено, хотя почти две трети всех чистых органических соединений сублимируются. Этот метод имеет несколько преимуществ: он значительно упрощает отделение примесей, легко настраивается, быстр и позволяет получать монокристаллы дифракционного качества. Кроме этого, сублимация не предусматривает использование растворителя, что позволяет молекулам коформеров непосредственно взаимодействовать друг с другом. Получение сокристаллов путем совместной сублимации двух или более разных молекул изначально считалось сложной задачей из-за возможности того, что отдельные компоненты могут оказывать очень разное давление пара и, следовательно, будут иметь очень разные температуры сублимации. Однако с помощью хорошо спроектированного устройства это препятствие можно легко преодолеть. На примере модельных соединений – сокристаллов карбамазепина – был проведен поиск условий получения монокристаллов методом косублимации (сублимация физической смеси двухкомпонентной системы) и ресублимации (сублимация предварительно приготовленного механохимическим методом сокристалла). Полученные методом сублимации кристаллы были исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрией, термомикроскопией и рентгенофазового анализа. Определены условия получения методом сублимации сокристаллов карбамазепина с пара-производнысми бензамида и бензойной кислоты. Обнаружено, что при ресублимации сокристалла карбамазепина с 4-гидроксибензамидом при температурах близких к температуре плавления сокристалла образуются кристаллы новой полиморфной формы карбамазепина.

Работа выполнена при поддержке РНФ №19-13-00017.

1. T. Carstens. D.A. Haynes, V.J. Smith. *Cryst. Growth Des.*, 2020, **20**, 1139-1149

ПРЕВРАЩЕНИЕ КАЛЬЦИТА ВО ФЛЮОРИТ ПОСРЕДСТВОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ РАСТВОРА ФТОРИСТОГО КАЛИЯ

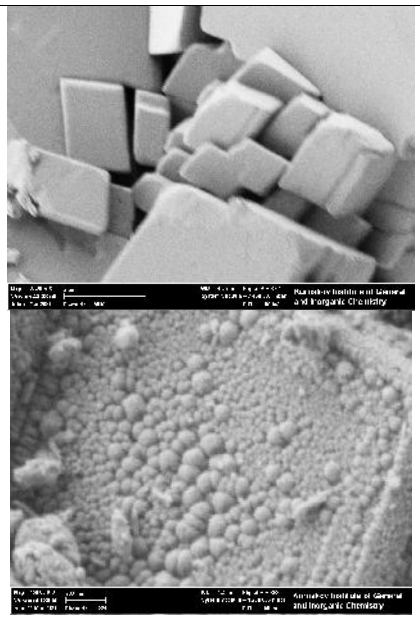
Федоров П.П., Лугинина А.А., Александров А.А., Чернова Е.В.
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия
ppfedorov@yandex.ru

Исследована реакция превращения микрокристаллического порошка карбоната кальция во флюорит путем воздействия раствора фторида калия.

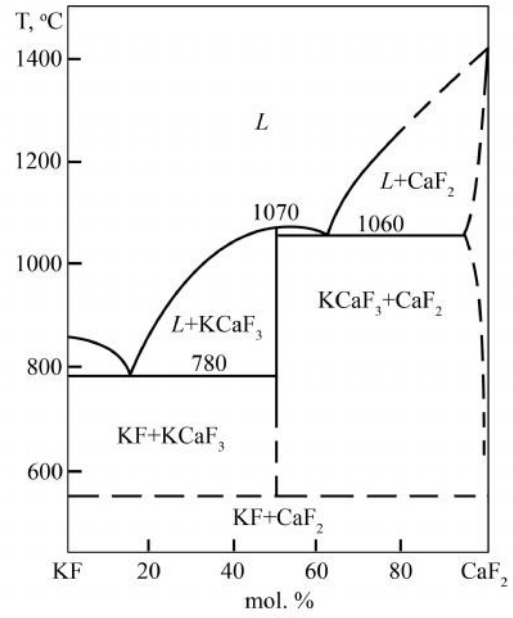
$$CaCO_3 + 2KF \rightarrow CaF_2\downarrow + CO_2 \qquad (1)$$

Реакция происходит при комнатной температуре с образованием белого сыпучего порошка. Микрокристаллы $CaCO_3$ ромбоэдрического габитуса замещаются ансамблями наночастиц CaF_2 размером 30-80 нм, частично заполняющими объем исходных микрокристаллов. Отношение объемов конечного и исходного твердых веществ $V_{мол.}(CaF_2)/V_{мол.}(CaCO_3)$ = 40.76/61.27 = 0.665, т.е. ромбоэдрические реликтовые микрочастицы имеют пористый характер – степень заполнения объема в них всего 2/3. Образующиеся наночастицы CaF_2 слабо взаимодействуют друг с другом, что проявляется в малых величинах микродеформаций. Образующийся фторид кальция содержит 2 мол % KF. Известное

соединение $KCaF_3$ в результате этой реакции не образуется, оно является высокотемпературной фазой, устойчивой выше 500 °C.



Микрофотографии: исходного карбоната кальция и продукта реакции



Предлагаемая схема фазовых равновесий в системе $KF-CaF_2$.

ЛИОФИЛИЗАЦИЯ, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ ФОРМ СОКРИСТАЛЛОВ

Дрозд К.В., Манин А.Н.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
ksdrozd@yandex.ru

Полиморфизм определяется, как способность вещества существовать в различных кристаллических структурах [1]. Несмотря на то, что химический состав полиморфов остается неизменным, различия в упаковке молекул зачастую приводит к изменению физико-химических свойств, включая растворимость, скорость растворения, температура плавления, физическая или химическая стабильность. Хотя полиморфизм вызывает постоянный интерес ученых во всем мире, это явление до сих пор остается в значительной степени непредсказуемым, в особенности для многокомпонентных кристаллов (сокристаллов). На сегодняшний день экспериментальный скрининг новых полиморфов как индивидуальных соединений, так и многокомпонентных кристаллов до сих пор считается основным способом их идентификации, несмотря на значительный прогресс в области теоретических исследований. Как показывает опыт, для получения некоторых полиморфов свойства используемого растворителя могут играть ключевую роль, в то время как для других – использование определенной методики получения, способствующей зародышеобразованию альтернативной полиморфной модификации. Данная работа направлена на апробацию лиофилизации для получения нового полиморфа сокристалла 4-гидроксибензамида с малеиновой кислотой (1:1). Новая полиморфная модификация известного сокристалла была получена в результате медленной кристаллизации из органического растворителя. Лиофилизация представляет собой мягкий способ сушки веществ, при котором высушиваемый образец предварительно замораживается, а потом помещается в вакуумную камеру, где и происходит возгонка растворителя. Исходя из того, что растворимость 4-гидроксибензамида, в отличие от малеиновой кислоты, в воде низкая, нами были отобраны в зависимости от температуры замерзания два органических растворителя (1,4-диоксан и трет-бутиловый спирт) для приготовления водно-органической смеси различного состава. Содержание 1,4-диоксана или трет-бутилового спирта в водно-органической смеси варьировалось от 100% до минимального содержания, которого было бы достаточно для растворения сокристалла. Все полученные образцы в результате лиофилизации были проанализированы при помощи порошкового дифрактометра. В результате проделанных экспериментов нам удалось подобрать оптимальные условия проведения эксперимента по лиофилизации, обеспечивающие получение образца, соответствующего новому полиморфу сокристалла 4-гидроксибензамида с малеиновой кислотой.

Работа выполнена при поддержке РНФ №19-13-00017.

1. J. Bernstein, Polymorphism in Molecular Crystals 2e, Oxford University Press 2020.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ИОНОГЕЛЕЙ ИЖ/ГАЛЛУАЗИТ/МКЦ

Алексеева О.В., Шибаева В.Д., Носков А.В., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, Иваново, ova@isc-ras.ru

В последние десятилетия значительное внимание исследователей уделяется разработке методов синтеза и изучению свойств ионогелей – гибридных материалов на основе ионных жидкостей (ИЖ), которые представляют собой соли, состоящие из крупного органического катиона и органического или неорганического аниона и плавящиеся при температуре <100°C. Композиты, содержащие ИЖ и глинистые минералы, химически инертны, имеют низкое давление паров и высокую электропроводность, свойственную ионным жидкостям, и, в то же время, обладают более низкой текучестью по сравнению с исходной ИЖ. В настоящей работе получены и исследовано термическое поведение трехкомпонентных ионогелей, содержащих ионную жидкость ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImAc), глинистый минерал галлуазит (Hal) и микрокристаллическую целлюлозу (МСС). Для приготовления композитов смешивали ИЖ, порошок галлуазита и целлюлозу в требуемых пропорциях в вибрационном шейкере, обрабатывали ультразвуком в течение 2 часов и сушили в вакууме 24 часа при температуре 85°C. Были изучены кристаллическая структура и морфология поверхности полученных ионогелей. Термическое поведение было исследовано методом термогравиметрии (ТГ) с использованием микротермовесов TG 209 F1 (Netzsch, Germany) в атмосфере аргона.

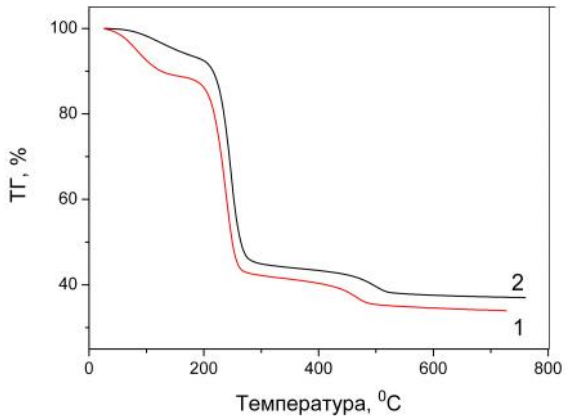


Рисунок. Кривые терморазложения ионогелей: BMImAc/Hal (*1*); BMImAc/Hal/(2% МСС) (*2*)

Как видно из рисунка, нагревание образцов исследованных ионогелей вызывает их терморазложение, которое протекает в три стадии. Установлено, что введение полимера в ионогель приводит к увеличению характеристических температур для любой из стадий терморазложения. Это свидетельствует о повышении термоустойчивости материала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-29-12012).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ГАЛЛУАЗИТ/МАГНЕТИТ

Алексеева О.В.[1], Шипко М.Н.[2], Смирнова Д.Н.[1], Носков А.В.[1],
Агафонов А.В.[1], Степович М.А. [3]
[1] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия ova@isc-ras.ru*
[2] *Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, г. Иваново, Россия*
[3] *Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, г. Калуга, Россия*

Интерес к изучению особенностей модификации поверхности нанотрубок галлуазита наночастицами металлов, полупроводников и диэлектриков связан с реализацией эффектов, используемых в различных отраслях промышленности, биотехнологии, медицине. В настоящей работе проведена модификация

галлуазита наночастицами магнетита и проведено исследование исходных и полученных материалов. В качестве объектов исследования были использованы порошки галлуазита (Sigma-Aldrich, США), магнетита и композиционный материал галлуазит/магнетит, полученный методом химического соосаждения солей железа на поверхности и в порах галлуазита.

Для характеризации поверхности и исследования физико-химических свойств полученного композита и его составляющих (галлуазита и магнетита) были использованы динамическое светорассеяние, электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, рентгеноструктурный анализ, мёссбауэровская и ИК спектроскопия, магнитные измерения. Данные энергодисперсионного анализа и рентгеновские дифрактограммы свидетельствуют о модификации галлуазита наночастицами магнетита, которая приводит к изменению дзэта-потенциала поверхности. При анализе ИК спектров исследованных материалов выявлено, что при формировании композита наблюдаются сдвиги характеристических полос галлуазита и магнетита.

Показано, что образцы композита галлуазит/магнетит характеризуются более высокими значениями поля эффективной анизотропии и коэрцитивной силы по сравнению с выявленными для магнетита.

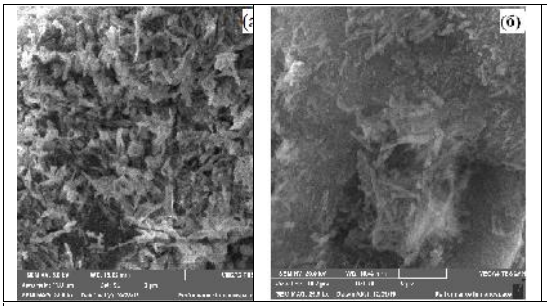


Рис. 1. Электронные микрофотографии галлуазита (а), композита галлуазит/магнетит (б)

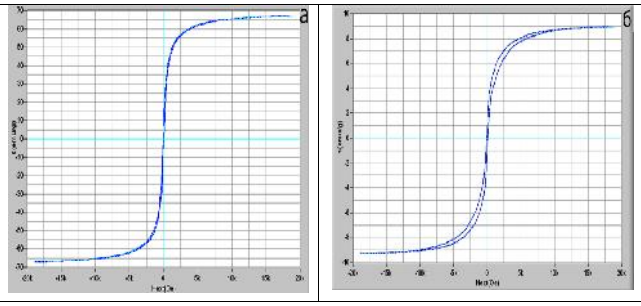


Рис.2. Зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля для порошков магнетита (а) и галлуазит/магнетита (б).

Исследования проведены на оборудовании центра коллективного пользования «Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований» при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗАВУКОНАЗОЛА: РАВНОВЕСНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ СРЕДАХ.

Ольхович М.В., Шарапова А.В, Блохина С.В., Перлович Г.Л.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
omv@isc-ras.ru

Изавуконазол (ИВЗ) − новый гибрид тиазола и триазола второго поколения с широким спектром противогрибковой активности и благоприятным фармакокинетико - фармакодинамическим профилем, единственный новый зарегистрированный антимикотик для системного применения за последние почти 10 лет. Данных о физико-химических свойствах этого нового перспективного антимикотического препарата практически нет. Поэтому целью нашей работы является изучение фундаментальных фармакологически важных процессов: растворимости и распределения изавуконазола в модельных биологических системах.

Получены термофизические параметры противогрибкового препарата изавуконазол: энтальпия и температура плавления составили 29.9 кДж моль$^{-1}$ и 302.7 K, соответственно. Методом изотермического насыщения изучена растворимость ИВЗ в семи фармацевтически значимых растворителях в интервале температур 293.15 – 313.15 K. Показано, что растворимость лекарственного средства в водных растворах и органических растворителях растет с повышением температуры. Установлено, что растворимость лекарства в изученных растворителях в зависимости от их химической природы увеличивается в следующем порядке: буфер pH 7.4, буфер pH 2.0, буфер pH 1.2, гексан, 1-октанол, 1-пропанол, этанол. Значения растворимости ИВЗ изменяются от $6.7\cdot10^{-6}$ моль·л$^{-1}$ в буфере pH 7.4 до 0.3 моль·л$^{-1}$ в этаноле. С использованием констант диссоциации по уравнению Хендерсона-Хассельбаха было определено содержание молекулярных и ионизированных форм молекул изавуконазола при различных pH буферных растворов. Установлено, что изменение pH буфера оказывает влияние на растворимость лекарства, что связано с его протолитическими свойствами. Растворимость незаряженных форм молекулы ИВЗ в

буфере pH 7.4 в пять раз ниже, чем растворимость ионизированных форм в буфере pH 1.2. Полученные экспериментальные данные были успешно аппроксимированы модифицированным уравнением Апельблата и моделью Вант-Гоффа. На основе экспериментальных данных по растворимости и термофизических характеристик вещества были рассчитаны коэффициенты активности при бесконечном разбавлении ИВЗ в каждом растворителе. Во всех исследованных системах растворенное вещество-растворитель наблюдается положительное отклонение от идеальности ($\gamma^{\infty}>1$). По температурной зависимости значений коэффициента активности определены избыточные парциальные термодинамические функции изавуконазола. Установлено, что во всех водных растворах энтропийная составляющая энергии Гиббса превышает энтальпийную , а в случае органических растворителей основной вклад в отклонение от идеальности вносит энтальпийный терм энергии Гиббса. Получены температурные зависимости коэффициентов распределения соединения в двухфазной системе 1-октанол/буфер 7.4 и рассчитаны термодинамические функции процесса переноса. Определено, что распределение ИВЗ из буферного раствора в органическую среду является самопроизвольным и энтропийно-контролируемым.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 19-13-00017

МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ С ДОБАВКОЙ ГРАФЕНА

Королев В.В.[1], Рамазанова А.Г.[1], Ефимова К.В.[3], Шушунин Д.Н.[2], Балмасова О.В.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2] *Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия*
[3]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
agr@isc-ras.ru

Магнитные жидкости (МЖ), искусственно созданные в 60-х годах прошлого столетия, до сих являются актуальным предметом исследования ученых всего мира. Сочетание намагниченности и текучести, считавшихся ранее не совместимыми, позволяют отнести их к уникальным физическим объектам. Перспектива широкого использования магнитных жидкостей в различных областях знаний и технологий привели к тому, что к настоящему времени наука о магнитных жидкостях стала самостоятельной, чрезвычайно интересной и практически полезной областью исследований, находящейся на стыке физической химии коллоидов, физики магнитных явлений и магнитной гидродинамики. Библиография работ по рассматриваемой тематике весьма обширна, однако вновь и вновь, появляются работы о новых свойствах и практических применениях магнитных жидкостей.

В работе были получены устойчивые образцы магнитных жидкостей. В качестве твердой магнитной фазы впервые был использован магнетит, синтезированный с добавлением чешуйчатого графена. Было проведено изучение закономерностей изменения свойств новой магнетитовой магнитной жидкости на основе синтетического масла «Алкарен D24» в присутствии микрочастиц чешуйчатого графена. Изучена морфология поверхности магнетита с добавкой 10% чешуйчатого графена, определен размер частиц магнитной твердой фазы. Исследованы физико-химические свойства синтезированных магнитных жидкостей: определены плотность, вязкость, намагниченность насыщения, проведен термогравиметрический и ИК спектроскопический анализ МЖ, микрокалориметрическое изучение магнитокалорического эффекта и теплоемкости МЖ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ СУБЛИМАЦИИ ПРОТИВОГРИБКОВЫХ ЛЕКАРСТВ МЕТОДАМИ ПЕРЕНОСА И ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

Шарапова А.В., Блохина С.В., Ольхович М.В., Перлович Г.Л.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

Одним из наиболее перспективных классов противогрибковых лекарств являются препараты группы имидазола. Значимой проблемой, которая отрицательно влияет на использование антимикотиков группы азолов, является их низкая водная растворимость, которая зависит от состояния веществ в твердой фазе. В связи с этим, основная цель настоящей работы заключалась в определении термодинамических функций сублимации трех противогрибковых производных имидазола: миконазола (МКЗ), климбазола (КЛЗ) и тиоконазола (ТКЗ).

Давление насыщенного пара исследуемых лекарств в кристаллическом состоянии измерено при различных температурах методом переноса. На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции сублимации соединений при температуре 298.15 K.

Установлено, что значения стандартной молярной энтальпии сублимации для исследованных соединений равны: КЛЗ − 117.2, МКЗ − 106.2 и ТКЗ − 113.3 кДж/моль. Молекулярные структуры изученных соединений имеют общие фрагменты, к которым относится имидазольный гетероцикл, хлор-замещенный фенил и эфирная мостиковая группа. Согласно результатам экспериментов, значение энтальпии сублимации и энтальпии плавления ТКЗ выше, чем у МКЗ и КЛЗ. Следовательно, ТКЗ обладает более сильными межмолекулярными взаимодействиями в кристаллической фазе по сравнению с другими изученными веществами. Это может быть связано с тем, что тиениловый фрагмент является электроно-избыточным гетероциклом и наличие его в структуре ТКЗ приводит к усилению π-π стэкинга между ароматическими кольцами. Замещение 2-хлор-3-тиенил-группы в молекуле ТКЗ на дихлорфенил- и переход к структуре КЛЗ приводит к уменьшению энтальпии сублимации на 11 кДж/моль и понижению энтальпии плавления на 6.6 кДж/моль. В отличие от КЛЗ и ТКЗ молекулярная структура КЛЗ включает только два циклических ароматических кольца: монохлорбензол и имидазол, что уменьшает межмолекулярные взаимодействия по типу π-π стэкинга. С другой стороны, наличие в структуре КЛЗ фрагмента 3,3-диметил-2-бутанон с протоно-акцепторным атомом кислорода и протонодонорными метильными группами способствует образованию межмолекуляных водородных связей, что ведет к возрастанию энергии кристаллической решетки. Как результат, значение энтальпии сублимации КЛЗ на 3.9 кДж/моль меньше, чем у ТКЗ и на 7.1 кДж/моль больше, чем у МКЗ.
С использованием термогравиметрии определены энтальпии испарения соединений при средней температуре эксперимента без измерения давления насыщенного пара. При этом применялась комбинация уравнений Ленгмюра и Клаузиуса-Клапейрона с учетом диффузионных эффектов. На основе значений энтальпий испарения и измеренных методом ДСК энтальпий плавления лекарств рассчитаны стандартные молярные энтальпии сублимации. Результаты расчетов показали, что различия между значениями энтальпии сублимации соединений, полученных методом переноса и термогравиметрии, находятся в пределах экспериментальных ошибок. Сделано заключение, что термогравиметрия является достаточно простым и быстрым методом определения энтальпий испарения и сублимации низколетучих веществ. Подход структурной кластеризации применен для оценки термодинамических параметров сублимации изученных лекарств на основе экспериментальных значений энергии Гиббса сублимации и поляризумости структурно родственных соединений.
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 19-13-00017

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СОАМОРФНЫХ ФОРМ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФЛЮБЕНДАЗОЛА

Пискарева А.А.[1,2], Васильев Н.А.[1], Суров А.О.[1]
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский Государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

Одной из актуальных проблем при создании новых активных фармацевтических ингредиентов (АФИ), является их низкая растворимость в воде. Как следствие, препарат обладает низкой эффективностью и биодоступностью. Поэтому, в настоящее время, в фармацевтике широко используется метод аморфизации, как эффективный способ повышения растворимости АФИ. [1] Однако, аморфные формы АФИ обладают низкой физической стабильностью. Данную проблему можно решить с помощью совместной аморфизации (соаморфизации) с низкомолекулярным соединением, например аминокислотами. В нашей работе были получены и исследованы аморфные и соаморфные формы, широко используемого в клинической практике, антигельминтного препаратафлюбендазола (**FluBZ**). В качестве вторых компонентов, были выбраны безопасные для организма аминокислоты. В результате механохимического скрининга были обнаружены две новые соаморфные формы сфенилаланином и триптофаном. Для данных систем были подобраны оптимальные условия получения с наилучшим выходом. Для установления стехиометрии исходные компоненты были перемолоты в различнойсоотношении АФИ:аминокислота: 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 1:1, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, полученные продукты анализировались с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенофазового анализа (РФА). В результате нами была установлена стехиометрия для систем флюбендазол-фенилаланин (1:1) и флюбендазол-триптофан (1:1). Получены профили растворения соаморфных форм в биорелевантных буферных системах с физиологическими значениями pH, 1.6 и 6.5. Показано, что процесс растворения аморфных форм сопровождается длительной стадией пересыщения, в ходе которой содержание вещества в растворе (кажущаяся растворимость) превышала термодинамическую растворимость лекарственного соединения в 5-7 раз.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10005).
1.R.B. Chavan, R. Thipparaboina, D.Kumar, N. R.Shastri.*International journal of pharmaceutic,* 2016,**515**, 403-415.

НОВЫЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ СОКРИСТАЛЛЫ НИТРОФУРАНТОИНА: КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Воронин А.П., Дрозд К.В., Волкова Т.В., Васильев Н.А., Суров А.О.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
ksdrozd@yandex.ru

Нитрофурантоин является противомикробным средством широкого спектра действия из группы нитрофуранов, используемый главным образом для лечения инфекций мочевыводящих путей. Согласно биофармацевтической классификационной системе данное лекарственное вещество обладает низкой растворимостью и проницаемостью. Кроме того известно, что в зависимости от условий хранения коммерческой формы нитрофурантоина, его биодоступность и скорость растворения может значительно снижаться в результате образования гидратированной формы. На сегодняшний день сокристаллизация является одним из перспективных способов улучшить ряд значимых физико-химических свойств лекарственных соединений, таких как растворимость, проницаемость, физическая/химическая стабильность и др.

Цель настоящей работы заключалась в идентификации новых сокристаллов нитрофурантоина и всестороннем их исследовании при помощи различных теоретических и экспериментальных методов. В результате экспериментального скрининга нами было подтверждено образование трех новых сокристаллов нитрофурантоина с изоникотинамидом, 2-гидроксибензамидом и 2-аминомензамидом с молярным соотношением 1:1 в каждом случае. Все три новых сокристалла были охарактеризованы с использованием термического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Для сокристаллов нитрофурантоина были рассчитаны энергии межмолекулярных взаимодействий, в результате чего было установлено, что сокристаллы стабилизированы за счет образующихся водородных связей. Исходя из того, что сокристаллы нитрофурантоина образованы из веществ, растворимости которых зависят от pH водной среды, нами растворимости сокристаллов были измерены при различных значениях pH с использованием эвтектических концентраций компонентов. Кроме того, мы так же оценили влияние сокристаллизации на характеристики проницаемости нитрофурантоина через фосфолипидную мембрану Permeapad^{TM} с помощью диффузионной ячейки Франца. В результате проделанных экспериментов нами было доказано, что сокристаллизация нитрофурантоина с изоникотинамидом, 2-гидроксибензамидом и 2-аминобензамидом приводит не только к повышению растворимости, но и проницаемости лекарственного средства.

Работа выполнена при поддержке РНФ №19-73-10005.

КОРРЕЛЯЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ХИТОЗАНОВ С ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ТЕРМОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Гусейнов С.С., Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С., Губарев Ю.А., Вьюгин А.И.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
ssg@isc-ras.ru

Основными структурными параметрами хитозанов (CS) являются – степень деацетилирования (DD), характер расположения ацетилированных и деацетилированных групп вдоль полимерной цепи, а также молекулярная масса (M). Все перечисленные отличительные особенности отражаются на термических, релаксационных, механических и других характеристиках CS. В данной работе термогравиметрическим методом определены параметры тормоокислительного разложения 11 хитозанов, отличающихся молекулярной массой и степенью деацетилирования в атмосфере воздуха. Установлено, что изменение массы для всех CS происходит в три этапа, а термоокислительная деструкция - в две стадии. Первая стадия разложения CS, связана с деполимеризацией звеньев d-глюкозамина (Glc), в то время как вторую стадию можно отнести к разложению звеньев N-ацетил-d глюкозамина (GlcNAc). Полученные результаты показывают, что потери веса CS, в процессе термодеградации, зависит от DD. Наиболее восприимчивыми к термическому разложению, являются образцы с самой высокой DD. По результатам термогравиметрического исследования получено эмпирическое двухпараметровое корреляционное уравнение, устанавливающее связь DD с изменением массы (Δm) и скоростью убыли массы ($\delta m/\delta \tau$) на первой и второй стадиях термоокислительного разложения (по кривым TG/DTG), не зависимо от молекулярной массы хитозанов. Значение коэффициента корреляции ($R = 0.997$) указывает на то, что полученное корреляционное уравнение может быть использовано для предсказания DD хитозанов по результатам термогравиметрического эксперимента в атмосфере воздуха, со скоростью нагрева 10°C/мин. Относительная погрешность в оценке составила 3%, что аналогично, полученным с помощью

традиционного количественного метода. Экспериментальные и рассчитанные значения степени деацетилирования хитозанов, а также относительные погрешности приведены в таблице.

M, кDa	2	7.7	11.7	18.8	180	200	200	500	500	500	700
DD_{exp}, %	97	98.5	98	94	-	82	83	60	80.5	90	80
DD_{calc}, %	95.5	99	98.8	94.1	81.3	84.5	82.7	59.6	80.7	87.1	81.4
δDD^a, %	1.6	0.5	0.8	0.1	-	3.0	0.4	0.7	0.3	3.2	1.8

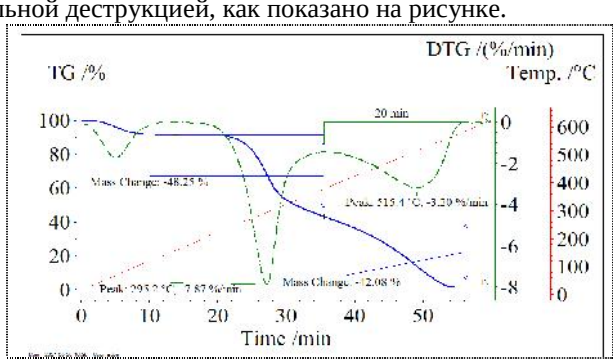
[a]$\delta DD = | (DD_{exp} - DD_{calc})/DD_{exp}| \times 100\%$ - относительная погрешность

Таким образом, термогравиметрический метод позволяет определить DD хитозанов более быстрым и простым способом. Основные преимущества метода – малое количество (5мг) используемого образца, низкая стоимость по сравнению с ЯМР и более высокая точность по сравнению с ИК.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ХИТОЗАНОВ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Гусейнов С.С., Лебедева Н.Ш., Губарев Ю.А., Юрина Е.С., Вьюгин А.И.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
ssg@isc-ras.ru

Величина эффективной энергии активации термического разложения является одним из важнейших показателей, который характеризует устойчивость природных и синтетических полимеров к действию высоких температур. Энергия активации используется также при изучении механизмов термической деструкции, старения и стабилизации полимерных материалов. Практическое применение чистого биополимера – хитозана (CS), а также в смесях и композитах с другими полимерами часто связано с воздействием высоких температур. Цель данной работы – показать влияние степени деацетилирования и молекулярной массы на кинетические параметры термического разложения хитозанов. В настоящей работе изучена термическая устойчивость хитозанов с молекулярными массами (M) 2-700 кДа и степенью деацетилирования (DD) 60-98.5% в атмосфере воздуха. Термоокислительное разложение всех хитозанов с различной DD и M изучены динамическим термогравиметрическим методом при разных скоростях нагрева (1, 2.5, 5, 10, 15 и 20 ˚C/мин). На термограммах для всех CS зафиксировано три интервала, в которых наблюдается убыль массы. Первый связан с удалением воды, второй и третий связаны с термоокислительной деструкцией, как показано на рисунке.



Значения энергии активации (Ea) на всех стадиях термического разложения хитозанов рассчитывали разными методами, и, в том числе, по методу Киссинджера (по наклону линии, определенному путем построения графика зависимости $\ln(\beta/T^2p)$ от $1/Tp$, где β – скорость нагрева, Tp – температура максимальной скорости убыли массы при разных скоростях нагрева).

ОПЫТ ПОЛУЧЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ Al_2O_3-SiO_2 ПЛЕНОК НА СТАЛИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Кудрякова Н.О. [1], Гришина Е.П. [1,2], Раменская Л.М. [1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Иваново, Россия*
kno@isc-ras.ru

Золь-гель метод, основанный на гидролитической поликонденсации органических/неорганических соединений металлов или кремния, позволяет получать тонкие керамические пленки на различных поверхностях, включая металлические. Такой подход довольно интенсивно разрабатывается, в том числе для получения противокоррозионных покрытий. В частности, нами было показано [1, 2], что полученные таким способом тонкие Al_2O_3-покрытия создают эффективный физический барьер для проникновения

компонентов агрессивной коррозионной среды (3.5 %-ный раствор NaCl) к поверхности защищаемого металла. Представляет интерес изучить возможность получения и устойчивость двухкомпонентных покрытий на низколегированных сталях.

В данной работе представлены результаты экспериментов по получению Al_2O_3-SiO_2 – тонкопленочных покрытий на конструкционной стали 08кп. Покрытия наносили при температуре 23±1 °С на предварительно подготовленные стальные пластины из смеси алюмогеля (C_{Al}=1.25 г-ат/л) и кремнегеля (C_{Si}=1.6 г-ат/л) при их соотношении 1:4 и 4:1 соответственно, pH ~ 8.

Применение гелей, имеющих слабо щелочную среду, позволило избежать развития коррозионных процессов на стали в процессе сушки покрытия на воздухе, характерных для кислых гелей [1, 2]. Термообработку образцов проводили при температуре 500 °С в течение 1 часа. Для исследований были получены одно- и двуслойные покрытия. Исследование защитной способности полученных покрытий проводили в 3.5 %-ном растворе хлорида натрия методом электрохимической импедансной спектроскопии. Результаты измерений обрабатывали при помощи программ ZPlot и ZView 2. Коррозионную систему металл/пленка/электролит моделировали при помощи эквивалентных электрических цепей (ЭЭЦ), были рассчитаны значения параметров ЭЭЦ.

Установлено, что для одно- и двуслойных пленок характерны ЭЭЦ с двумя постоянными времен. На основании анализа значений и динамики изменения параметров ЭЭЦ было установлено, что двухкомпонентные керамические пленки при соотношении компонентов смеси гелей Al:Si=1:4 имеют сквозные поры, у основания которых протекает диффузионно-лимитируемый коррозионный процесс, существенно осложняемый после нанесения второго слоя.

В случае применения смеси гелей Al:Si=4:1 нанесение второго слоя приводит к получению беспористой пленки и увеличению ее омического сопротивления в 4-5 раз. Такие пленки оказывают длительное сопротивление проникновению хлорид-содержащего раствора к поверхности металла и по своим свойствам приближаются к защитным свойствам Al_2O_3-покрытий, полученных на конструкционной стали из кислых гелей бемита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Ивановской области, проект №18-43-370030_р_а

1. .Е.П. Гришина, Н.О. Кудрякова, Л.М. Раменская. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т.27. №2. С. 59-68.

2. Е.П. Гришина, Н.О. Кудрякова, Л.М. Раменская. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22. №1. С.39-47.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОПРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОГЕЛЕЙ BMImAc- ЦЕЛЛЮЛОЗА-МОНТМОРИЛЛОНИТ К10

Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Раменская Л.М., Шибаева В.Д., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
kno@isc-ras.ru

Большое количество работ посвящено получению новых материалов, в частности ионогелей – гибридных материалов на основе ионных жидкостей (ИЖ). Получение ионогелей - одно из направлений разработки новых квази-твердых ионпроводящих материалов, в которых ионные жидкости используются в качестве электропроводящего компонента, а в качестве «армирующего» каркаса применят различные, в том числе природные загустители (природные биополимеры - целлюлозу, хитозан и др.) и природные ископаемые (глины, кремнезем, цеолиты и др.). Получаемые на основе таких компонентов композитные материалы имеют ряд преимуществ, их характеризуют высокая химическая и термическая стабильность, пластичность в сочетании с механической прочностью, а также приемлемая экологичность и снижение стоимости при хорошем уровне функциональных свойств.

В данной работе получены ионогели на основе ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImAc, Abcr, ≥98%, содержание воды 0,5 масс.%) и изучены их физико-химические и электрохимические свойства. Для получения композитных материалов, в качестве полимерного загустителя использован легкодоступный, встречающийся в природе биоразлагаемый и биосовместимый линейный полисахарид - целлюлоза (Cel, powder, ~ 20 мкм, CAS: 9004-34-6), а также минеральный нанонаполнитель - глинистый минерал, слоистый алюмосиликат монтмориллонит К-10 (ММТ, $Al_2H_2O_{12}Si_{14}$, Arcos organics). Были приготовлены и изучены композиты с добавлением как одного из наполнителей, так и обоих в составе одной композиции. Смеси готовили путем смешения ИЖ, наноцелюлозы и глины в вибрационном шейкере, затем обрабатывали ультразвуком в течение 2 часов и помещали в сушильный вакуумный шкаф на 24 часа при температуре 85°С. Синтезированный сверхнасыщенный ионогель оставляли на 2 недели, для контроля расслоения. Полученные ионогели были охарактеризованы методами рентгено-фазового анализа, вискозиметрии, дифференциальной

сканирующей калориметрии, термогравиметрии и кондуктометрии (температурный диапазон - от -40 ^{o}C до 80 ^{o}C).
Установлено, что введение целлюлозы, ММТ, а так же их смеси в ионную жидкость приводит к образованию псевдо-твердого устойчивого во времени композитного материала, обладающего пластичностью и достаточно высокой проводимостью по сравнению с исходной ИЖ. Показано, что микрокристаллическая целлюлоза хорошо растворяется в BMImAc и в составе ионогеля переходит в аморфное состояние. Установлено, что, несмотря на многократное увеличение вязкости при добавлении загустителей в ИЖ, наблюдаемое снижение проводимости составляет 18% и 25% при 20° для систем ИЖ/Cel и ИЖ/Cel/ММТ соответственно. При этом термохимические параметры ионной жидкости, в составе композитов, претерпевают незначительные изменения.
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-12012 мк

СИСТЕМА ДОСТАВКИ НИФЛУМОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ γ-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Критский Е.Л.[1,2], Делягина Е.С.[3], Агафонов М.А.[1], Терехова И.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[3]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
katerina.chibunova@yandex.ru

В настоящее время в медицине и фармакологии все большую актуальность приобретает метод адресной доставки лекарственных средств, позволяющий повысить продолжительность и эффективность действия лекарства, снизить побочные эффекты, а также значительно улучшить биофармацевтические показатели лекарственных соединений.
Циклодекстрины (CD) привлекают внимание исследователей в качестве идеальных молекулярных контейнеров для доставки лекарств. Циклодекстрины благодаря своему уникальному строению способны образовывать внутримолекулярные комплексы включения с лекарственными веществами. Образование комплексов включения способно радикально изменять физико-химические и биологические свойства включаемых молекул, что обусловило их востребованностью в качестве объекта современных химико-фармацевтических технологий. К настоящему времени в химии циклодекстринов сформировалось новое междисциплинарное направление, связанное с созданием сложных супрамолекулярных систем с участием циклодекстринов в качестве составных элементов. К таким системам относятся металл-органические каркасы на основе циклодекстринов. Циклодекстринсодержащие металл-органические каркасы (CD-MOF) обладают кристаллической пористой структурой, благодаря чему они способны адсорбировать лекарственные соединения, и таким образом выступать не только в качестве носителей, но и значительно улучшать физико-химические (растворимость, стабильность и т.п.) и биологические свойства (биодоступность, цитотоксичность и др.) лекарств.
Исследование направлено на изучение возможности модификации биофармацевтических свойств нифлумовой кислоты за счет инкапсуляции в металл-органический каркас, образующийся за счет координации γ-циклодекстрина с катионами калия под действием паров органического антирастворителя. Нифлумовая кислота (NIF) относится к классу нестероидных противовоспалительных препаратов и проявляет низкую растворимость в водной среде. Нифлумовая кислота была иммобилизована в CD-MOF методами сорбции и сокристаллизации. Композиты CD-MOF/NIF были охарактеризованы с привлечением РФА и ИК-спектроскопии.
Обнаружено существенное повышение скорости растворения кислоты в буферных растворах с физиологическим значением pH. Предложены принципы функционирования CD-MOF как системы доставки нифлумовой кислоты.
Работа выполнена при финансовой поддержке Ивановского государственного университета

ВЛИЯНИЕ КАТИОНА НА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С АНИОНОМ $[N(SO_2CF_3)_2]^-$ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА

Раменская Л.М., Кудрякова Н.О., Гришина Е.П.,. Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
lmr@isc-ras.ru

Ионогели на основе низкотемпературных ионных жидкостей (ИЖ) и глинистых минералов представляют большой научный и практический интерес. Они характеризуются вязко-пластичными свойствами, высокой электропроводностью и термостабильностью в широком интервале температур.

Это обуславливает их применение в производстве различных электрохимических устройств – химических источников тока, топливных элементов, электрохимических конденсаторов, повышая надежность, долговечность эксплуатационные характеристики изделия.

Перспективным наполнителем ИЖ для получения ионогелей являются нанотрубки галлуазита (НТГ). Они представляют собой многослойные свитки с положительно заряженной внутренней поверхностью, образованной из тетраэдров SiO_2, и отрицательно заряженной внешней поверхностью из октаэдров AlO_6. Нанотрубки имеют длину 0.2-0.5 мкм, внутренний и внешний диаметр − в диапазоне 10-30 нм и 40-70 нм соответственно, площадь поверхности − до 60 $м^2$/г. Структура и физико-химические свойства ИЖ, иммобилизованных на поверхности и внутри НТГ, могут значительно изменяться по сравнению свойствами ИЖ в объеме.

В данной работе изучали ионогелей состава $x[X]^+[N(SO_2CF_3)_2]^-/(100 - x)$Hal, где $[N(SO_2CF_3)_2]^-$ – бис(трифторметилсульфонил)имид анион, $[X]^+$ = $[BMIm]^+$ (1-бутил-3-метилимидазолия), $[BMPyr]^+$ (1-бутил-3-метилипирролидиния), $[BMPip]^+$ (1-бутил-3-метилипиперидиния) и $[MOc_3Am]^+$ (1-метил-3-октиламмония) катион, Hal – галлуазит; x = (54-58) масс. % – содержание ИЖ в ионогеле определяли термогравиметрически. Значения температур фазовых переходов стеклования (T_g), плавления (T_m) и кристаллизации (T_{cc} – холодная кристаллизация при нагревании) ионогелей и исходных ИЖ определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (калориметр DSC 204 F1 фирмы NETZSCH, скорость сканирования 10 °С/мин., диапазон измерений от −110 до 150 °С).

Установлено, что изменения температур кристаллизации T_{cc} ионных жидкостей, захваченных галлуазитом, по сравнению с T_{cc} объемной ИЖ (ΔT_{cc} = T_{cc} (ИЖ в галлуазите) − T_{cc} (ИЖ в объеме)) имеют как положительное, так и отрицательное значение и зависят от типа и размера катиона. Увеличение T_{cc} ($\Delta T_{cc} > 0$) уменьшается с увеличением размера катиона в ряду: $[BMIm]^+ > [BMPyr]^+$; ионные жидкости $[BMPip]^+$ и $[MOc_3Am]^+$ не кристаллизуются. Для ограниченной ИЖ $[BMPyr]^+$ отмечено также уменьшениеT_{cc} и T_m (ΔT_{cc}, $\Delta T_m < 0$). Значения ΔT_g положительны для всех ионогелей и изменяются в следующем порядке: $[BMIm]^+ \sim [BMPyr]^+ \sim [BMPip]^+ < [MOc_3Am]^+$.

Наблюдаемые изменения температур фазовых переходов ИЖ в условиях ограниченной геометрии и максимальной загрузки галлуазита вызваны взаимодействием катиона и аниона с внешней и внутренней поверхностью НТГ, структурной организацией ионной жидкости вблизи твердой поверхности и в объеме пор.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-29-12012 мк

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ ИЗ СМЕСЕЙ ПА-12 С БЕНЗИЛОВЫМ СПИРТОМ: ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСИ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА ПОРОШКОВ

Баско А.В., Почивалов К.В., Лебедева Т.Н., Ильясова А.Н., Юров М.Ю., Голованов Р.Ю.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
avb@isc-ras.ru

Один из наиболее распространенных в настоящее время методов 3D-печати – метод селективного лазерного спекания (СЛС) предполагает послойное спекание лазером высокой мощности частиц металлического или полимерного порошка. Среди широко используемых в аддитивных технологиях полимеров (полистирол, поликарбонат, полиэфирэфиркетон и др.) наибольшее внимание уделяется полиамиду-12 (ПА-12). В настоящее время для получения полимерных порошков для 3D-печати широко используются три группы методов: получение в процессе синтеза из мономеров, механическое измельчение и приготовление через растворы, причем последний является одним из наиболее распространенных. Несмотря на широкое использование растворного способа для получения полимерных порошков, в литературе опубликовано сравнительно небольшое количество работ, посвященных описанию его технологических особенностей. В частности, в патентах для получения порошков из ПА-12 предложен способ, основанный на термически индуцированном фазовом распаде (ТИФР) гомогенного раствора этого полимера в этаноле, приготовленного при повышенном давлении (~70 атм) и температуре (~150°С). Однако, из анализа литературы, посвященной получению полиамидных порошков, следует, что они преимущественно носят прикладной характер и в них отсутствуют сведения о термодинамических аспектах данной проблемы, термическом поведении и структуре использующихся смесей ЧК полимера с НМ веществами. Таким образом, цель настоящей работы заключалась в том, чтобы на примере изучения термического поведения и структуры смесей ПА-12 с бензиловым спиртом (БС) разработать физико-химические основы процесса получения полиамидных порошков; наработать при различных технологических параметрах опытные образцы порошков и исследовать их свойства. В работе впервые получена квазиравновесная диаграмма состояния смеси ПА-12 с БС, которая содержит пограничную линию, отражающую температурную зависимость степени набухания полимера в жидкости. С учетом этой линии дана новая термодинамическая трактовка

состояния смесей во всех областях на диаграмме состояния. Сформулированы и экспериментально подтверждены представления о структурах смесей ЧК полимеров с хорошим растворителем любых составов, возникающих в результате их охлаждения от гомогенного состояния до комнатной температуры. На основании этих представлений предложено рецептурное и технологическое решение проблемы приготовления полиамидных порошков для 3D-печати. Впервые показано, что получаемые методом ТИФР порошки всегда являются капиллярно-пористыми телами. Они состоят из одиночных сферолитов и их агломератов, которые могут быть легко разрушены путем диспергирования в инертной жидкости. Установлено, что увеличение количества полимера в смеси практически не влияет на дисперсионный состав получаемого порошка, тогда как уменьшение скорости охлаждения смеси от гомогенного состояния приводит к существенному увеличению размера частиц порошка.

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ПОДБОРА РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ТИФР

Баско А.В., Почивалов К.В., Лебедева Т.Н., Ильясова А.Н., Юров М.Ю., Голованов Р.Ю.
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия, avb@isc-ras.ru*

Метод термически индуцированного фазового распада (ТИФР) широко используется для получения мембран из частично кристаллических (ЧК) полимеров. Этот метод включает следующие основные стадии: приготовление при повышенной температуре гомогенной смеси полимера с растворителем (обычно, содержащей 10–50% масс. полимера); формование из этой смеси монолитной пленки при заданной температуре; охлаждение пленки и формирование в ней пористой структуры в результате микрофазового распада; удаление растворителя из сформировавшегося капиллярно-пористого тела либо за счет экстракции в осадитель, либо за счет испарения. При этом термодинамическое сродство растворителя к полимеру влияет на структуру, эксплуатационные и физико-механические свойства получаемого данным методом капиллярно-пористого тела (в т.ч. пористых мембран). Охлаждение смесей ЧК полимера с хорошим растворителем приводит к кристаллизации полимера и выделению из его аморфных областей мелких капель жидкости. При этом возникают структуры, составленные из соединенных между собой пористых сферических частиц (сферолитов). Капиллярно-пористые тела с такой структурой характеризуются низкой механической прочностью из-за того, что количество полимерных цепей между сферолитами, принимающих на себя внешнее механическое воздействие невелико. Охлаждение же смесей ЧК полимера с плохим растворителем приводит к фазовому распаду по типу жидкость – жидкость с образованием эмульсии фазы обедненной полимером в фазе им обогащенной, а затем – к кристаллизации полимера в последней и выделению растворителя из аморфных областей. В результате формируются мембраны, имеющие либо ячеистую (губчатую), либо кружевную (взаимонепрерывную) структуру, которые являются наиболее предпочтительными для фильтрации жидкостей, так как характеризуются достаточно высокой прочностью, хорошей селективностью и производительностью.

Из изложенного следует, что первым шагом в решении проблемы получения качественных мембран методом ТИФР является подбор такого растворителя, при охлаждении гомогенной смеси ЧК полимера с которым жидкостной фазовый распад предшествовал бы кристаллизации полимера, то есть, по сути, оценка термодинамического сродства растворителя к полимеру. Используемые для этого в настоящее время методы являются либо слишком трудоемкими (методы, основанные на построении диаграмм состояния соответствующих смесей), либо недостаточно точными (методы, основанные на сравнении параметров растворимости Гильдебранда или Хансена компонентов смеси). В докладе обоснована перспективность применения неизотермической оптической микроскопии для определения термодинамического сродства НМ растворителя к ЧК полимеру и оценки пригодности этого растворителя к формированию качественных полимерных мембран методом ТИФР, а также показано, что с помощью этого метода можно получить более объективную информацию о термодинамическом сродстве компонентов смеси, чем с помощью методов, основанных на расчете их параметров растворимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №20-08-00606.

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА РАСТВОРОВ $KMnO_4$ - ПУТЬ К СЕЛЕКТИВНОМУ СИНТЕЗУ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Егорова А.А., Баранчиков А.Е.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
a.baranchikov@yandex.ru

Одной из ярких особенностей диоксида марганца является его структурное разнообразие – данное соединение образует целый спектр полиморфных модификаций, различающихся способом сочленения

элементарных структурных единиц, октаэдров [MnO_6]. Так, δ-MnO_2 (бирнессит) представляет собой слоистое соединение, структура α-MnO_2 (криптомелан) и β-MnO_2 (пиролюзит) включает в себя туннели различного размера.

Целью данной работы является разработка метода получения однофазного диоксида марганца со структурой α-, β- и δ-MnO_2, основанного на гидротермальной обработке нейтральных и подкисленных водных растворов $KMnO_4$ при температурах до 220°C. Для синтеза диоксида марганца навеску $KMnO_4$ растворяли в 70 мл дистиллированной воды (pH растворов составлял ~8). Полученный раствор подвергали гидротермальной обработке при температурах 120°, 170°, 220°C в течение 24 часов. Аналогичным способом проводили гидротермальную обработку водных растворов $KMnO_4$, подкисленных добавлением концентрированной азотной кислоты (pH составил ~1.3). По результатам работы были получены однофазные порошки α-, β- и δ-MnO_2, и проанализировано влияние температуры и кислотности среды на фазовый состав продуктов реакции. Было установлено, что в неподкисленных водных растворов перманганата калия происходит образование δ-MnO_2, частицы которого увеличиваются, при увеличении температуры гидротермальной обработки. Формирование α- и β-MnO_2 происходит при гидротермальном синтезе подкисленных растворов $KMnO_4$. При температуре 220°C происходит формирование практически однофазного β-MnO_2, которое происходит вследствие фазового превращения α- в β-MnO_2. Таким образом, в данной работе проведен селективный синтез получения различных полиморфных модификаций диоксида марганца с высоким выходом (50-100 %), не содержащих дополнительных восстановителей.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (18-29-06014) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СИНТЕЗ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ГАФНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МЕТОДА

Таран Г.С., Баранчиков А.Е., Жижин К.Ю.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия, a.baranchikov@yandex.ru

Материалы на основе диоксида гафния находят широкое применение в различных областях благодаря уникальным физическим свойствам HfO_2. Особенно важными с точки зрения практического применения наноматериалов на основе HfO_2 являются характерное для атомов гафния высокое сечение захвата тепловых нейтронов, эффективное поглощение рентгеновского излучения, высокая радиационная устойчивость, а также низкая токсичность. Благодаря этому нанокристаллический HfO_2 рассматривается в качестве основы для создания тераностических препаратов для лучевой терапии опухолевых заболеваний. Для применения в составе биомедицинских композиций частицы диоксида гафния должны обладать достаточно малым размером для того, чтобы обеспечить заданную локализацию наночастиц в организме, а также их эндоцитоз.

Целью настоящей работы явилась разработка метода получения водных золей нанокристаллического HfO_2, стабилизированного биосовместимыми органическими соединениями (декстраном, поливинилпирролидоном, полиэтиленгликолем, лимонной кислотой), основанного на гидротермальной обработке аморфного гидратированного диоксида гафния при температурах до 260°C.

Синтез нанокристаллического HfO_2 проводили в несколько этапов. Рентгеноаморфный гидратированный диоксид гафния получали путем смешения раствора $HfCl_4$ с водным раствором аммиака и дальнейшим центрифугированием. Полученный осадок смешивали с дистиллированной водой или с 1 М растворами NaOH или NaCl и подвергали гидротермальной обработке при температурах 120°, 160°, 220°, 260°C в течение 1 или 7 суток. Золи нанокристаллического диоксида гафния получали ультразвуковой обработкой осадков HfO_2 в водных растворах различных стабилизаторов.

По результатам работы было проанализировано влияние наличия минерализатора, температуры и продолжительности гидротермальной обработки на фазовый состав и размер кристаллитов диоксида гафния, формирующегося из рентгеноаморфного гидратированного диоксида гафния. Было установлено, что размер кристаллитов HfO_2, полученного в щелочной среде, в 2–3 раза меньше размера кристаллитов HfO_2, полученного в нейтральной среде и составляет ~8 нм при синтезе в течение 1 сут вне зависимости от температуры гидротермальной обработки. Показано, что диспергирование нанокристаллического HfO_2, полученного гидротермальным методом, в воде в присутствии декстрана и поливинилпирролидона в условиях ультразвуковой обработки приводит к получению стабильных золей нанокристаллического HfO_2. Таким образом, в данной работе предложена простая методика получения водных золей нанокристаллического диоксида гафния с использованием биологически совместимых стабилизаторов, пригодных для дальнейшей оценки их биологической активности.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (18-13-00459) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФЕРМЕНТАТИВНО СИНТЕЗИРОВАННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ РАДИОНУКЛИДОВ РУТЕНИЯ И ИТТРИЯ

Долгова В.К., Гопин А.В., Николаев А.Л., Орлова М.А., Северин А.В.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
varya.dolgova@mail.ru

Борьба с онкологическими заболеваниями является одной из важнейших задач современной медицины. В настоящее время набирает популярность одна из разновидностей интратуморальной терапии – радиоэмболизация. Метод заключается во введении специальным катетером твердых крупных частиц носителя, содержащих терапевтический радионуклид, в сосуд, питающий опухоль, что приводит к ее гибели в результате воздействия ионизирующего излучения, а также от недостатка питания. Данная работа посвящена разработке новых носителей радиофармпрепаратов. Целью являлось создание и характеризация свойств носителя на основе ферментативного гидроксиапатита для радионуклидов иттрия и рутения.

Для этого метода важно выбрать подходящий носитель и радионуклид. Важнейшими параметрами носителя являются размер, форма и сорбционные свойства. Сейчас в качестве носителя широко используются керамические и стеклянные микросферы. Одним из их недостатков является биологическая инертность, в результате чего их приходится удалять из организма. Альтернативой может служить биодеградируемый нерастворимый фосфат кальция, в частности, гидроксиапатит. В настоящее время существует множество методов его синтеза. Одним из наиболее перспективных выглядит, получивший развитие в последнее время, ферментативный способ. В его основе лежит следующий процесс: в результате гидролиза глицерофосфата кальция в присутствии щелочной фосфатазы в раствор начинают поступать фосфат-ионы, и происходит образование нерастворимого осадка гидроксиапатита. Таким образом, глицерофосфат является источником и фосфата, и кальция. Метод обеспечивает заданную локализацию фазообразования, определяемую локализацией фермента, позволяет управлять формой, размером, степенью кристалличности, составом и кинетикой образования гидроксиапатита. Так, с помощью этого метода можно синтезировать частицы, подходящие для метода радиоэмболизации.

Для потенциального применения препарата на основе ферментативного гидроксиапатита необходимо знать его сорбционное поведение по отношению к медицинским радионуклидам. В качестве таковых, благодаря своим ядерно-физическим свойствам были выбраны рутений-97 и иттрий-90. Исследовали параметры сорбции иттрия и рутения на ферментативном гидроксиапатите. Для иттрия характерна быстрая кинетика, выход на плато достигается за 15 минут. Максимальная сорбция составляет 500 мг/г. При этом десорбция практически не наблюдается. Для рутения выход на плато достигается за 60 минут, максимальная сорбция значительно меньше, чем для иттрия, и составляет 18 мг/г, при этом в некоторых случаях наблюдается значимая десорбция. Из-за этого возможны потери нуклида в организме. Таким образом, комбинация иттрия-90 с ферментативным гидроксиапатитом может рассматриваться как возможный препарат для радиоэмболизации. В то же время рутений, в силу особенностей химических свойств, требует перевода в другую форму. Например, в комплекс с лигандами, содержащими пиридиновый фрагмент, так как они обладают химиотерапевтическим эффектом.

ОСОБЕННОСТИ РОСТА СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НАНОЧАСТИЦ $NaYF_4$, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ, СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» ДЛЯ ФОТОННЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Кошелев А.В.[1], Архарова Н.А.[1], Хайдуков К.В.[1], Каримов Д.Н.[1]
[1] *ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*
e-mail: koshelevsan4es@yandex.ru

Несмотря на интенсивное развитие нанофотоники, неудовлетворительные фотофизические параметры, такие как квантовый выход и время жизни люминесценции, являются ключевыми проблемами для широкого внедрения нанокристаллических материалов. В настоящее время одним из наиболее эффективных разработанных подходов для улучшения люминесцентных характеристик наночастиц является создание структур типа «ядро-оболочка». Данный метод включает в себя эпитаксиальное наращивание оболочки на исходные наночастицы с целью пространственного разделения люминесцентных центров от поверхностных дефектов и стабилизирующих лигандов, являющихся основными источниками тушения люминесценции [1, 2].

В данной работе были изучены особенности получения наночастиц $NaYF_4$, легированных редкоземельными ионами Yb^{3+} и Er^{3+}, со структурой типа «ядро-оболочка», широко используемых в различных фотонных технологиях [3, 4].
Структуры «ядро-оболочка» были получены методом высокотемпературного разложения органических прекурсоров в смеси высококипящих органических растворителей (олеиновой кислоты и 1-октадецена). Температура процесса варьировалась от 280 до 320°C. В качестве прекурсоров использовались трифторацетаты соответствующих элементов. Полученные наночастицы $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} были охарактеризованы комплексом методов рентгеновского анализа, флуоресцентной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.
В результате варьирования различных параметров синтеза (продолжительности и температуры процесса, соотношения компонентов) были получены однофазные наночастицы в размерном диапазоне от 15 до 150 нм, причем в зависимости от экспериментальных условий показана возможность направленного получения наночастиц $NaYF_4$ как в кубической, так и в гексагональной кристаллических модификациях. После покрытия изоструктурной оболочкой наночастицы $NaYF_4$:Yb^{3+},Er^{3+}@$NaYF_4$ приобретают характерный габитус, задаваемый кристаллической структурой, и демонстрируют более высокую эффективность апконверсионной люминесценции в диапазоне от 300 до 850 нм при возбуждении ИК-излучением λ=980 нм по сравнению с исходными «core»-частицами.
В докладе обсуждаются перспективы применения полученных нанообъектов в фотонике и биотехнологиях.
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-52-56017 Иран_т
1. A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys. *Nanoscale*, 2016, **8**, 13099-13130.
2. G.Tessitore, G.A. Mandl, M.G. Brik, W. Park, J.A. Capobianco. *Nanoscale*, 2019, **11**, 12015-12029.
3. X. Zhu, J. Zhang, J Liu, Y Zhang. *Advanced Science*, 2019, **6**, 1901358.
4. J. Xu, A. Gulzar, P. Yang, H.Bi, D. Yang, S. Gai, F. He, J. Lin, B. Xing, D. Jin. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, **381**, 104-134.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИФТОРАЛКИЛЗАЗЕМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ ОСНОВЕ

Горнухина О.В.[1], Вершинина И.А.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия, ov_gor@mail.ru*

В настоящее время появляется все больше работ, посвященных исследованию фторсодержащих порфириноидов. Этот интерес связан с тем, что введение атомов фтора или фторуглеродных (арильных или алкильных) заместителей в порфириновую структуру дает ряд преимуществ и дополнительных функций. Так как фторсодержащие гетероциклические соединения обладают ярко выраженной антибактериальной активностью. Поэтому разработка новых комплексных материалов на полимерной основе, где в качестве биологически активного вещества применяются полифторалкилзамещенные порфирины, является весьма перспективной. В качестве полимерной основы были использованы коммерческие полипропиленовые пленочные (ПП) и нетканые (НПП) материалы.
5,10,15,20-тетракис[4-(1,1,3-*H*-перфторпропилоксикарбонил)фенил]порфирин,
5,10,15,20-тетракис[4-(1,1,5-*H*-перфторпентилоксикарбонил)фенил]порфирин,
5,10,15,20-тетракис[4-(1,1,7-*H*-перфторгептилоксикарбонил)фенил]порфирин,
5,10,15,20-тетракис[4-(1,1,9-*H*-перфторнонилоксикарбонил)фенил]порфирин - были использованы для поверхностной модификации полипропиленовых материалов.
Так как полипропилен не имеет активных центров для иммобилизации, то нами была проведена предварительная активация поверхности полимера различными химическими методами. Состав и структуру (топографию) поверхностного слоя материалов исследовали методами ИК МНПВО, АСМ (в полуконтактном режиме). Идентификация иммобилизованных порфиринов проводилась по ЭСП на характеристических полосах поглощения. Модифицированные материалы были протестированы на бактериостойкость в отношении следующих культур: *Staph. aureus*; *Esch. coli*; *Bacil. subtilis*; *Candida alb.* при микробной нагрузке 10^6 кл/мл. Образцы выдерживали в условиях, оптимальных для роста и развития бактериальных культур, учет результатов проводили через 24 часа. Исследования показали, что полученные материалы обладают антимикробными свойствами по отношению ко всем видам используемых патогенных микроорганизмов. Так же установлена зависимость биологической активности от методов иммобилизации порфиринов и их химической структуры.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Li^+ И Cs^+ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ KDP И ЕГО СВЯЗЬ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ MeH_2PO_4

Охрименко Т.М.[1], Ефремова Е.П.[1], Лященко А.К.[2]
[1]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
kuznetsov@ns.crys.ras.ru

Известно, что заметное увеличение скорости роста кристаллов KH_2PO_4 (KDP), связанное с изменениями структурно-кинетических свойств растворов, наблюдается как при введении примесей некоторых неэлектролитов с гидрофильной гидратацией, так и при добавлении ряда двухвалентных катионов. Влияние одновалентных ионов щелочных металлов на структуру растворов дигидрофосфатов наименее изучено и представляет большой интерес для выращивания кристаллов группы KDP.
Молекулярно-кинетическая гидратация ионов в растворах солей MeH_2PO_4 (где $Me^+ = Li^+, K^+, Cs^+$) изучалась методом СВЧ диэлектрической спектроскопии. Экспериментально были определены диэлектрические проницаемость и потери водных растворов LiH_2PO_4, KH_2PO_4, CsH_2PO_4 в области максимума дисперсии воды на частотах 7.5-25ГГц в широком интервале концентраций при температурах 288-308K. Из температурной зависимости времени релаксации воды τ получены значения энтальпии $\Delta H_\varepsilon^{++}$, свободной энергии $\Delta G_\varepsilon^{++}$ и энтропии $\Delta S_\varepsilon^{++}$ активации процесса диэлектрической релаксации. Показано, что значения τ в растворах KDP зависят от концентрации очень слабо при всех температурах. Весьма незначительным является и увеличение $\Delta H_\varepsilon^{++}$ для этих растворов по сравнению с чистой водой. Это свидетельствует о практически полном отсутствии структурных изменений воды в растворах KH_2PO_4 в широкой области концентраций и температур. Поэтому растворы KDP могут оказаться весьма чувствительными к действию добавок, влияющих на структуру воды. Установлено, что в двух других системах наблюдается различие в гидратации ионов и их влиянии на молекулярно-кинетическое состояние раствора. Так в растворах LiH_2PO_4 отмечается значительно более сильный рост τ и $\Delta H_\varepsilon^{++}$ с увеличением концентрации, чем в случае CsH_2PO_4. Это означает, что имеющий существенно меньшие размеры, чем ион Cs^+, и более гидратированный Li^+ значительно сильнее снижает подвижность молекул воды в растворе. Методом атомной адсорбции определены коэффициенты сокристаллизации лития и цезия в кристаллах KDP для концентрации примесей 0.1 мол.% при 303 и 323K. Для примеси Li^+ в обоих случаях $K_c<4.10^{-4}$, для Cs^+ K_c при 303K составляет $3.1.10^{-3}$, при 323K равен $3.9.10^{-3}$, т.е., K_c выше у менее гидратированного Cs^+. Кристаллы KDP выращивались в кинетическом режиме в течение суток в кристаллизаторе объемом 1л. Температура насыщения растворов 323K, относительное пересыщение 0,025. Измерялись скорости роста граней {101} и {100} – $R(C_{пр})$ в интервале концентраций примеси Li^+ или Cs^+ 1.10^{-7}-1.10^{-1} моль Me^+/моль KDP. Анализ кинетических зависимостей $R(C_{пр})$ показал различное действие примеси катионов Li^+ и Cs^+ на рост разных граней кристаллов KDP. Скорость роста граней {100} в обоих случаях уменьшается. Скорость роста граней {101} меняется “разнознаково”: несколько увеличивается для примеси катионов Cs^+ и уменьшается для примеси катиона Li^+. Это связывается с отрицательной гидратацией иона Cs^+ и положительной гидратацией иона Li^+ (по Самойлову) и хорошо коррелирует с данными СВЧ-диэлькометрии.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ CdS–ZnS, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ И СЕРЕБРА

Самофалова Т.В., Семенов В.Н.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
TSamofalova@bk.ru

В данной работе методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений $[M(N_2H_4CS)_2Br_2]$ (M = Cd, Zn) при температуре 400°C синтезированы пленки системы CdS–ZnS, легированные ионами меди и серебра с концентрацией 10^{-7} – 10^{-2} ат. %. Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии (АСМ).
Результаты рентгенофазового анализа показали, что при распылении растворов используемого прекурсора происходит формирование поликристаллических пленок системы CdS–ZnS со структурой вюртцита [1]. Характер изменения межплоскостного расстояния для различных плоскостей *hkl* указывает на образование неограниченных твердых растворов в исследуемой системе. При этом тип кристаллической структуры осажденных пленок не зависит от концентрации и вида активирующей

примеси. При увеличении концентрации легирующей примеси, начиная с 10^{-4} ат. %, на дифрактограммах некоторых пленок системы CdS–ZnS появляются пики с низкой интенсивностью, которые можно отнести к сульфидам меди (α-$Cu_{2-x}S$) и серебра (α-Ag_2S), соответственно. Наибольшая интенсивность таких рефлексов наблюдается для пленок с концентрацией примеси ~10^{-2} ат. %.

Исследование морфологии поверхности осажденных слоев показало, что они являются однородными и характеризуются развитой поверхностью, образованной сложными агрегатами размером 130 – 220 нм, которые состоят из зерен округлой формы (40 – 70 нм) с ярко выраженными границами. Размеры кристаллитов, рассчитанные по интегральному уширению дифракционных пиков, имеют значения от 40 до 80 нм. Синтезированные образцы характеризуются толщиной 500 – 1000 нм [2].

По данным АСМ установлено, что при увеличении концентрации сульфида цинка во всех исследуемых пленках системы CdS–ZnS их поверхность становится более гладкой, на что указывает уменьшение значений параметров шероховатости. При повышении концентрации примеси ионов серебра поверхность образцов приобретает более развитый рельеф, а при увеличении содержания ионов меди в пленках микронеоднородности рельефа их поверхности сглаживаются. Это обусловлено размерным фактором: ионы цинка и меди легче “входят” в катионную подрешетку ввиду меньшего радиуса, что способствует “сжатию” кристаллической решетки формирующегося сульфида и уменьшению шероховатости поверхности пленок. Также это может быть вызвано выделением гетерофазных примесей сульфидов меди и серебра.

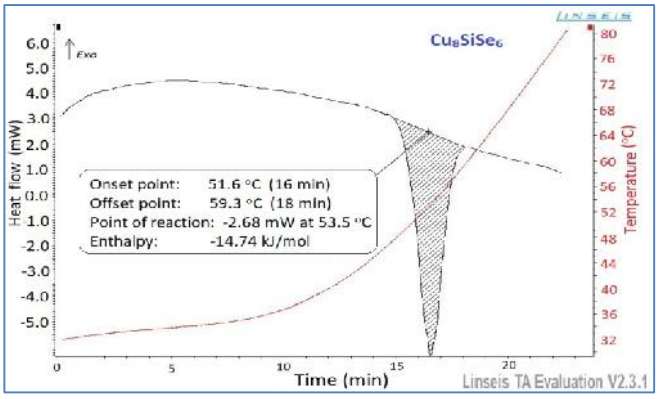
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-01215 мол_а.

1. Т.В. Самофалова, В.Н. Семенов, А.Н. Нитута, О.В. Звягина, Е.Ю. Проскурина. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2018, **20**, 3, 440-447.
2. Т.В. Самофалова, В.Н. Семенов, Е.Ю. Проскурина, Д.А. Минаков, Е.В. Попова. *Вестник Башкирского университета*, 2020, **25**, 1, 87-92.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА АРГИРОДИТ

[1]Байрамова У.Р., [2]МирзоеваР.Дж.,[2]Гасанова З.Т., [1]Машадиева Л.Ф.
[1]Институт Катализа и Неорганической химии НАНА, Баку, Азербайджан
[2]Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
leylafm76@gmail.com

Соединения семейства аргиродита благодаря своей уникальной кристаллической структуреявляются типичными суперионными полупроводникамии представляют собой перспективный класс экологически безопасных термоэлектрических материалов [1-4]. Большинство из них имеют фазовые переходы при относительно низких температурах (310-520K). Высокотемпературные модификации этих соединений кристаллизуются в кубической системе, а низкотемпературные- в структурах с более низкой симметрией. Несмотря на повышенный интерес к этим соединениям, термодинамические свойства их фазовых переходов не изучены. В данной работе определены термодинамические функции полиморфных переходов ряда соединений семейства аргиродита с общей формулой $A_8B^{IV}X_6$ (где A-Cu, Ag; B^{IV}-Si, Ge, Sn; X-S, Se)методом ДСК.



Синтез исследуемых тройных соединений был проведен методом прямого сплавления стехиометрических количеств соответствующих элементарных компонентов высокой степени чистоты (99,999 %) в условиях вакуума в двузонном температурном режиме. Далее образцы были отожжены при 770 K (100 ч) и очень медленно охлаждались в области температур полиморфных превращений ($T_{п.п.}$) синтезируемых соединений. Затем ампулы подвергались термическому отжигу ниже $T_{п.п.}$ соединений (10 ч). Это было сделано с целью обеспечения полного перехода высокотемпературной фазы в низкотемпературную. Синтезированные соединения были идентифицированы методами ДСК и РФА. Калориметрические исследования были проведены на дифференциально сканирующем калориметре DSC400 фирмы Linseis, обработка полученных результатов проводилась с помощью программного обеспечения *Linseis TA Evaluation V 2.3.1*.

Из данных кривых ДСК нагревания исследуемых соединений уточненыих $T_{п.п.}$ и определены энтальпии фазовых переходов ($\Delta H_{п.п}$).В качестве примера на рис. приведены результаты ДСК для соединения Cu_8SiSe_6. Используя уравнение Гиббса-Гельмгольца и полученные значения $\Delta H_{п.п.}$и $T_{п.п.}$, рассчитаны энтропии фазовых переходов исследуемых соединений.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики –Грант № EİF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

1. Jiang Q., LiS., LuoY., et al.*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **9**; 12(49), 54653-54661.
2. Li*L*., Liu*Y*., Dai J. et al.,*J. Mater. Chem. C*.,2016,**4**, 5806.
3. JiangB., QiuP., et al. *J.Mater.Chem. C*, 2017, **5(4),** 943–952.
4. SchwarzmüllerS., SouchayD, GüntherD., et al. *Z.Anorg.Allgem.Chem.*, 2018, **644(24)**, 1915-1922.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА АРГИРОДИТА В СИСТЕМАХ Cu_8SiX_6-Ag_8SiX_6 (X-S, Se, Te)

[1]Намазов Дж.С., [2]Машадиева Л.Ф., [1]Алвердиев И.Дж., [1]Юсибов Ю.А.
[1]Гянджинский Государственный Университет
[2]Институт Катализа и Неорганической Химии НАНА
leylafm76@gmail.com

Халькогениды меди и серебра с p-элементами являются экологически безопасными материалами, обладающими термоэлектрическими, фотоэлектрическими, оптическими и др. свойствами. Некоторые из них, в частности соединения семейства аргиродита имеют смешанную ионно-электронную проводимость и весьма перспективны для применения в разработке фотоэлектродных материалов, электрохимических преобразователей солнечной энергии и т.д. [1-4].

Целью данной работы явилось получение твердых растворов Cu-Ag замещения в системах Cu_8SiX_6-Ag_8SiX_6 (X-S, Se, Te). Известно, что соединения семейства аргиродита характеризуются полиморфизмом и их высокотемпературные модификации кристаллизуются в кубической структуре (Пр.гр.F-43*m*) [1]. Это позволяет ожидать образование широких или непрерывных твердых растворов в указанных системах. Исходные соединения синтезировали сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных (~10^{-2} Па) кварцевых ампулах в двухтемпературном режиме. Сплавы систем готовили сплавлением предварительно синтезированных исходных соединений также в условиях вакуума. После сплавления литые образцы были отожжены при 800 К в течение 1000 ч, а затем охлаждали выключением печи. Серия сплавов после отжига была закалена в холодной воде. Исследования проводили методами ДТА (прибор NETZSCH 404 F1 Pegasus system), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker) и СЭМ (PhilipsXL-30 FEG). На основании совокупности полученных экспериментальных данных построены Т-х фазовые диаграммы систем Cu_8SiX_6-Ag_8SiX_6. Установлено, что все изученные системы характеризуется образованием непрерывных рядов твердых растворов между высокотемпературными модификациями исходных соединений и ограниченных твердых растворов на основе их низкотемпературных модификаций. Образование твердых растворов сопровождается понижением температур полиморфных превращений соединений Cu_8SiX_6 и Ag_8SiX_6, что приводит к стабилизации ионпроводящих кубических фаз при комнатной температуре. На основании данных порошковых дифрактограмм вычислены параметры кристаллических решеток твердых растворов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики. Грант EİF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

1. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку, БГУ, 1993, 342 с.
2. Chalcogenides: Advances in Research and Applications. Woodrow P. (Ed.). Nova. 2018.
3. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te. Ahluwalia G.K. (Ed.). Springer. 2016
4. Lin Y. Fang S, Su D. *Natural Community*, 2015, **6**, 6824-6829

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ T-ZrO2 В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМАХ

Кутузова В.Е., Ильичёва А.А., Подзорова Л.И., Михайлина Н.А., Пенькова О.И.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Москва, Россия
e-mail: *valeriagubareva@mail.ru*

В современном материаловедении исследования керамических материалов на основе диоксида циркония занимают особое место как обладающие рядом преимуществ, по сравнению с другими керамическими

материалами, благодаря эффекту трансформационного упрочнения, определяющему высокую устойчивость к хрупкому разрушению[1]. Для осуществления трансформационного упрочнения необходим подбор стабилизирующих добавок, снижение размеров зерна и получение более однородной микроструктуры керамик. Малый размер зерна в керамиках может быть достигнут использованием наноразмерных исходных порошков и подбором режимов термообработки, высокая степень однородности – использованием и оптимизацией современных методов получения прекурсоров.

Целью работы явилось изучение термофазообразований в нанопорошковой системе $ZrO_2 – Sm_2O_3$.

В настоящей работе представлены результаты исследований, полученных методами низкотемпературной адсорбции азота, дифференциальной сканирующей калориметрии, дифрактометрии, электронной микроскопии. Исходные порошки получали гидролизным золь-гель синтезом из смеси растворов (1 М) солей [1]. Гелеобразные осадки высушивали, а затем ксерогели, полученные после сушки при температуре 180°С, термообрабатывали при температурах 650, 1050, 1450, 1500°С. Полученные исходные порошки имели высокую удельную поверхность не менее 60 м ^{2}/г, что соответствует размерам индивидуальных частиц не более 25 нм. В работе обсуждены особенности формирования сложных твердых растворов на основе T-ZrO_2 в процессе термообработки исходных порошков вплоть до температуры спекания. Фазовый состав нанопорошков представлен твердыми растворами на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами Sm^{3+}. Увеличение температуры обработки приводит к совершенствованию тетрагональной формы оксида циркония.

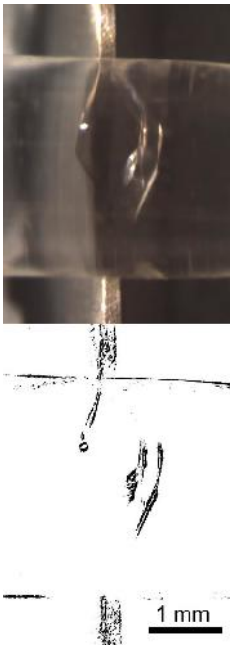
Работа выполнена согласно госзаданию № 075-00328-21-00

1. Ильичёва А.А., Подзорова Л.И., Сиротинкин В.П. и др. Ж. неорг. Химии, 2020, 55, (2), 671-677.

РАЗВИТИЕ ОГРАНКИ КРИСТАЛЛА ЛИЗОЦИМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРНО-УПРАВЛЯЕМОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Сафронов В.В., Кривоногова Н.В., Безбах И.Ж., Стрелов В.И.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия
victor_safronov@yahoo.com

Выращивание монокристаллов биологических макромолекул зачастую является узким местом при определении их пространственной структуры методами рентгено-структурного анализа. В наиболее распространенных методах кристаллизации подобных макромолекул движущей силой процессов зародышеобразования и роста является создание пересыщения за счет изменения концентрации белка и/или осадителя. При всех достоинствах подобных методов, включая их простоту, универсальность и возможность параллельной постановки большого количества проб с варьирующимися условиями, они не обеспечивают возможности локального управления пересыщением. Альтернативным подходом является управление пересыщением за счет локального изменения температуры. Использование капилляров с толщиной стенок около 10 μм позволяет создавать весьма малую область повышенного пересыщения, где происходит зародышеобразование, и добиваться единичного зародышеобразования. Ранее[1] мы приводили результаты выращивания единичных кристаллов лизоцима и ксиланазы и необходимые для этого алгоритмы изменения температуры. Интересен вопрос развития огранки кристалла белка при его выращивании методом температурного управления. Наиболее удобно проводить такие эксперименты с модельным белком лизоцимом. Хорошо наблюдаемое скачкообразное развитие некоторых граней, вызванное различием скорости роста вдоль кристаллографических направлений, приводит, по всей вероятности, к неоднородной степени упорядоченности молекул белка в кристалле и прочим дефектам упаковки, искажающим рентгеновскую дифракционную картину. В случае ксиланазы различие в скоростях роста столь велико, что удается вырастить кристаллы лишь в виде тонких пластинок. Это заставляет искать условия кристаллизации, приводящие к образованию другой кристаллографической модификации с сопоставимыми скоростями роста граней. Проводимая нами работа включает также автоматизацию наблюдения за процессом кристаллизации, включая программное выделение растущих граней (см. Рис. справа, где распознаны изменения формы растущего кристалла лизоцима за 1 час), что впоследствии поможет полностью автоматизировать процесс для его проведения без контроля экспериментатора.



1. V.V. Safronov, N.V. Krivonogova, I.Zh. Bezbakh, V.I. Strelov. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **284**, 353–356.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГЕКСААЛЮМИНАТОВ ЩЗЭ *IN SITU* В СИСТЕМЕ Al2O3-[T - ZrO2]

Подзорова Л.И., Ильичёва А.А., Кутузова В.Е., Пенькова О.И., Сиротинкин В.П., Титов Д.Д.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия
e-mail: lpodzorova@imet.ac.ru

В настоящее время доминирующей тенденцией совершенствования керамических материалов является использование исходных высокодисперсных порошков. Одним из методов получения таких порошков является золь-гель синтез, в процессе которого формируются, как правило, аморфизированные прекурсоры (например, гидрогели), кристаллизация которых происходит при дальнейшей термообработке. Фазообразование наноразмерных систем компонентов имеет некоторые отличия от химически аналогичных макросистем, представленных на известных диаграммах состояния. Поскольку данные процессы протекают с различными объемными преобразованиями, то существует необходимость изучения фазообразования в исходных нанопорошковых многокомпонентных системах и оценки возможности получения на их основе керамических материалов определенной плотности.
Целью работы явилось изучение термофазообразований в нанопорошковой системе ZrO_2 – Yb_2O_3– Al_2O_3 – ЩЗЭ.
В настоящей работе представлены результаты исследований, полученных методами низко температурной адсорбции азота, дифференциальной сканирующей калориметрии, дифрактометрии, дилатометрии, электронной микроскопии, энергодисперсионной спектрометрии.
Известно, что интенсивности рефлексов анализируемых фаз при дифракционном анализе соотносятся с величинами массовых коэффициентов поглощения. Ввиду этого для обеспечения хорошей идентификации алюмосодержащих фаз на дифрактограммах синтезировали экспериментальные составы, содержащие 50 мол.% Al_2O_3 остальное [T- ZrO2] и ЩЗЭ. Исходные порошки получали гидролизным золь-гель синтезом из смеси растворов (1 М) солей $ZrOCl_2$, $Al(NO_3)_3$, $Yb(NO_3)_3$, Ca $(NO_3)_2$, Sr $(NO_3)_2$, Ba $(NO_3)_2$ [1]. Гелеобразные осадки высушивали, а затем ксерогели, полученные после сушки при температуре 180°С, термообрабатывали при температуре 950°С. Полученные исходные порошки всех составов имели высокую удельную поверхность не менее 50 м ^{2}/г, что соответствует размерам индивидуальных частиц не более 25 нм.
В работе обсуждены особенности формирования соответствующих гексаалюминатов ЩЗЭ в процессе термообработки исходных порошков вплоть до температуры спекания.
Установлены температурные области формирования стабильных фаз, отвечающих диоксиду циркония в тетрагональной форме (T– ZrO_2), корунду и гексаалюминатам ЩЗЭ. Представлены СЭМ-изображения поверхности керамических материалов, на которых визуализируются микроструктуры, представляющие комбинацию двух или трех типов зерен различного габитуса, соответствующих найденному фазовому составу.
Работа выполнена согласно госзаданию № 075-00328-21-00
2. Ильичёва А.А., Подзорова Л.И., Сиротинкин В.П. и др. Ж. неорг. Химии, 2020, 55, (2), 671-677.

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТАХ: NBO АНАЛИЗ

Волкова Т.Г.[1], Абдухалимова И.М.[1], Таланова И.О.[2]
[1]*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2]*ФГБОУ ВО ИвГМА Минздрава России, Иваново, Россия*
tgvolkova@yandex.ru

Фармацевтические препараты, содержащие в своем составе аминокислоты и их производные, характеризуются безвредностью, малой выраженностью побочных эффектов, отсутствием аллергизирующего влияния, что особенно важно в педиатрии. Нестабильность водородной связи (Н-связи) может существенным образом сказываться на их состоянии при длительном хранении, транспортировке или технологической обработке. Это стало одной из причин роста интереса к определению трехмерной организации молекулярных кристаллов аминокислот. В настоящей работе исследована система Н-связей в молекулярных кристаллах гидроксилсодержащих аминокислот серина и тирозина, модели которых были построены на основе результатов рентгеноструктурных исследований, содержащихся в Кембриджской кристаллографической базе данных [1]. Расчеты структур димеров аминокислот серина и тирозина проведены с помощью метода DFT с использованием функционала B97Dc базисами 6-

31++G**. Также выполнен NBO анализ и определены энергетические характеристики водородных связей в молекулах. Визуализация результатов проведена в программе ChemCraft [2]. Особенностью кристаллической структуры гидроксилсодержащих аминокислот является существование восьми Н-связей: шесть связей N–H···O и две O–H···O. Расчеты методом Морокумы [3] показали наличие в каждой аминокислоте по 4 типа Н-связей, близких по энергии и геометрии. Таким образом, дальнейшему анализу были подвергнуты три связи N–H···O и одна O–H···O. В рамках NBO анализа рассчитаны энергии стабилизации образующейся Н-связи и величина перенесенного заряда. В димерах тирозина идет образование двух Н-связей N–H···O, которые близки по природе, а также геометрическим и энергетическим параметрам. Третья Н-связь является очень слабой, а величина переноса заряда вообще свидетельствует об ее отсутствии. Основным взаимодействием между молекулами в третьем димере тирозина является Н-связь между группами $–COO^-$ и –OH. В димерах серина только одна из трех N–H···O является достаточно сильной, две другие и связь O–H···O можно отнести к слабым водородным связям.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ (заявка № FZZM-2021-0002).

1. Кембриджская кристаллографическая база данных, Cambridge Crystallographic Date Centre (CCDC): http://www.ccdc.com.ac.uk.
2. G.A. Zhurko, D.A. Zhurko. Chemcraft v. 1.4 beta Available at: http://www.chemcraftprog.com.
3. K. Morokuma, K. Kitaura. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1976, **X**, 325-327.
4. K. Morokuma. *J. Chem. Phys*, 1971, **55**, 1236-1244.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕПЛОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ФАЗОПЕРЕХОДНЫМ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИМ МАТЕРИАЛОМ

Покинтелица Е.А., Щебетовская Н.В.
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Донецкая обл., Макеевка
lnk0013@gmail.com

Энергоэффективность тепловых аккумуляторов (ТА) с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом (ТАМ) определяется так называемым энергетическим КПД $\eta_A = \dfrac{Q^R - Q_0^R}{Q^Z + Q_0^Z}$, где Q^Z – теплота зарядки ТА; Q_0^Z – потери теплоты при зарядке; Q^R – теплота разрядки ТА; Q_0^R – потери теплоты при разрядке. В работе рассмотрены варианты зарядки (Z) и разрядки (R) ТА на основе ТАМ фазового перехода, опираясь на термограммы нагревания и охлаждения, характеризующие равновесное плавление и квазиравновесную кристаллизацию (КРК) и не равновесное (НКРК) при одинаковых скоростях нагревания и охлаждения. Приведена схема передачи теплоты Q^Z при прогреве твердого ТАМ, его поэтапного перехода из твердого (S) в жидкое (L) состояние, а также отвода теплоты Q^R от жидкого, жидко-твердого и твердого ТАМ с соответствующими отводами теплоты Q_0^Z и Q_0^R в окружающую среду. Для КРК установлена зависимость энергетического КПД от «переохлаждений» для *м*-терфенила (1), дибензила (2), дифенилметана (3) и эвтектического сплава системы *о*-терфенил-дибензил (4) (рис. 1). На примере дибензила показана зависимость КПД ТА от времени его разрядки и от значений коэффициента теплоотдачи ТАМ через стенки ТА (рис. 2).

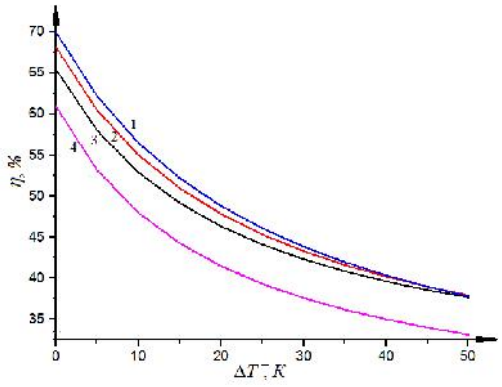


Рис. 1

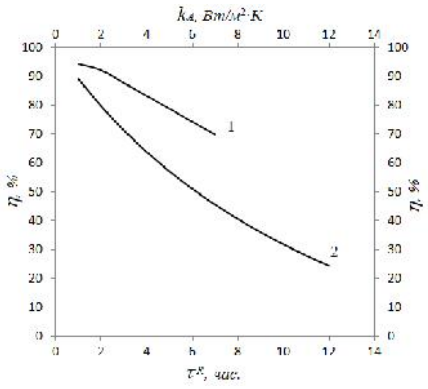


Рис. 2

Количество теплоты, отдаваемое ТАМ в период разрядки (без учета теплопотерь) при КРК, определяется выражением $Q_A^R = m_A\left[\int_{T_L}^{T_2} c_L(T)dT + \Delta H_{SL} + \int_{T_1}^{T_L} c_S(T)dT\right]$, для НРВК

$$Q_A^R = m_A\left[\int_{T_L}^{T_2} c_L(T)dT + \left(-\Delta H_{SL} + \bar{c}\Delta T_{\phi}^{-} + (1- \quad)\Delta H_{SL}\right) + \int_{T_1}^{T_L} c_S(T)dT\right].$$

Анализ приведенных выражений показывает, что учет «физического» переохлаждения ΔT_{ϕ}^{-} может способствовать в ряде случаев увеличению КПД использования ТАМ в ТА.

PHASE EQUILIBRIA AND SOLID SOLUTIONS IN THE Ag_2Se-Ag_8SiSe_6-Ag_8GeSe_6 SYSTEM

[1]Ashirov G.M., [1]Mashadiyeva L.F., [2]Shukurova G.M., [2]Jafarov Ya.I.
[1]*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS, Baku, Azerbaijan*
[2]*Baku State University, Baku, Azerbaijan*
yasin.cafarov@hotmail.com

Argyrodites with a general chemical formula of A_8BX_6 (A = Cu, Ag; B = Si, Ge, Sn; and X = S, Se, and Te) are known for the intimate interplay among mobile ions, electrons, and phonons, which yields rich material physics and materials chemistry phenomena. The presence of mixed ion-electronic conductivity in these compounds makes them promising for electrochemical converters of solar energy, ion-selective sensors, photoelectrodes, etc. [1-3].

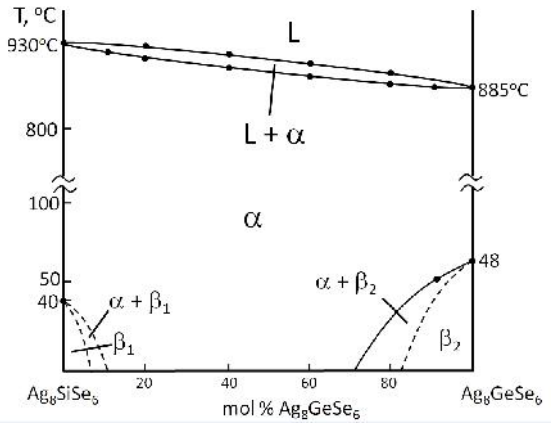
This work is devoted to investigation of phase relations in the Ag_2Se-Ag_8SiSe_6-Ag_8GeSe_6 system.

Initial compounds of investigated system are characterized by polymorphism at low temperatures. Their high-temperature superconducting modifications are crystallize in cubic system, however low-temperature ones crystallize in lower symmetry. This allows us to expect the formation of continuous or wide areas of solid solutions in the systems Ag_8SiSe_6-Ag_8GeSe_6.

Starting compounds were synthesized from high-purity elements (at least 99.999 wt.% purity) in sealed silica ampoules under vacuum (10^{-2}Pa). Synthesis was carried out in a two-zone furnace. Samples of the systems were prepared by melting of the pre-synthesized compounds under vacuum also. Alloys were annealed at 900 K for about 500 h. Then one series of samples was quenched into water, and the second was additionally annealed at 400 K during 10 h.

DTA (NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus) and XRD (Bruker D8 ADVANCE diffractometer, Cu-K_α radiation) were used to analyze the samples of the investigated systems.

Based on experimental data, the T-x diagram of the Ag_8SiSe_6-Ag_8GeSe_6 section (Fig.) and solid-phase equilibria diagram of the Ag_2Se-Ag_8SiSe_6-Ag_8GeSe_6 system were constructed.



It was shown that Ag_8SiSe_6-Ag_8GeSe_6 section is quasi-binary and characterized by continuous series of solid solutions (α-phase) between high temperature modifications of starting compounds. The formation of solid solutions is accompanied by a decrease in the temperatures of polymorphic transitions of both starting compounds. This leads to the stabilization of the ion-conducting high-temperature cubic phase of compositions 10-70 mol% Ag_8GeSe_6 at room temperature. We also found that below the solidus, α-, β_1- and β_2- phases form connodes with Ag_2Se.

This work was supported by the Science Development Foundation under the President of the Republic of Azerbaijan – Grant № EİF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12

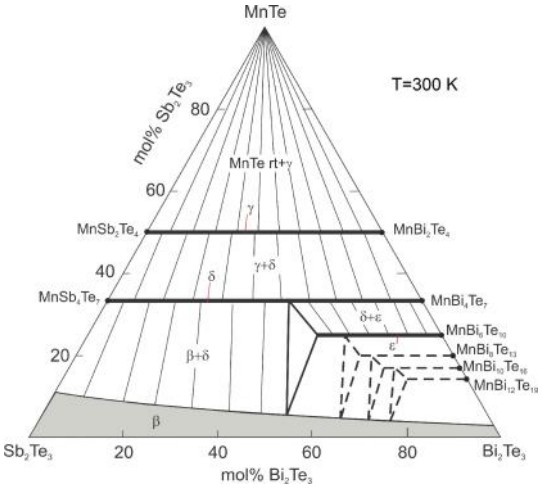
References

1. M.B. Babanly, Y.A. Yusibov, V.T. Abishev, *Ternary chalcogenides based on copper and silver*. Baku: BSU, 1993, 342 p. (*In Russian*).
2. X.Shen, C.Yang, Y.Liu et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **16**, 2168-2176
3. Y.Lin, Fang.S, Su D. *Natural Community*, 2015, **6,** 6824-6829

THE STUDY OF SOLID-PHASE EQUILIBRIA OF THE $MnTe$-Sb_2Te_3-Bi_2Te_3 SYSTEM

[1]Izzatli S.B., [2]Orujlu E.N., [1]Jafarov Y.I., [1,2]Babanly M.B.
[1]*Baku State University, Baku, Azerbaijan*
[2]*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS, Baku, Azerbaijan*
yasin.cafarov@hotmail.com

Recent studies have identified that ternary compounds in the $MnTe$-$Sb(Bi)_2Te_3$ systems provide a versatile material platform for the study of many exotic topological quantum phenomena [1-3].
The objective of this work is the experimental investigation of solid-phase equilibria in the $MnTe$-Sb_2Te_3-Bi_2Te_3 system. Since tetradymite-type layered phases of boundary systems are confirmed as intrinsic magnetic topological insulators, the existence of a variety of solid solutions in the titled system represents an opportunity to tune decisive properties without disturbing the magnetic layers.
The samples of the $MnTe$-Sb_2Te_3-Bi_2Te_3 system were synthesized using pre-synthesized binary compounds in evacuated (~10^{-3} Pa) quartz ampoules at temperatures of 650-1100ºC depending on the compositions. Afterward, melted samples were quenched in ice water and furtherly annealed at 550ºC for 8 weeks in order to obtain homogeneous alloys. The resulting samples were analyzed by powder X-ray diffraction (Bruker D2 PHASER diffractometer) and Differential Thermal analysis (LINSEIS HDSC PT1600 system) methods.
A solid-phase equilibrium diagram of the $MnTe$-Sb_2Te_3-Bi_2Te_3 system was constructed according to powder X-ray diffraction results of the annealed samples (Fig.). As can be seen, the system is characterized by the formation of wide regions of solid solution areas with a layered tetradymite-type structure. Besides, in two sections - $MnSb_2Te_4$-$MnBi_2Te_4$ (γ-phase) and $MnSb_4Te_7$-$MnBi_4Te_7$ (δ-phase) of the system, continuous series of solid solutions are formed. However, it is extremely hard to synthesize phase-pure samples in the Bi_2Te_3 rich side which contains a higher member of the homologous series. We assume that there are some homogeneity fields based on these phases as well. A characteristic feature of this system is the presence of ~5-10 mol% Sb↔Bi substituted solid solution (β-phase) areas along with the Sb_2Te_3-Bi_2Te_3 boundary system.
The resulting new phases of variable composition are of great interest as potential magnetic topological insulator phases for use in spintronics and quantum computing.

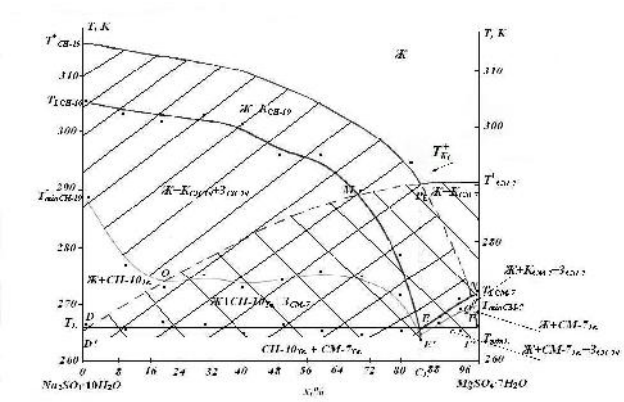


1. M.M. Otrokov, I.I. Klimovskikh, H.Bentmann, et al. *Nature*. 2019, **576**, 416–422.
2. I.I. Klimovskikh, M.M. Otrokov, D. Estyunin, et al. *npj Quantum Mater.* 2020, **5**(1), 54.
3. L. Zhou, Z. Tan, D. Yan, et al. *Phys. Rev. B*. 2020, **102**, 085114.

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ В ПРОЦЕССЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Соболь О.В.
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»
286123, Донецкая обл., г Макеевка, ул. Державина, 2
cluck@mail.ru

Целью данной работы являлась попытка анализа динамики изменения кластеризованной структуры в системе $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (СН-10 – СМ-7) при неравновесной кристаллизации. Температуры ликвидуса и солидуса смесей определяли методом циклического термического анализа (ЦТА) в координатах температура-время. После перегрева растворов выше T_K^+ и дальнейшего охлаждения жидкость переходит в метастабильное переохлажденное состояние, а самопроизвольная кристаллизация раствора наступает после достижения определенной для каждого раствора температуры T_{min}^- или переохлаждения ΔT^- . Проанализируем область диаграммы, характеризующую метастабильное состояние переохлажденных растворов. Площадь фигуры, ограниченная линиями $T_{CH-10}^+ P_E T_{CM-7}^+$ и



$T^{-}_{min\,CH-10}E'T^{-}_{\min CM-7}$ обозначает всю область существования кластеров относительно кривой ликвидуса. В докристаллизационный период заштрихованная фигура $T^{+}_{CH-10}P_E E'T^{-}_{min_{CH-10}}T^{+}_{CH-10}$ характеризует состояние выше линии ликвидуса в доэвтектической зоне как жидкость плюс кластеры K_{CH-10}, а ниже линии ликвидуса – *ж*+K_{CH-10}+$З_{CH-10}$. Площадь фигуры $T^{+}_{CM-7}P_E E'T^{-}_{min_{CM-7}}T^{+}_{CM-7}$ – выше линии ликвидуса в заэвтектической зоне характеризуется состоянием *ж*+K_{CM-7}, а ниже линии ликвидуса – *ж*+K_{CM-7}+$З_{CM-7}$. Ниже температур ликвидуса $T_{LCH-10}E$ и $T_{LCM-7}E$ часть кластеров K_{CH-10} или K_{CM-7} превращается в устойчивые зародыши $З_{CH-10}$ (или $З_{CM-7}$), а переохлажденный раствор можно рассматривать как сосуществование зародышей и кластеров. Их взаимная концентрация зависит от температуры, внешних воздействий, примесей и пр. Появление зародышей кристаллов в метастабильной области термодинамически обосновано, т.к. их размеры и работы образования зависят от ΔT^{-}. При достижении критических концентраций кластеров-зародышей, последние сближаются и коагулируют между собой, образуя первичный твердый конгломерат объемом V_x. При этом выделяется теплота коагуляции, способствующая повышению температуры от T^{-}_{min} и выпадению кристаллов *СН-10*$_{тв}$ в доэвтектической и кристаллов *СМ-7*$_{тв}$ в заэвтектической областях. Если после начала неравновесной кристаллизации температуры для всех растворов поднимаются до линий ликвидуса, то в этом случае прекращают свое существование метастабильные области $T^{+}_{CH-10}E'T^{-}{}_{\min CH-10}T^{+}_{CH-10}$ и $T^{+}_{CM-7}E'T_{\min CM-7}T^{+}_{CM-7}$ за счет плавления зародышей. Если же в результате неравновесной кристаллизации температуры не поднимаются до температур ликвидуса, то состав раствора ниже линии ликвидуса трансформируется в смесь *ж*+K_{CH-10}+$З_{CH-10}$ (или *ж*+K_{CM-7}+$З_{CM-7}$). При дальнейшем охлаждении кристаллизация происходит в три этапа (образование зародышей, их коагуляция и квазиравновесная докристаллизация).

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ С ПОВЫШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Неёлова О.В.[1], Кубалова Л.М.[1], Панова Т.А.[2]
[1]*Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова, Владикавказ, Россия*
[2]*АО «Научно-исследовательский институт электронных материалов», Владикавказ, Россия*
o.neelova2011@yandex.ru

Полиорганосилоксановые блок-сополимеры, содержащие жесткие блоки лестничного полифенилсилсесквиоксана и эластичные блоки одноцепочечного полидиорганосилоксана общей формулы HO─{[$C_6H_5SiO_{1,5}$]$_m$[$(R)_2SiO$]$_n$}─H, синтезированные методом гетерофункциональной поликонденсации, являются наиболее перспективными полимерами для разработки термостойких, электроизоляционных, прочных и одновременно эластичных покрытий.

В качестве полимерной основы для создания новой композиции использован блок-сополимер «Лестосил-СМ-НТ», серийно выпускаемых ФГУП «НИИСК» (г. Санкт-Петербург), позволяющий получать термостойкие электроизоляционные эластомерные покрытия с повышенными физико-механическими свойствами и диапазоном рабочих температур от -60 до +250°С.

Для получения антикоррозионных покрытий с низким содержанием ионных примесей полимер предварительно очищали методом переосаждения из толуольного раствора этиловым спиртом. Макромолекула блок-сополимера содержит концевые гидроксильные группы, поэтому композиции на его основе способны отверждаться по реакции поликонденсации.

На основе очищенного блок-сополимера «Лестосил-СМ-НТ» разработана однокомпонентная композиция с длительным сроком хранения (не менее 3-х мес.), отверждающаяся при температуре не выше 100°С. В качестве отверждающей системы использован раствор полидиметилборцирконсилоксана в триэтоксисилане [1]. Данный продукт не вызывает коррозии активных элементов изделий электронной техники, повышает термостойкость и адгезионные свойства покрытий к различным конструкционным материалам. В композицию дополнительно вводили эпоксипропоксипропилтриэтоксисилан для

снижения температуры отверждения и термостабилизатор на основе кремнийорганического ферроцена [2]. Покрытия характеризуются сочетанием высокой прочности и твердости с их высокой эластичностью, отличными электроизоляционными и адгезионными свойствами, низким водопоглощением и работоспособностью в диапазоне температур от –70 до +300°С, кратковременно до температуры +400°С, и могут быть использованы в электронном приборостроении.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям, программа «Старт-1», заявка № С1-51344, договор № 2919ГС1/45293 от 29.03.2019 г.

1. O.V. Neelova, R.A. Gazzaeva. *Polymer Science. Series D*, 2018, **11**, 50-55.
2. Патент RU 2727373 C1, 21.07.2020. Заявка № 2020104258 от 30.01.2020.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ЗНАЧЕНИЕ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА

Русакова Д.С.[1], Калинина Е.Г.[1,2]
[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
[2]*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
r.dasha.ds@yandex.ru

В последние годы коллоидные технологии, основанные на применении золь-гель метода и электрофоретического осаждения, получили развитие в области формирования керамических, функциональных и конструкционных материалов. Важным условием для реализации вышеприведенных методов является приготовление устойчивых дисперсных систем различных концентраций. Представляет интерес исследование устойчивости суспензий с течением времени, количественной оценкой которой является ζ-потенциал, а также определение зависимости дзета-потенциала от концентрации суспензий.
Для приготовления суспензий использовали нанопорошок Al_2O_3, полученный методом электрического взрыва проволоки, изготовленной из сплава Al с Mg (1.3 вес. %). По данным рентгенофазового анализа порошок содержал 31 вес. % γ-Al_2O_3 и 69 вес. % δ-Al_2O_3, а также 0.3 вес. % Al и 0.4 вес. % α-Al_2O_3. По данным просвечивающей электронной микроскопии частицы нанопорошка имели сферическую форму (средний диаметр 20 нм) с удельной поверхностью 40 $м^2/г$ (метод БЭТ). Суспензии Al_2O_3 с концентрацией в диапазоне от 25 г/л до 250 г/л готовили в изопропиловом спирте без добавления дисперсантов с помощью ультразвуковой обработки. Измерение ζ-потенциала в суспензиях проводили электроакустическим методом. Установлено, что ζ-потенциал имеет тенденцию к уменьшению при увеличении концентрации дисперсной фазы, но при этом его значение остается больше +20 мВ, что указывает на стабильность дисперсной системы. Обнаруженная тенденция, вероятно, связана с увеличением межчастичного взаимодействия и снижением подвижности частиц при повышении концентрации их в суспензии, что сопровождается сжатием двойного электрического слоя. Выявлено, что в начальный период времени выдержки (до 100 суток) происходит увеличение дзета-потенциала для всех исследованных суспензий различной концентрации. При дальнейшем увеличении времени выдержки (более 100 суток) происходит относительная стабилизация дзета-потенциала, при которой вариации его значения составляют ~10 мВ. Исследована зависимость pH от концентрации суспензии. Обнаружено, что происходит знакопеременное изменение pH в течение 150 суток выдержки суспензии, далее значения pH стабилизируются. Изменение pH со временем имеет схожий характер при различных значениях концентраций суспензий. Отмеченные особенности временной динамики pH и дзета-потенциала коррелируют между собой и могут быть связаны с медленными процессами ионного обмена между поверхностью частиц и жидкой дисперсионной средой суспензии.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА В ПРИСУТСТВИИ СТАБИЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Боровикова Л.Н., Плющенко А.В., Киппер А.И., Гаркушина И.С.
Институт высокомолекулярных соединений, Российской академии наук, Санкт –Петербург, Россия
diadora3@mail.ru

В настоящее время наночастицы висмута (НЧ Bi) находят широкое применение в различных областях медицины и биотехнологии. Они индуцируют синтез низкомолекулярных белков, обладают мутагенными и антибактериальными свойствами, снижают токсические эффекты, возникающие при проведении противоопухолевой химиотерапии, служат основой медицинских препаратов, способных подавлять рост бактерий *Helicobacter Pylori*, вызывающих язвенную болезнь. Однако в водных растворах

НЧ Bi нестабильны. Поэтому актуальным является разработка методов синтеза и стабилизации НЧ Bi, сохраняющих высокую агрегативную стабильность, а также химическую и биологическую активность в течении достаточно длительного времени.

Цель настоящей работы – синтез НЧ Bi в присутствии полимерных стабилизаторов различной природы. В качестве стабилизаторов использованы β-циклодекстрин (β-ЦД), поливинилпирролидон (ПВП) и полиакрилат натрия (Na-ПАК). Выбор стабилизаторов, с одной стороны был обусловлен возможностью реализации их селективной сорбции на определенных гранях элементарной кристаллографической ячейки НЧ Bi, с другой стороны, биосовместимостью и, соответственно, возможностью использования в медицине и биотехнологии. Наночастицы Bi с нулевой степенью окисления были синтезированы в ходе реакции восстановления ионов Bi^{3+} из $Bi(NO_3)_3 \times 5H_2O$ с использованием $NaBH_4$ в качестве восстановителя. Реакция синтеза наночастиц Bi была осуществлена при комнатной температуре в присутствии выбранных стабилизаторов. Были изучены оптические спектры и гидродинамические радиусы комплексов НЧ Bi. НЧ Bi стабилизированные β-ЦД были агрегативно неустойчивы, и выпадали в осадок уже через ~ 24 часа при всех исследованных концентрациях НЧ Bi. В спектрах присутствовал только пик максимума оптического поглощения при 253 нм, который соответствует оптическому поглощению свободных наночастиц Bi в воде [1], а величины гидродинамических радиусов достигали микронных значений. В присутствии ПВП НЧ Bi не выпадали в осадок в течение ~4 дней. Далее наблюдалась полное фазовое разделение системы. На оптических спектрах наблюдалось плато в диапазоне 270-290 нм. Метод динамического светорассеяния показал бимодальное распределение по размерам (R_h = 122 нм и R_h = 2 мкм).

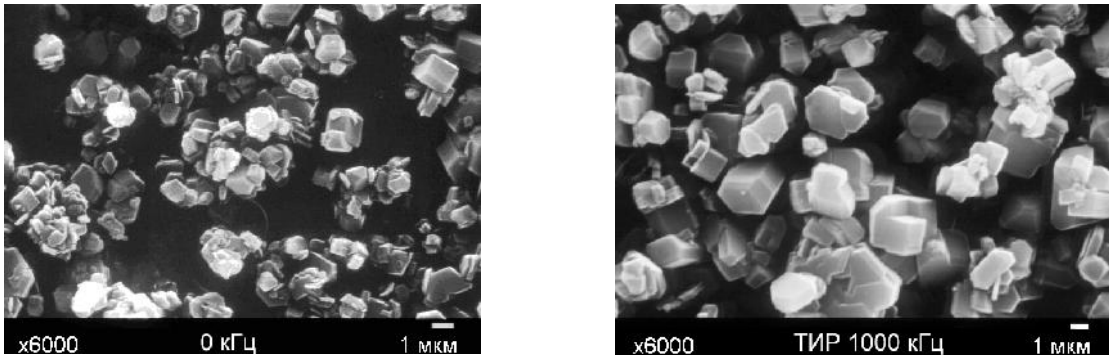
В среде Na-ПАК НЧ Bi были агрегативно стабильны в течение длительного времени (более двух месяцев). На оптических спектрах, стабилизированных НЧ Bi наблюдался пик поглощения при 256 нм. Значение радиуса НЧ Bi уменьшались с уменьшением концентрации Bi в растворе. Таким образом, оптимальным стабилизатором НЧ Bi является Na-ПАК, обеспечивающий, сильные межмолеклярные взаимодействия в комплексе за счет электростерической стабилизации.

1. M. Gutierrez, A. Henglein *J. Phys. Chem,*. 1996, **100**, P. 7656-7661.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ ГИББСИТА БАЙЕРА, СИНТЕЗИРОВАННОГО В СПОНТАННОМ И РЕГУЛЯТИВНОМ РЕЖИМАХ

Зарембо В.И., Колесников А.А.
ФГБОУ ВО «*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) СПбГТИ (ТУ)», Санкт-Петербург, Россия*
wisekaa@bk.ru

Для целей визуального и дисперсионного анализа порошковой фракции продуктов синтеза гиббсита использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ) JSM-35CF (JEOL, Япония). Результаты визуального сравнения РЭМ-фотограмм препаратов порошков гиббсита, синтезированного в различных режимах (спонтанном и регулятивном (ТИР)), приведены на рисунке. Характерна структурная «неряшливость», существенная неоднородность и неправильная форма частиц его дисперсной фракции (рис., ***а***).



а *б*

Рис. РЭМ-фотограммы дисперсной фракции синтетического гиббсита:
а – штатный режим процесса Байера; ***б*** – процесс Байера, ТИР 1000 кГц.

И наоборот, тензоимпульсная регуляция (ТИР) [1, 2], выравнивающая синтез по кинетическим, и по кинематическим параметрам диссипативных структур – как и предсказывала теория [3] – даже при визуальной оценке показывает свободный от тонкодисперсной крошки однородный продукт (рис., ***б***). Дисперсная фракция кристаллов, полученных в режимах ТИР 250 и 1000 кГц, не содержит конгломератов

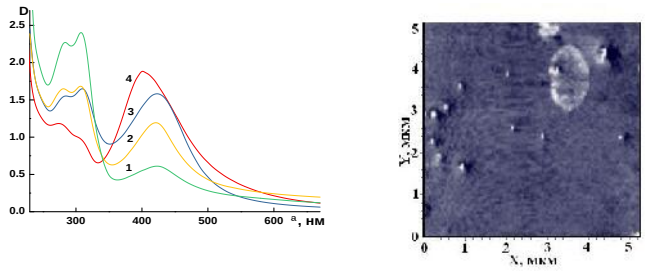
и выраженных крупных включений (для этих режимов различия проявляются в значениях и соотношениях средних и наиболее вероятных размеров частиц). Это свидетельствует о подавлении формирования спорадически возникающих на кристаллических дефектах зародышах гиббсита (как и ожидалось [3]). Однако более доказательную базу мы ожидаем от статистической обработки геометрических параметров частиц порошков гиббсита.

1. А.А. Колесников**,** В.И. Зарембо. *Альтернативная энергетика и экология*, 2010, **№10 (90)**, 172-178.
2. А.А. Колесников**,** В.И. Зарембо. *Альтернативная энергетика и экология*, 2011, **№4 (96)**, 103-108.
3. А.А. Колесников**,** В.И. Зарембо. *Альтернативная энергетика и экология*, 2011, **№6 (98)**, 99-108.

СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОДИСПЕРСИИ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Валуева С.В.[1], Целинко Е.В.[2], Митусова К.А.[1], Боровикова Л.Н.[1], Вылегжанина М.Э.[1], Панарин Е.Ф.[1,2]
[1]*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
svalu67@mail.ru

Наночастицы (НЧ) нуль-валентного серебра (Ag^0) проявляют выраженные антимикробные свойства, причем уровень активности в значительной мере определяется размерами и морфологией НЧ, а также природой полимерного стабилизатора. Так, некоторые сополимеры способны проявлять собственную биологическую активность, например, сополимеры, содержащие в своем составе хелатообразующие звенья N-кротил-N-аминосалицилата [1]. Таким образом, актуально изучение физико-химических свойств дисперсий Ag^0/сополимер с полифункциональной биологической активностью. В данной работе были исследованы методами УФ/видимой спектроскопии, атомно-силовой (АСМ) и просвечивающей электронной (ПЭМ) микроскопии новые серебросодержащие нанодисперсии на основе тройного сополимера (ТСП) N-винилпирролидона с N-кротил-N-аминосалицилатом натрия и кротиловым спиртом при варьировании соотношения ν концентраций серебра и сополимера ($\nu = C_{Ag}/C_{ТСП} = 0.01-0.1$). Максимум в спектрах исследуемых дисперсий регистрировался при $\lambda = 400–420$ нм (рис. 1а), что соответствует полосе поверхностного плазмонного резонанса в водном растворе НЧ Ag^0. Методом АСМ показано, что восстановление в водном растворе ионов серебра в присутствии ТСП позволяет получать стабильные серебросодержащие дисперсии, состоящие из наноструктур преимущественно сферической формы диаметром 50-200 нм (рис. 1б). Сформировавшиеся при ν = 0.05 НЧ Ag^0 образуют конгломераты неправильной формы размером 50-100 нм, частично покрытые ТСП. Методом радиальной диффузии в агар была показана антибактериальную активность дисперсий Ag^0/ТСП в отношении грамположительных (*S. Aureus*) и грамотрицательных (*E.coli*,) бактерий [1].



а **б**

Рис. 1 а – спектры поглощения дисперсий Ag^0/ТСП при варьировании параметра ν: 1 – 0.01; 2 – 0.025; 3 – 0.05; 4 – 0.1; **б** - АСМ-изображение (torsion) поверхности тонкой пленки, полученной из дисперсии Ag^0/ТСП на слюде при ν = 0.05.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

1. С.В. Валуева, М.Э. Вылегжанина, К.А. Митусова и др. *ЖПХ*, 2021, **94** (3), 307-315.

СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГРАФТ-СОПОЛИМЕРОВ ВАРЬИРУЕМОЙ ТОПОЛОГИИ

Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Митусова К.А., Якиманский А.В.
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
svalu67@mail.ru

Амфифильные молекулярные щетки (графт-сополимеры) − особый вид привитых сополимеров с регулярно привитыми узко дисперсными боковыми цепями − привлекают большой интерес из-за их уникальных химических и физических свойств. Активное развитие этого направления стало возможным

благодаря последним достижениям в области так называемой контролируемой/“живой” (псевдоживой) полимеризации. Графт-сополимеры с гидрофобной полиимидной (ПИ) основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК), при высоких значениях степени полимеризации *m* боковых цепей и плотности их прививки *Z*, проявляют способность инкорпорировать в гидрофобную часть лекарственные препараты/агенты за счет гидрофобных взаимодействий. Это позволяет использовать их в качестве наноконтейнеров при адресной доставке. В настоящей работе в качестве загружаемого агента использовали гидрофобные наночастицы (НЧ) селена в нуль-валентной форме (Se^0), обладающие комплексом уникальных биомедицинских свойств. Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и УФ/видимой спектроскопии была показана возможность регулирования спектральных и размерных характеристик наносистем Se^0/графт-сополимер путем варьирования параметров *m* и *Z* [1, 2]. Переход от свободных графт-сополимеров к селенсодержащим наносистемам сопровождался гиперхромным эффектом (рис. 1). Увеличение параметров *m* и *Z* приводило к уменьшению размеров наноструктур, что кардинально отличалось от ситуации, наблюдаемой для свободных щеток (рис. 2 а, б).

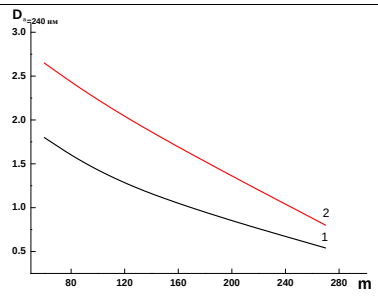


Рис. 1. Зависимость величины оптической плотности *D* при λ = 240 нм от параметра *m* для графт-сополимеров (кривая 1) и для соответствующих наносистем Se^0/графт-сополимер (кривая 2) [1]

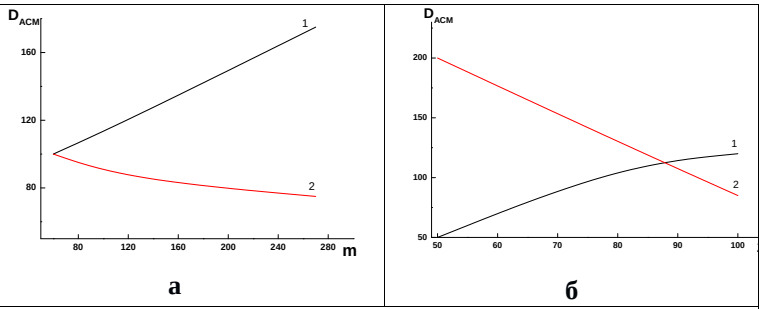


Рис. 2. Зависимость размеров, определенных методом АСМ для пленок, полученных из водных растворов графт-сополимеров (кривая 1) и наносистем Se^0/графт-сополимеров (кривая 2): а – при варьировании параметра *m* (*Z*=100%) [1]; б – при варьировании параметра *Z* [2]

1. С.В. Валуева, М.Э. Вылегжанина, К.А. Митусова и др. *Журнал «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования»*, 2021, №**4**, 3-11.
2. С.В. Валуева, Т.Е. Суханова, М.Э. Вылегжанина, Т.К. Мелешко. *Журнал технической физики*, 2020, **90**, 1462-1469.

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО В СРЕДЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Харнутова Е.П., Затонская Л.В., Ильина Е.Г., Смагин В.П.
Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия
smaginV@yandex.ru

Сульфид цинка является одним из наиболее востребованных широкозонных полупроводников n–типа. Он применяется в качестве излучающего компонента в различных оптоэлектронных устройствах. Люминесценцию ZnS описывают, применяя схемы Шёна-Клазенса, Ламбе-Клика и Вильямса-Пренера [1]. Большой интерес вызывают легированные кристаллы сульфида цинка. Для синтеза порошков ZnS применяются гидротермальные методы, методы разложения, СВС технологии и другие. В настоящее время особое внимание уделяется наноразмерным частицам ZnS. Детальная классификация методов их синтеза приведена в работе [2]. Широкое распространение получили золь/гель технологии. Синтез проводится преимущественно в водной среде. Вода тушит люминесценцию редких земель. При легировании ими полупроводниковых кристаллов в качестве реакционной среды перспективным представляется применение малополярных органических растворителей [3,4]. В данном исследовании в качестве реакционной среды синтеза и легирования ZnS ионами марганца и европия нами применены предельные жидкие углеводороды. В своей основе синтез соответствовал методике, описанной в работе [5]. На его первых стадиях образовывались кислород- и сера-содержащие органические комплексы цинка с продуктами взаимодействия углеводородов с серой при нагревании [6]. Выход сульфидов в большой степени зависел от температуры и времени синтеза. На него влияли предшественники. В результате синтеза получены белые порошки. Край ниспадающей ветви полосы в их спектрах оптического отражения находится в области 315 нм. В спектрах отражения образцов, содержащих ионы марганца, зарегистрировано слабое поглощение в

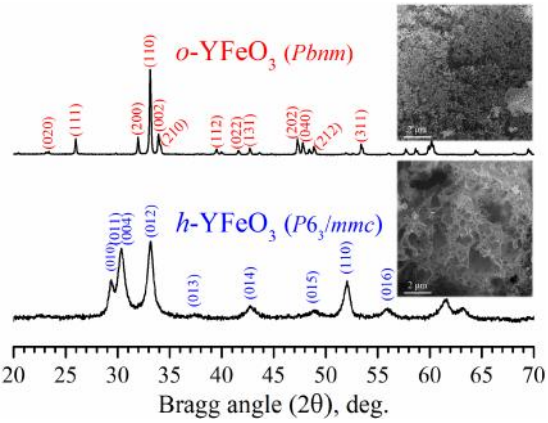
области длин волн 300 – 400 нм. При увеличении в составе продуктов концентрации ионов марганца >1.5 ат. % наблюдался крайне слабый коричневый оттенок. Он указывает на образование на поверхности частиц сульфида марганца. В спектрах фотолюминесценции продуктов присутствует полоса в диапазоне 380 – 520 нм. Ее интенсивность увеличивается в легированных образцах. При увеличении концентрации ионов марганца интенсивность полосы уменьшается. Это объясняется накоплением сульфида марганца на поверхности частиц. В спектрах люминесценции образцов, содержащих ионы европия, кроме широкой полосы рекомбинационной люминесценции, зарегистрированы узкие полосы, связанные с собственными переходами 4*f*-электронов ионов Eu^{3+}.

1. J.K. Saluja, Y. Parganiha, N. Tiwari, V. Dubey, R. Tiwari, A. Prabhath. Optik, 2016, 127, 7958-7966.
2. Р.Ф. Хайрутдинов. Успехи химии, 1998, 67, 125-139.
3. В.П. Смагин, Н.С. Еремина, М.С. Леонов. Неорган. материалы, 2018, 54, 115-123.
4. А.А. Исаева, В.П. Смагин. ФТП, 2020, 54, 435-440.
5. Патент RU 2112743, 1998, Бюл. № 16.
6. Е.П. Ирхина (Харнутова). Автореф. дис. … канд. хим. наук, Барнаул: АлтГУ, 2000, 18 с.

THERMALLY STIMULATED CRYSTALLIZATION OF $YFeO_3$ NANOPARTICLES WITH HEXAGONAL AND ORTHORHOMBIC STRUCTURE

Popkov V.I.
Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russian Federation
vadim.i.popkov@mail.ioffe.ru

It is known that orthorhombic structural modification of yttrium orthoferrite (*o*-$YFeO_3$) is the equilibrium one in the whole range of temperature up to its congruent melting (1680±5 °C). So amorphous (*am*-$YFeO_3$) or hexagonal (*h*-$YFeO_3$) yttrium orthoferrite can exist only in metastable or kinetically persistent states from the thermodynamic point of view. Meanwhile, numerous papers have reported the synthesis of phase-pure metastable forms of $YFeO_3$ and composite of them [1-3]. It is critically important for material science since different structural modifications of $YFeO_3$ possess different functional properties. For example, *o*-$YFeO_3$ is an antiferromagnetic one with weak ferromagnetism while *h*-$YFeO_3$ is paramagnetic. The reasons mentioned above initiate this study of the genesis and evolution of $YFeO_3$ nanoparticles with different structures, as well as a comparative study of morphological features and functional behavior of hexagonal and orthorhombic nanostructures of yttrium orthoferrite.



In this work, $YFeO_3$ nanoparticles of the hexagonal and orthorhombic structure were successfully synthesized via heat treatment of amorphous products of glycine-nitrate combustion [1]. It was found that crystallization of metastable *h*-$YFeO_3$ (~ 12 nm) starts at 650 °C followed by its transformation to stable *o*-$YFeO_3$ (~ 35 nm) which is going on at ~ 750 °C (see Figure above). The crystallization/transformation scheme can be presented as follows: *am*-$YFeO_3$ → *h*-$YFeO_3$ → *o*-$YFeO_3$. Thus reported results open the possibility for controllable synthesis of phase-pure $YFeO_3$ nanoparticles with hexagonal or orthorhombic structures.

1. V.I. Popkov, O.V. Almjasheva, V.V. Gusarov, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1417–1421.
2. V.I. Popkov, O.V. Almjasheva, M.P. Schmidt, S.G. Izotova, V.V. Gusarov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, **60**, 1193–1198.
3. V.I. Popkov, O.V. Almjasheva, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.V. Gusarov. *Dokl. Chem.*, 2016, **473**, 356-359.
4. K.D. Martinson, V.A. Ivanov, M.I. Chebanenko, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.I. Popkov, *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2019, **10**, 694–700.

ВЛИЯНИЕ ТЕНЗОИМПУЛЬСНОЙ РЕГУЛЯЦИИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИББСИТА НА ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТА

Колесников А.А., Колесников Б.А.
ФГБОУ ВО «*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) СПбГТИ (ТУ)», Санкт-Петербург, Россия*
wisekaa@bk.ru

Поскольку характер детализации состава порошков существенно зависит от режимов и способов диспергирования, наиболее корректным для определения размеров частиц и статистических характеристик порошков представляется подход с использованием компьютерного программного анализа. При этом подходе аналитическое «диспергирование» агрегатов осуществляется с помощью специальных компьютерных математических оболочек (*ad hoc*) обработки изображений, полученных при оцифровке снимков, на которых хорошо различимы отдельные частицы и агрегаты. После обработки результатов прямых метрологических процедур с помощью РЭМ были сформированы три группы массивов данных, представляющих случайные выборки замеров поперечников кристаллов. Далее была проведена стандартная статистическая обработка этих массивов с вычислением дискретных функций размерной плотности вероятности $p(d)$. По результатам расчётов построены гистограммы (рис.) с вычислением средних размеров $< d >$ частиц по стандартной методике. Для оценки характера симметрии $p(d)$ подсчитаны наиболее вероятные значения размеров $d_n\{max\}$ частиц порошков гиббсита, что соответствует координатам максимумов графиков (рис.). Даже поверхностного взгляда достаточно, чтобы отметить всюду широкие (особенно в основании) распределения с малыми вероятным и средним размерами частиц с подозрением на мультимодальность в области крупных и значительной долей содержания мелких кристаллов. Гиббсит, полученный при ТИР 1000 кГц, показывает почти симметричную относительно медианы ($< d >_3 = d_3\{max\}$ = 2.3 мкм) форму функции $p_3(d)$, что более чем вдвое превышает таковые для штатного (1). А область максимума для функции 1 (~1 мкм) почти 30-кратно превосходит плотность вероятности 3. То есть в режиме ТИР 1000 кГц формируется однородная крупнозернистая фракция, легко отделяемая от маточного раствора фильтрованием, что весьма перспективно для получения, например, хроматографических наполнителей и композиционных материалов.

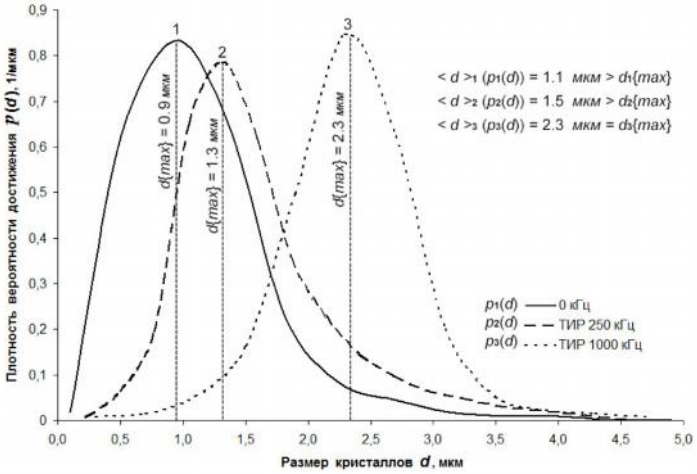


Рис. Плотности распределения $p(d)$ кристаллов гиббсита в порошке по размерам d для спонтанного (1) и регулятивных (2 – ТИР 250кГц и 3 – ТИР 1000 кГц) режимов синтеза

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГАЛЛАТА ЕВРОПИЯ

Рошколаева А.Б., Новоженов В.А., Смагин В.П.
Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия
smaginV@yandex.ru

Лантаниды и их соединения находят широкое применение в оптических усилителях, источниках света, приборах отображения и передачи информации и других технических устройствах. Они являются обязательными компонентами многих люминофоров. Соединения европия (III) люминесцируют в результате $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ электронных переходов 4*f*-электронов. Возбуждение люминесценции происходит в результате собственного поглощения энергии и эффективной сенсибилизации. Положение полос люминесценции мало зависит от вида матрицы. Однако матрица оказывает значительное влияние на их структуру и интенсивность. Исходя из этого, разработка новых способов синтеза люминесцирующих соединений и материалов, содержащих ионы Eu^{3+}, установление их структуры и спектрально-люминесцентных свойств являются весьма актуальными задачами. К перспективным классам материалов относятся галлаты лантаноидов. Они находят применение в виде монокристаллов и оптических стекол. Изучение спектрально-люминесцентных свойств галлата европия является важной стадией его исследования.

Цель данной работы заключалась в разработке способа синтеза и исследовании спектрально-люминесцентных характеристик галлата европия. Галлат европия синтезирован методом химического соосаждения из оксида европия (III) и нитрата галлия с последующим прокаливанием в течение 24 ч при 800 в муфельной печи. Состав продукта по данным РФА соответствует формуле $EuGaO_3$. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции $EuGaO_3$ зарегистрированы на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC в интервале длин волн 500-900 нм при селективном возбуждении люминесценции излучением с длинами волн 240 нм и 395 нм, и в интервале длин волн 220-480 нм при регистрации люминесценции в максимумах собственных полос ионов Eu^{3+}, соответственно. Наблюдалось характерное для ионов Eu^{3+} красное свечение. Наиболее интенсивной является дуплетная полоса $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ электронного перехода. Ее максимумы расположены при длинах волн 609 нм и 630 нм. Полоса магнитно-дипольного $^5D_0 \rightarrow {}^5F_1$ электронного перехода представляет собой триплет. Это максимально возможная мультиплетнось. Максимум наиболее интенсивной компоненты полосы расположен при 593 нм. Полоса, соответствующая $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ электронному переходу, также является триплетной. Максимумы компонент полосы соответствуют длинам волн 701 нм, 709 нм и 721 нм. В спектре возбуждения люминесценции зарегистрирована структурированная полоса, связанная с поглощением ионами Eu^{3+} колебательной энергии фононов оксоанионной матрицы. Это наиболее интенсивная полоса в спектре возбуждения. Она расположена при длинах волн <350 нм. Также в спектре присутствуют полосы, связанные с собственным поглощением возбуждающего излучения ионами европия. Наиболее интенсивной является полоса $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ электронного перехода, расположенная при 395 нм.
Таким образом в результате работы при меньших температурах и времени синтеза относительно традиционных получен галлат европия состава $EuGaO_3$, который может найти применение в качестве преобразующего излучение вещества в оптическом приборостроении.

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ ИЗ ОКСАЛАТНОГО И ЦИТРАТНОГО РАСТВОРОВ-ПРЕКУРСОРОВ

Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Цветов Н.С.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья - обособленное подразделение ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия
e-mail: g.kunshina@ksc.ru

Наиболее распространенный способ получения твердых электролитов с литий-ионной проводимостью - твердофазное спекание шихты, состоящей из исходных веществ в виде оксидов. Этот способ требует высокой температуры синтеза и многократного повторения операций измельчения для достижения необходимой однородности. Вариантом устранения подобных недостатков является получение материалов в результате кристаллизации из растворов-прекурсоров, что будет способствовать равномерному распределению компонентов, снижению температуры образования финального продукта по сравнению с кристаллизацией в результате спекания из многокомпонентной шихты [1].

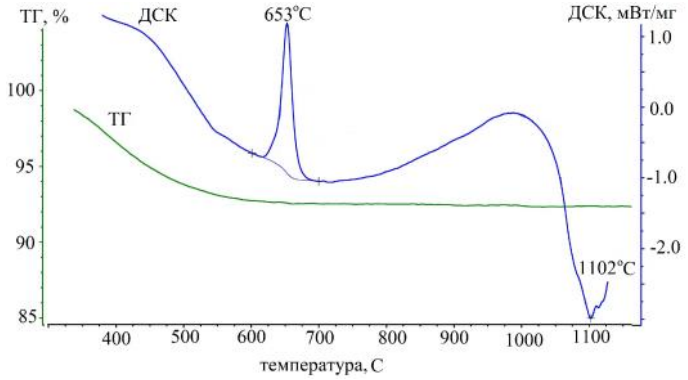


Рис. 1. Термограмма оксалатного прекурсора $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$

В данной работе представлены результаты синтеза литийпроводящего твердого электролита состава $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ со структурой NASICON посредством кристаллизации из оксалатного и цитратного раствора-прекурсора. По данным ДТА и РФА установлено что температура кристаллизации ромбоэдрического однофазного $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$, не содержащего непроводящих примесей, из оксалатного раствора-прекурсора составляет 650°C, а из цитратного раствора-прекурсора - 800°C (рис. 1).

Это обусловлено тем, что термическое разложение оксалатного комплекса германия с образованием рентгеноаморфного GeO_2 заканчивается при 270°C и обеспечивает взаимодействие активных компонентов твердого электролита при невысокой температуре, а термическое разложение цитратного комплекса $[Ge(C_6H_5O_7)_3]^{5-}$ происходит ступенчато при более высокой температуре. Таким образом, предпочтительной является кристаллизация $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ из оксалатного раствора [2].

1. G.B. Kunshina, I.V. Bocharova, V.I. Ivanenko. *Inorg. Mater.: Appl. Res.*, 2017, **8**, 238-244.
2. G.B. Kunshina, I.V. Bocharova, V.I. Ivanenko. *J. of Physics: Conf. Ser.*, 2019, **1347**, 012113.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЁМЕ НАТРИЕВОКАЛЬЦИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЁКОЛ

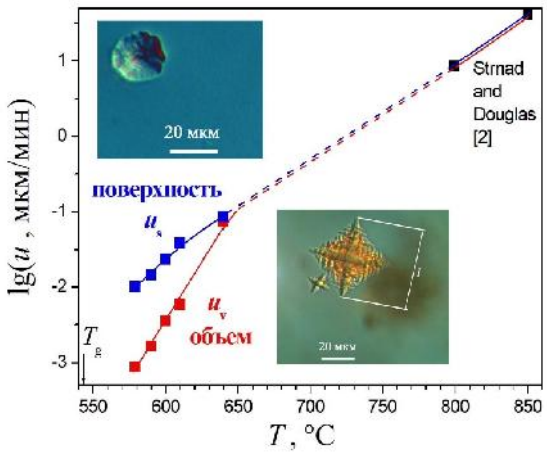
Юрицын Н.С.
Институт химии силикатов Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
yuritsyn@gmail.com

При исследовании скорости роста кристаллов Na2O · 2CaO · 3SiO2 на полированной поверхности, us, и в объеме, uv, стекла такого же состава [1] при температурах 600 – 750°C (выше температуры стеклования стекла Tg = 572°C) было установлено, что с повышением температуры отношение скоростей us/uv изменяется от 110 при 600°C практически до единицы при 750°C. Этот результат свидетельствует, что при низких температурах коэффициент эффективной диффузии структурных единиц, определяющий кинетику роста кристаллов, существенно выше на поверхности, чем в объеме стекла, и с повышением температуры их значения постепенно сближаются [1].

Для проверки общности такого явления проведено аналогичное изучение роста кристаллов на полированной поверхности и в объеме стекла состава 21.25Na2O · 21.25CaO · 57.5SiO2 (мол.%). Для варки использовались химически чистые Na2CO3, CaCO3 и SiO2. Стекло варилось при 1450°C 3 ч в платинородиевом тигле.

В [2] было показано, что в стекле этого состава (Tg = 543°C) в интервале 800 – 1050°C рост кристаллов твердых растворов на основе Na2O · 2CaO · 3SiO2 на поверхности и в объеме стекла происходит с одинаковыми скоростями. Мы исследовали скорости роста кристаллов на полированной поверхности и в объеме в интервале более низких температур 579 – 640°C (рисунок). На поверхности кристаллы имели вид кругов, определялся их диаметр. В объеме они имели форму, показанную на рисунке, определялся их максимальный размер l. Размеры кристаллов изменялись линейно со временем термообработки. С ростом температуры от 579°C до 640°C наблюдалось уменьшение отношения скоростей us/uv от 11 до значения близкого к единице.

Таким образом, показано, что указанное выше различие коэффициентов эффективной диффузии структурных единиц, определяющих рост кристаллов на поверхности и в объеме стекла, при низких температурах проявляется на различных по составу натриевокальциевосиликатных стеклах.



1. N.S. Yuritsyn, A.S. Abyzov, V.M. Fokin. *J. Non-Crystalline Solids*, 2018, **498**, 42-48.
2. Z. Strnad, R.W. Douglas. *Physics and Chemistry of Glasses*, 1973, **14**, 33-36.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЛОВУШЕК ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ ЦИАМЕЛУРАТОВ МЕТАЛЛОВ

Избякова А.С.[1], Чернышев В.В.[1], Тафеенко В.А.[1], Кудрявцев И.К.[1], Асланов Л.А.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
albinabushmeleva@mail.ru

В последнее время набирают популярность работы, посвященные новым идеям в образовании кристаллических зародышей, отличным от традиционных представлений, сформулированных еще в 20-30-х годах прошлого века. Связано это с накоплением все большего количества экспериментальных данных, не согласующихся с классической теорией [1, 2]. Поскольку осуществить прямые наблюдения зарождения кристаллов с пространственно-временным разрешением затруднительно, то использование кинетических ловушек оказывается одним из наиболее простых и перспективных приемов для изучения метастабильных фаз или кристаллических зародышей. Кроме того кинетический контроль химических реакций является перспективным методом синтеза различных функциональных материалов [3, 4].
С использованием основных приемов кинетического контроля нами были получены соединения состава $M(C_6N_7O_3H)\cdot 5H_2O$, где M = Zn(II), Ni(II), Fe(II); $KM(C_6N_7O_3)\cdot 5H_2O$, где M = Co(II), Mn(II), Mg; и $K_2Zn(C_6N_7O_3H)_2\cdot 8H_2O$. Было обнаружено, что кристаллизация циамелуратов некоторых металлов проходит через стадию образования нерастворимого в воде аморфного вещества, которое, согласно неклассической модели зародышеобразования, представляет собой устойчивые предзародышевые кластеры [2]. Строительными блоками в каждом отдельном случае выступают ансамбли, состоящие из различных таутомерных форм циамелуровой кислоты и образующиеся еще до начала реакции с катионом металла. Так, для $KM(C_6N_7O_3)\cdot 5H_2O$ структурными блоками выступают стопки циамелурат-анионов. Катионы M^{2+} как бы встраиваются между окружающими анионы катионами калия, координируя как анионы, так и молекулы воды через те же атомы, что и катионы калия.
Ансамбли гидроциамелурат-анионов являются базисом для образования циамелурата цинка состава $K_2Zn(C_6N_7O_3H)_2\cdot 8H_2O$, где цинк координирует только молекулы воды, находящиеся в координационном окружении катиона калия, и не связывается с циамелурат-анионом. Однако малейшее изменение условий проведения реакции (температура, соотношение и концентрация реагентов, время реакции) приводит уже к другой, более стабильной фазе $Zn(C_6N_7O_3H)\cdot 5H_2O$, где катион цинка координирует гидроциамелурат-анион, но ориентация анионов друг относительно друга остается аналогичной, как и в фазе-предшественнике. Обработка слабым раствором кислоты соединения $Zn(C_6N_7O_3H)\cdot 5H_2O$ приводит к образованию комплекса $Zn(C_6N_7O_3H_2)_2\cdot 8H_2O$, состоящего из дигидроциамелурат-анионов и гексааквакатионов цинка, связанных между собой системой водородных связей.

1. P.G. Vekilov. *Nanoscale*, 2010, **2**, 2346-2357.
2. А.М. Асхабов. *Изв. Коми НЦ УрО РАН*, 2019, **38**, 51-60.
3. H. Ohtsu, M. Kawano. *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 8818-8829.
4. Y. Yan, J. Huang, B.Z. Tang. *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 11870-11884.

СИНТЕЗ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ШПИНЕЛЬНЫХ ПИГМЕНТОВ ГОРЕНИЕМ СМЕШАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ

Павлова К.А., Богданова Е.Е., Филатова Н.В., Косенко Н.Ф.,
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
zyanata@mail.ru

Кобальталюминатная шпинель $CoAl_2O_4$ хорошо известна как пигмент, применяемый для окрашивания и декорирования керамики, стекла, цемента, глазурей, эмалей, резины, бумаги, пластика и т.д. Данную шпинель обычно получают керамическим синтезом при температурах выше 1000 ^oC. Вместе с тем, в последние десятилетия для синтеза тонкодисперсного алюмината кобальта начали применять способы "мокрой" химии: соосаждение, гидротермальный, золь-гель методы, комплексообразование, горение растворов (solution combustion synthesis, SCS). Последний способ, в частности, позволяет в процессе синтеза вводить различные добавки. Изучен синтез кобальтсодержащей шпинели горением ксерогелей. В этих целях смешивали растворы кристаллогидратов $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ / $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ и лимонной кислоты $C_6H_8O_7\cdot H_2O$ в различных соотношениях. Массы исходных веществ рассчитывали по уравнениям:

$$2\{(x\text{-}1)[Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O] + x\,[Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O]\} + 4[Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O] + 5[C_6H_8O_7\cdot H_2O] + 2HNO_3 \rightarrow 2Co_{1-x}Mg_xAl_2O_4 + 30CO_2 + 9N_2 + 74H_2O;$$

$$2\{(x\text{-}1)[Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O] + x\,[Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O]\} + 4[Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O] + 5[C_6H_8O_7\cdot H_2O] + 2HNO_3 \rightarrow 2Co_{1-x}Zn_xAl_2O_4 + 30CO_2 + 9N_2 + 74H_2O.$$

Полученные смеси при нагревании превращались сначала в гели, а затем в ксерогели. В процессе последующего горения развивалась температура, достигающая 400-500 ^oC. Минимальная температура

этого диапазона соответствовала условиям получения чистой кобальтовой шпинели. с ростом содержания замещающих оксидов (MgO, ZnO) температура горения увеличивалась. В ходе реакций выделялись большие объемы газообразных продуктов (углекислый газ, азот, пары воды), способствующие получению рыхлого микроразмерного порошка. После отжига (600-1000 ^{o}C) формировались хорошо закристаллизованные шпинельные фазы, что подтверждено рентгенофазным анализом и ИК-спектроскопией. Спектры поглощения смешанных шпинелей свидетельствуют о том, что для $Co_{1-x}Mg_xAl_2O_4$ полоса, соответствующая синей окраске ($\lambda \approx 600$ нм), отчетливо проявляется даже при x = 0,9, т.е. при 10 % содержании кобальтовой составляющей. Это подтверждает факт сильной хромофорности ионов Co^{2+}. Для шпинели $Co_{1-x}Zn_xAl_2O_4$ с ростом x снижается не только интенсивность, но и чистота синего цвета за счет значительного увеличения желтой компоненты ($\lambda \approx 440$ нм); пигмент приобретает зеленоватый оттенок. Если x = 0,5, то соотношение величин поглощения $A_{600}/A_{440} \approx 1,3$. (Для $Co_{0,5}Mg_{0,5}Al_2O_4$ $A_{600}/A_{440} \approx 1,9$.)

С уменьшением количества допанта, а также с ростом температуры и времени отжига интенсивность синего окрашивания увеличивается.

Научное исследование выполнено при поддержке гранта на выполнение инициативных научно-исследовательских проектов Ивановского государственного химико-технологического университета (31-ISUCT-21)

РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРОЯВЛЕНИИ СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ: СЛУЧАЙ 2,3-ДИОЛ-1,4-ДИТИАНОВ

Мещерякова Е.С., Хабибуллина Г.Р., Халилов Л.М.
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия
katusha2974@gmail.com

Производные 1,4-дитиана широко используются в качестве строительных блоков для получения полимерных структур с медицинским назначением [1,2] и для органического синтеза [3], что обуславливает интерес к этим соединениям.

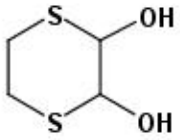


Рис.1. Структурная формула исследованных в работе соединений.

Получены кристаллы *цис*-2,3-диол-1,4-дитиана **1** и двух полиморфных модификаций *транс*-2,3-диол-1,4-дитиана (моноклинная **2** и ромбическая **3**) (рис.1). Строение *цис*- и *транс*-изомеров установлено методом рентгеноструктурного анализа. 1,4-Дитиановый цикл во всех структурах принимает конформацию *кресло*. По данным NBO анализа установлено, что неподеленные электронные пары атомов (lp) кислорода взаимодействуют с антисвязывающими σ*-орбиталями C–S связей, а lpS с σ*-орбиталью C–O связей. Энергия стереоэлектронных взаимодействий в *транс*-изомерах на обоих O–C–S участках имеет близкие значения, тогда как в *цис*-изомере энергия указанных взаимодействий значительно отличается. Согласно литературе [4], стереоэлектронные эффекты оказывают влияние на длины связей при аномерном центре. Длина C–S связей в 2,3-диол-1,4-дитианах составляет от 1.790 до 1.820 Å, что характерно для производных 1,4-дитианов [5], тогда как C–O связи сильно укорочены (1.393-1.419 Å). Анализ кристаллической структуры позволил выявить, что кристаллы *цис*- и *транс*-изомеров 2,3-диол-1,4-дитиана стабилизируются за счет классических межмолекулярных O–H…O водородных связей. Таким образом, найдено, что вероятным ключевым фактором, оказывающим существенное влияние на длины C–O и C–S связей, являются классические O–H…O водородные связи, в связи с чем изменения в длинах этих связей не согласуются с положениями обобщенного аномерного эффекта [4].

Работа выполнена с использованием уникального научного оборудования Центра коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

1. K. Balachandran, N. Raveendiran, M. Marie John. *Orient. J. Chem*., 2019, **35**, 885-891.
2. T. Zhang, J. Yao, J. Tian, M. Deng, X. Zhuang, Ch. Xiao. *Chinese Chemical Letters*, 2020, **31**, 1129-1132.
3. Yu. Huang, G. Tang, D. Ren, J.-L. Zeng, X. Li *Chemistry of Heterocyclic Compounds***,** 2020, **56**, 42–46
4. Э. Кирби Аномерный эффект кислородсодержащих соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1985, 176 с.
5. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward *Acta Cryst.*, 2016, **B72**, 171-179.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Журавлев О.Е., Юлмасов Г.С., Ворончихина Л.И.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
Zhuravlev.OE@tversu.ru

В последнее время, ионные жидкости все чащи стали использоваться в области электрохимических исследований и прикладных аспектах для применения их в качестве электролитов нового поколения в аккумуляторных батареях, солнечных панелях и др. С использованием кондуктометрического анализ возможно получение ценной информации об ионной ассоциации и ионной сольватации электролитов. Важность знаний о молярной проводимости и ионной ассоциации ионных жидкостей является мотивом для обширных кондуктометрических исследований ИЖ, в основном в смесях с молекулярные растворители в широком диапазоне концентраций.
Целью данной работы было изучение электропроводности имидазолиевых ионных жидкостей с неорганическими анионами. На основе кондуктометрических измерений, были построены зависимости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации.

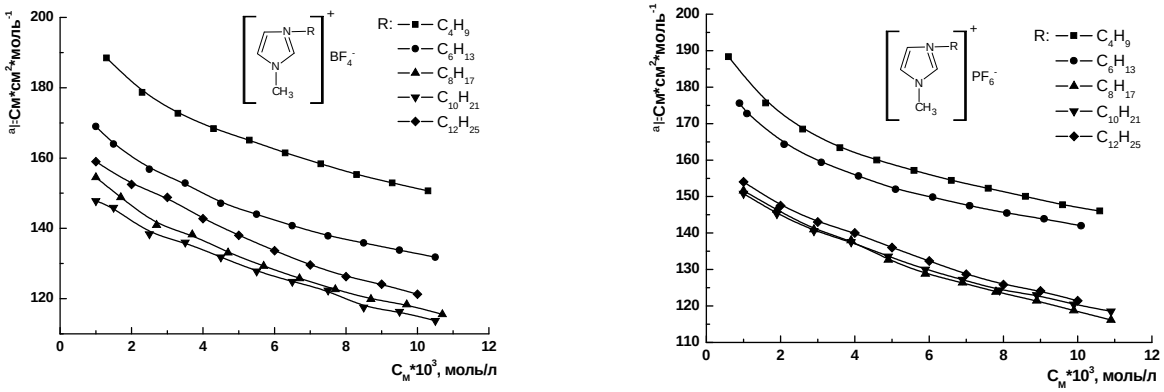


Рис. 1. Зависимости эквивалентной ЭП растворов тетрафторборатов и гексафторфосфатов 1-алкил-3-метилмидазолия в ацетонитриле от концентрации при 25 °С.

Наибольшей электропроводностью из изученных тетрафторбоатов (рис. 1) в данном диапазоне концентраций обладает тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия, а наименьшей тетрафторборат 1-децил-3метилимидазолия. Значения эквивалентной ЭП лежат в интервале 115-190 См*см^2*моль$^{-1}$. Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов в ацетонитриле при увеличении концентрации снижается. Похожее поведение в растворе характерно и для изученных нами гексафторфосфатов. Необходимо отметить, что ЭП гексафторфосфатов оказалась немного ниже, чем тетрафторборатов с одноименными катионами. Все исследованные соединения, в состав которых входит 1-бутил-3-метилимидазолий катион обладают наибольшей эквивалентной ЭП в данном концентрационном диапазоне. Такой эффект, по-видимому, связан с меньшим размером и более высокой симметрией 1-бутил-3-метилимидазолий катиона по сравнению с остальными изученными, что приводит к увеличению его подвижности в растворе и как следствие к повышению электропроводности.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИМЕСНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В КРИСТАЛЛАХ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА

Коробейникова Е.Н., Прохоров И.А., Безбах И.Ж.
Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия.
enkorob@mail.ru

Проблема повышения микрооднородности распределения легирующей примеси в выращиваемых кристаллах является одной из важнейших задач материаловедения в связи с развитием субмикронной- и наноэлектроники. Изменение состава растущего кристалла контролируется диффузией, конвективными течениями в расплаве, а также параметрами роста. В условиях нестационарной конвекции в расплаве осцилляции мгновенной скорости роста, связанные с флуктуациями температуры и величины переходного пограничного слоя вблизи фронта кристаллизации, приводят к неравномерному захвату примеси растущим кристаллом и формированию концентрационных неоднородностей в виде микросегрегационных полос роста (ПР) [1]. Характерный пространственный период их расположения в

кристалле составляет от нескольких десятков до сотен микрон. При этом вариации концентрации легирующей примеси в ПР могут достигать порядка величины [2]. Такие концентрационные неоднородности отражают особенности тепломассопереноса вблизи фронта кристаллизации и являются в настоящее время основным источником информации как об особенностях процесса кристаллизации, так и о возмущающих эффектах различных внешних факторов [3]. Поэтому при росте кристаллов из расплава решение проблемы повышения микрооднородности однозначно связано с управлением процессами тепломассопереноса.

В рамках данной работы по методике [4] была проведена цифровая обработка рентгенотопографического изображения полос роста в кристаллах, выращенных методами Чохральского (GaSb(Te), Ge(Ga)) и Бриджмена ($Y_3Al_5O_{12}$:Nd, $ZnGeP_2$, Ge(Ga)). Исследования показали, что для кристаллов, выращенных методом Чохральского, характерно наличие строгой периодичности в распределении полос роста, связанных с вращением кристалла (вращательные ПР [3]). Для кристаллов, выращенных методом Бриджмена, характерно отсутствие системного распределения полос роста по длине слитка. Вероятной причиной того, что структура конвективных течений в расплаве меняется нерегулярным образом по мере роста кристалла и приводит к квазипериодичности распределения ПР, может быть влияние различных технологических факторов: неравномерность подвода-отвода тепла, отклонение установки от вертикального положения, внезапные механические и вибрационные воздействия, изменение высоты расплава.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

1. Г. Мюллер Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности. М.: Мир. 1991. 143 с.
2. D.J.Carlson, A.F. Witt. *J. Cryst. Growth*, 1991, **108**. 508-518.
3. C.A.Wang, D.Carlson, S.Motakef, et al. *J. Cryst. Growth*, 2004, **264,** 565-577.
4. I.A. Prokhorov, Yu.A. Serebryakov, B.G. Zakharov, et al. *J. Cryst. Growth*, 2008, **310 (24)**. 5477-5482.

ВЛИЯНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ЗОЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

Елисеева Е.А., Еремин А.С., Остаева Г.Ю.
Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Москва, Россия
galinaostaeva@mail.ru

При восстановлении ионов металла в разбавленных растворах полимеров наблюдают формирование металлических золей с малым средним размером наночастиц металла и узким распределением частиц по размерам. В качестве восстановителей могут быть использованы: боргидрид натрия, гидразин, аскорбиновая кислота, формальдегид и др. В последнее время амин-бораны, широко применяемые в органическом синтезе в качестве восстанавливающих агентов, стали использоваться при получении наночастиц. Основным преимуществом амин-боранов является возможность регуляции их восстанавливающей способности и растворимости путем изменения степени алкильного замещения у атома азота. Изучены особенности синтеза медьсодержащих наночастиц в присутствии боргидрида натрия (БГН) и амин-боранов: аммин-борана (АБ), диметиламин-борана (ДМАБ), триметиламин-борана (ТМАБ) и трет-бутиламин-борана (ТБАБ). Соотношение ионов меди и восстановителя варьировали от 1:1 до 1:6. В зависимости от этого соотношения возможно получение как золей Cu_2O, так и Cu. В качестве полимерных протекторов были использованы: поли-N-винилпирролидон, полиэтиленгликоль монолаурат, полиакриловая кислота. Соотношение ионов меди и полимера варьировали от 1:1 до 1:10.

После добавления свежеприготовленного раствора восстановителя pH сначала понижается, а затем растет. Реакция с БГН проходит очень бурно. Скорость повышения pH в реакции с БГН значительно выше, чем с другими исследованными восстановителями. Для торможения резкого роста pH использовали различные способы добавления БГН в реакционную смесь. Тем не менее, от БГН пришлось отказаться из-за сложности контроля за ходом реакции. С АБ восстановление также проходило слишком быстро. ТМАБ плохо растворяется в воде, что затрудняет процесс формирования золя. При использовании ДМАБ образовывались неустойчивые золи, реакция протекала с резким повышением pH (но медленнее, чем с БГН и АБ), а приемлемые результаты были получены лишь в присутствии полиакриловой кислоты. Лучше всего зарекомендовал себя ТБАБ. Реакция протекала с приемлемой скоростью, что позволило контролировать ход реакции и формировать как золи Cu_2O, так и золи Cu^0 в присутствии всех изученных полимерных систем.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FSFM-2020-0010).

КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ КЛИНОПТИЛОЛИТА И НЕФТЕЕМКОСТЬ ПОЛИМЕР-ЦЕОЛИТНЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ

Дабижа О.Н.[1], Дербенева Т.В.[2]
[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия, dabiga75@mail.ru*
[2]*ООО «Забайкальское агентство технической экспертизы», Чита, Россия, tatyana.derbeneva.87@mail.ru*

Известен способ определения степени кристалличности цеолитов методом инфракрасной спектроскопии [1]. Мерой кристалличности клиноптилолита может быть I_{600}/I_{460} - отношение интенсивностей полос поглощения при 600 и 460 $см^{-1}$, обусловленных колебаниями сдвоенных колец и деформационными колебаниями тетраэдров, соответственно.

Цель работы – изучить влияние степени кристалличности клиноптилолита на нефтеемкость исходных и модифицированных полимерами клиноптилолитовых пород. Полимер-минеральные механокомпозиты получали механоактивацией воздушно-сухой смеси клиноптилолит-стильбитовой или клиноптилолитовой породы (Холинское и Шивыртуйское месторождения) и синтетических полимеров - полиакриламида (ПАА, 130617, Китай), поливинилового спирта (ПВС, 02-1799, Китай) в истирателе вибрационном чашевом ИВЧ-3 в течение 3 минут (доза подведенной механической энергии - 2,16 кДж/г, масса навески в размольном стакане – 50 г).

ИК-спектры регистрировали инфракрасным Фурье-спектрометром SHIMADZU FTIR-8400S в области 4000-400 $см^{-1}$ в таблетках с KBr. Рентгенограммы получали методом порошковой дифракции на приборе ДРОН – 3.0, CuK_{α}–излучение, Ni – фильтр, U = 25 кВ, I = 20 мА, 2θ = 3 – 65°, шаг 0.05°, расшифровали с программой поиска фаз Diffrac^{plus}, PDF - 2, 2007 г. Нефтеемкость образцов (К, г/г) определяли по относительному увеличению массы нефтенасыщенных образцов за вычетом холостой пробы на 1 грамм сухого сорбента, с помощью весов AR2140.

Таблица 1 – Состав фаз, отношение интенсивностей полос поглощения и нефтеемкость

Порода	Полимер	Содержание фаз, мас. %			$\frac{I_{600}}{I_{460}}$	К, г/г	Порода	Полимер	Содержание фаз, мас. %		$\frac{I_{600}}{I_{460}}$	К, г/г
		П*	КЛ	СТ					П	КЛ		
Клиноптилолит-стильбитовая	–	0	45	21	0,49	1,30	Клиноптилолитовая	–	0	82	0,71	1,31
	ПАА	5	40	15	0,46	1,14		ПАА	5	75	0,54	1,23
		10	57	9	0,54	1,07			10	75	0,48	1,13
		20	43	38	0,42	1,32			20	58	0,50	1,33
	ПВС	5	41	27	0,60	1,42		ПВС	5	83	0,41	1,37
		10	42	11	0,50	1,41			10	87	0,42	1,45
		20	н.о.	н.о.	0,47	1,49			20	83	0,36	1,55

Примечание. * П – полимер; КЛ – клиноптилолит; СТ – стильбит.

Найдено, что уменьшение отношения интенсивности полос поглощения при 600 и 460 $см^{-1}$, или меры кристалличности клиноптилолита, как правило, сопровождается увеличением нефтеемкости механокомпозитов.

1. Патент SU 1762157 Способ определения кристалличности цеолитов, заявл. 09.08.1989; опубл. 15.09.1992. Бюл. № 34.

ТЕПЛОВАЯ ОБРАБОТКА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Исаева И.Ю., Моренко И.В., Остаева Г.Ю.
Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Москва, Россия
galinaostaeva@mail.ru

Известно, что наночастицы металлов, в том числе меди, имеют повышенную реакционную способность. В связи с чем становится актуальной проблема прогнозирования стабильности структуры и свойств таких наноматериалов, их устойчивости при обычных условиях и при нагреве. Для определения влияния температуры на состав и структуру частиц были изучены медьсодержащие наночастицы, синтезированные восстановлением ионов меди в водных растворах поли-N-винилпирролидона. Размер наночастиц полученных золей составлял 3-10 нм.

Тепловую обработку (20 – 1000°C) проводили в режиме программированного нагрева со скоростью нагрева 10 град/мин в потоке аргона. Нагрев прерывали на различных стадиях, образец охлаждали в токе аргона, определяли фазовый состав образца и оценивали размеры частиц.

Установлено, что исходный образец состоит в основном из наноразмерных частиц Cu_2O, стабилизированных в водном растворе с помощью полимерной оболочки, сохраняющейся при нагреве до 185°C. При этой температуре начинается частичное восстановление Cu_2O до металлической меди. Выделение восстановителя в интервале температур 180 – 350°C сопровождается активным восстановлением оксида. Анализ дифрактограмм показывает, что в образцах существуют две фракции металлических частиц: мелкие (8 – 10 нм) и «крупные» (около 30 нм). Повышение температуры нагрева до 450 и 1000°C приводит к нескольким процессам: 1) прогрессирующее восстановление оксида и формирование «крупных», до 60 нм, частиц меди; 2) полное восстановление золя Cu_2O до металла с одновременным образованием фазы Cu_2O на поверхности частиц Cu за счет воздействия остаточного кислорода в аргоне; 3) разложение полимера, сопровождающееся образованием аморфной фазы углерода.

Полученные результаты находились в превосходном соответствии с данными энергодисперсионной спектроскопии и данными электронной просвечивающей микроскопии и электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения о морфологии и микроструктуре указанных образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FSFM-2020-0010).

СКРИНИНГОВЫЙ МЕТОД ДИАГНОСТИКИ ДЕЙСТВИЯ АЛЬФА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Зайцев В.В.[1] , Ручьева О.А.[2]
[1]*МГЭУ, 119049, Москва, Ленинский пр-т., д. 8, стр. 16*
[2]*КГСХА, 156530, Костромская обл., Караваево, д.34*
e-mail: mosconfere@rambler.ru

В практической медицине широко применяются вероятностные подходы. Например, уровень значимости. Как правило он не более 0,05 или 0,01, что означает наличие ошибки первого рода в одном или пяти случаях из ста. Целью настоящей работы является обоснование применение математического описание марковского процесса с дискретными состояниями и непрерывным временем на примере случайного процесса в системе энтропийного анализа динамических систем (система дифференциальных уравнений А. Н. Колмогорова) для графа, например, из 4-х вершин с дополнительным уравнением

$$\sum_{i=0}^{3} p_i(t) = p_0(y) + p_1(t) + p_2(t) + p_3(t) = 1. \quad (1)$$

В вершинах графа помещались регистрируемые в поле зрения поляризационного микроскопа игольчатые кристаллы (P_0), сферолиты ($P_{2)}$, дендриты (P_3) и двойные (P_1). Их плотность определяла значение потока из вершин. В качестве модели введения энергии альфа-излучателей в биологическую модель смеси лецитина (5 %) с водой и плазме крови было принято обычное уравнение для поглощённой дозы:

$$Д = \frac{ЭРОА_{(Rn+Tn)} \times T \times V \times 10^{-3} \times 6 \times 10^{6} \times 1{,}6 \times 10^{-19}}{m},$$ где:

Д – поглощенная доза, Гр; $ЭРОА_{(Rn+Tn)}$ – эквивалентная равновесная объемная активность радона и торона в воздухе, Бк×м^{3}; Т - время барботации, сек; V- объем радон содержащей смеси, пропускаемый за время Т, л; 6×10^{6} - энергия излучения альфа-частиц, эВ; m - масса пробы смеси лецитина, кг; 1,6×10^{-19} – коэффициент, учитывающий систему единиц. Работа оригинальной экспериментальной установки позволяла регулировать и точно определять объём V проходящей радон содержащей смеси за время Т, и изменяя Т, m и V, регулировать вводимою дозу Д (грей) в соответствии с математической моделью.

Для максимального потока под действием альфа – излучения y_{31}= 3 и y_{20} = 3 и всех других потоках 2-1 решение методом Крамера позволяет получить численные значения для состояний

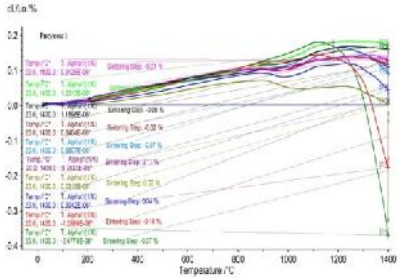
$$p_0 = 0{,}4,\ p_1 = 0{,}2,\ p_2 = 0{,}27,\ p_3 = 0{,}13.$$

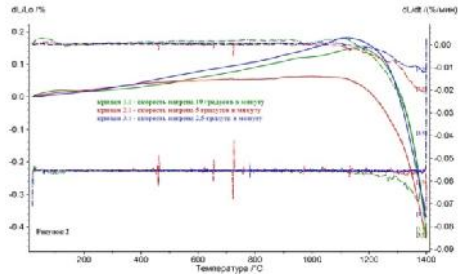
Согласно теории точечной теплоты, радиация вызывает нагревание отдельных точек до очень высокой температуры, что и ведет, в конечном счете, к биологическому поражению. Несмотря на то, что теория точечной теплоты была отвергнута, от нее остался «принцип попадания». В настоящих исследованиях изменение дозы альфа - излучения и экранирование гамма - излучения показало, что «принцип попадания» (мишенный эффект) развивается за 1-2 часа, а СПОЛ за 24-26 часов. Полученные результаты стохастического скринингового подхода согласуются с общей динамикой действия радиации на состояние биологических кристаллических систем.

КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО, ПОЛУЧЕННОЕ НА ПЛАЗМОТРОНАХ ОАО «ДИНУР» ИЗ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА РАМЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, И ЕГО ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ

Колобов А.Ю..[1,2], Сычева Г.А.[2]
[1]*JSC "DINUR", 623103, city of Pervouralsk, Sverdlovsk region, Ilyich street,1*
[2]*Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, 199034, St. Petersburg, nab. Makarova 2*
art.kolobov@yandex.ru

В центральной заводской лаборатории ОАО «ДИНУР» проводятся систематические исследования (химанализ, РФА, дилатометрия, термоанализ) свойств кварцевого стекла и изделий из него. Впервые на высокотемпературном дилатометре DIL-402 компании «Netzsch» (Германия) получены кривые разогрева-охлаждения для 10 циклов обжига. Смоделирован процесс службы кварцевого стекла, выплавленного на плазматронах ОАО «ДИНУР», в зависимости от скоростей нагрева 2.5, 5 и 10 градусов в минуту. Проведены разогрев и последующие изотермические обжиги при температурах 1200, 1300, 1400 °С в течение 1, 2 и 5 часов. Получены зависимости изменения линейных размеров от максимальной температуры 1400 °С и данные по коэффициентам теплового линейного расширения (КТЛР). Оценены скорости усадки образцов из кварцевого стекла. Установлено, что для первичного и повторного обжига кварцевого стекла всю область исследуемых температур можно разбить на два достаточно чётко различающихся интервала. Первый - среднетемпературный (до 1200 °С), то есть в условиях, когда структура стекла сохраняется в основном «замороженной». В нем коэффициент расширения положителен и относительно мало меняется с изменением температуры. Этот интервал температур представляет максимальный интерес для большинства современных практических применений кварцевого стекла. Второй - высокотемпературный (свыше 1200 °С), то есть в условиях, когда вещество находится в метастабильном состоянии. В нем наблюдается резкая зависимость коэффициента расширения от температуры с переменой знака примерно в середине интервала. Для последующих обжигов (рис. 1) два характерных интервала не определяются, изменение длины образца незначительно, коэффициент теплового расширения меняется мало. Методом РФА в исследуемых образцах фиксируется образование кристобалита [1], количество которого возрастает с увеличением температуры и длительности выдержки. Максимальное значение - 23% при изотермической выдержке в течении 5 часов при 1400 °С и 35.5% после 10 циклов «разогрев-охлаждение» до 1400 °С со скоростью нагрева 2.5 °/мин. Установлено, что скорость изменения линейного размера (и абсолютная величина усадки) растет с увеличением скорости нагрева (рис.2). Величина усадки уменьшается с ростом количества нагревов.





1. *Kolobov A.Yu.,Sycheva G.A.* // Physics of the Solid State. 2019. V. 61. N 12. P. 2359.

КАК УСЛОВИЯ СИНТЕЗА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ВЛИЯЮТ НА ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ КРИСТОБАЛИТА

Колобов А.Ю..[1,2], Сычева Г.А.[2]
[1]*JSC "DINUR", 623103, city of Pervouralsk, Sverdlovsk region, Ilyich street,1*
[2]*Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, 199034, St. Petersburg, nab. Makarova 2*
art.kolobov@yandex.ru

Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей решеткой, определенным химическим составом и определенным распределением атомов по элементарной ячейке решетки. В общем случае параметры ячейки определяются путем измерения межплоскостных расстояний для ряда линий с известными индексами отражения hkl. Кристобалит имеет две модификации: высокотемпературную – α-кристобалит и низкотемпературную – β-кристобалит. Температура перехода одной модификации в другую зависит от степени совершенства кристаллической решетки, которая в свою очередь определяется «тепловой историей» и содержанием примесей. Чем меньше примесей содержит

кристобалит и чем выше температура его образования (из других модификаций кремнезёма), тем более совершенна его кристаллическая решётка. Расчёт кристаллической ячейки кристобалита представляет собой простейшую задачу рентгеноструктурного анализа, поскольку тетрагональная сингония ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$) обладает средней категорией симметричности (характеризуется наличием одной оси симметрии выше второго порядка). Откуда вытекает взаимосвязь межплоскостных расстояний d с параметрами a и c элементарной ячейки, представленных через кристаллографические индексы (hkl) и выражается квадратичным уравнением: $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + (la/c)^2}{a^2}$. Синтез кристобалита проводили из кварцевого стекла с разными скоростями нагрева (2,5-5,0-10,0 градусов в минуту до 1400 ^{0}C многократно до 10 циклов «нагрев-охлаждение», рисунок 1) и с изотермическими выдержками в течении 1-2-5 часов при 1200-1300-1400 °C на высокотемпературном дилатометре DIL-402. Методом РФА (ДРОН-7) установлено [1], что с увеличением скорости нагрева в ряду 2,5-5,0-10,0 градусов в минуту наблюдается незначительное смещение максимумов дифракционных пиков в область больших углов (например, для рефлекса 101 – 4,01-4,02-4,03×10^{-10} м). Решая квадратичное уравнение, находим значения параметров ячейки в зависимости от скоростей нагрева (2,5-5,0-10,0 градусов в минуту): a 4,96-4,98-5,00×10^{-10} м, параметр c, соответственно, 6,813-6,811-6,808×10^{-10} м. При обжиге образца кварцевого стекла в туннельной печи параметрaсоставил 5,02×10^{-10} м, c6,95×10^{-10} м. Максимальная температура обжига в туннельной печи до 1390 °C, время прохождения всех зон (разогрева, обжига и охлаждения) составляет 10-14 суток в зависимости от конкретных настроек и прогоночных режимов. Показано, что параметры кристаллической решётки (как следствие, объём ячейки) кристобалита зависит от условий синтеза («тепловой истории»), наличия остаточной аморфной фазы.

Рисунок 1. Дифрактограммы кварцевого стекла после 10 циклов нагрев-охлаждение до 1400 °C со скоростями нагрева 2,5-5,0-10,0 градусов в минуту (красная-зелёная-чёрная кривая) и обжиг кварцевого стекла в туннельной печи (синяя кривая)

Kolobov A.Yu., Sycheva G.A. // Physics of the Solid State. 2019. V. 61. N 12. P. 2359.

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ДАТЧИКИ НА ОСНОВЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО АНАЛИЗА АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Козлов А.А.[1], Иванов А.В.[2], Аксенов А.С.[1], Дворецкий В.А.[1]
[1]*РТУ МИРЭА (ИТХТ), Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
anar42@yandex.ru

Предложен подход к детектированию, потенциально имеющий высокую чувствительностью к различным ароматическим соединениям, близким по химическому строению, основанный на срыве усиления генерации лазерного излучения раствором красителя при перестройке интерферометра Фабри-Перо (ИФП), состоящего из полистирольных фотонных кристаллов (ФК).

Детектор представляет собой кварцевую кювету, на противоположных гранях которой, с внешних сторон, имеются подложки, с нанесенными на них ГЦК ФК из полистирольных микросфер, с узким распределением по размерам и средним диаметром 260 нм [1]. Они выступают в качестве спектрально селективных зеркал с изменяемым максимумом отражения. На одной стороне, между подложкой с ФК и поверхностью кюветы, находится плоская вставка из слоя полидиметилсилоксана (ПДМС) толщиной 0.1 мм, покрывающая слой ФК. В кювету наливают раствор флуоресцентного лазерного красителя 4-дицианометилен-2-метил-6-[пара-(диметиламино)стирил)]-4Н-пирана (DCM) в 2% растворе диметилсульфоксид**а** в толуоле [2]. Систему возбуждают лазерным излучением с λ=532 нм. Максимум интенсивности в спектре флуоресценции DCM составляет λ = 650 нм. Само устройство представляет собой усилитель флуоресценции, где в качестве резонатора используется ИФП на плоских пластинах с полимерными ФК. При попадании паров ароматических соединений на ПДМС-защищенный ФК происходит диффузия молекул аналита в структуру. За счет набухания ПДМС и ПС происходит увеличение межплоскостного расстояния, что в соответствии с уравнением Брэгга батохромно изменяет положение максимума отражения. Нарушается селективность передачи отраженного излучения, что приводит к срыву усиления флуоресценции в кювете устройства. Срыв усиления фиксируется видеорегистратором с фильтром, позволяющим детектировать излучение только в области флуоресценции красителя. Интерференция внутри резонатора на базе ФК сужает спектр флуоресценции и, при срыве усиления, можно наблюдать как уменьшение ее интенсивности, так и уширение ее спектра.

С помощью такого устройства можно детектировать пары как отдельных веществ малой концентрации, так и компоненты различных ароматических веществ, в сложных смесях.

1. *Большаков Е.С., Иванов А.В., Гармаш А.В., Самохин А.С., Козлов А.А., Золотов Ю.А.* Ж. неорг. химии, 2021, **66**, 220-228.
2. Копылова Т.Н., Светличный В.А., Самсонова Л.Г. *Квант. электроника*, 2003, **33**, 807 – 810.

ДЕТЕКТОРЫ ТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНА ДЛЯ АНАЛИЗА ДЕФЕКТОВ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР

Козлов А.А., Буряков А.М., Дворецкий В.А., Хусяинов Д.И.
[1]*РТУ МИРЭА (ИТХТ), Москва, Россия*
anar42@yandex.ru

Предложен метод детектирования дефектов упорядоченных структур - фотонных кристаллов (ФК), состоящих из полистирольных микросфер. ФК представлял собой гексагональный (Рис.1а) или кубический (Рис.2а) плотноупакованный 2-D монослой из полистирольных микросфер диаметром 213мкм, сшитых дивинилбензолом, и нанесенный на поликарбонатную подложку. Образец ФК облучали широкополосным, линейно поляризованным излучением терагерцового диапазона, шириной 3,5 ТГц. Спектр отраженного излучения от поверхности ФК значительно более узок (более чем в 2 раза), по сравнению с падающим излучением (аналогично фотонным кристаллам видимого диапазона в более ранней работе) [1]..

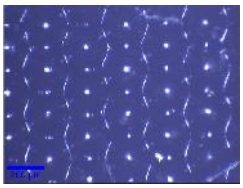


Рис.1а

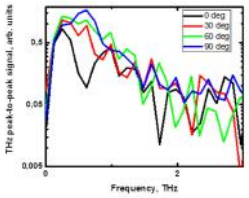


Рис.1б

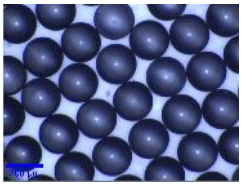


Рис.2а

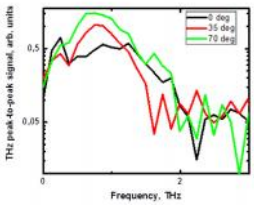


Рис.2б

Узость спектра возникала из-за наличия запрещенных зон в структуре ФК, и было обусловлено интерференцией Брэгга – Снеллиуса. Разница топологий исследуемых упаковок между гексагональной и кубической структурами ФК (Рис.2а, 2б), приводило к значительным различиям спектра отраженного излучения. Наличие дефектов в структуре ФК нарушало фазовые условия интерференции внутри упаковки [2], что приводило к появлению узких «провалов» в отраженном спектре излучения (Рис.2а, 2б). При этом, для различных углов поляризации, изменялись как частоты, так и ширина «провала».
Данные эксперимента показывают возможности определения дефектов в упорядоченных структурах ФК с различными топологиями, в том числе и по различным кристаллографическим направлениям.

1. *Иванов А.В., Большаков Е.С., Апяри В.В., Козлов А.А., Горбунова М.В., Абдуллаев С.Д.* Ж. аналит. химии, 2019, **74**, 154-160.
2. Кособукин В.А. *Физика тв. тела*, 2005, **47**, 1954 - 1963 .

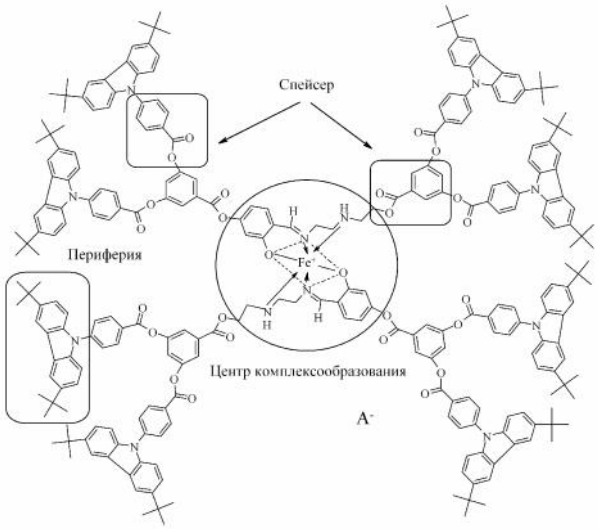
СИНТЕЗ НОВОГО КЛАССА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЗОМЕТИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III)

Червонова У.В., Груздев М.С., Колкер А.М.
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
uch@isc-ras.ru

Значительную роль в развитии координационной химии в качестве лигандов играют основания Шиффа (азометины), благодаря способности образовывать устойчивые комплексы переходных металлов. Интерес к дизайну, синтезу и характеристике подобного рода соединений связан с их химическими и

физическими свойствами, биологической активностью и потенциальным применением в качестве хемосенсоров, катализаторов и оптических материалов.

Синтезированные в работе координационные соединения представляют собой билигандные системы *[2LFe]A* (где A = NO_3^-, Cl^-, PF_6^-), сочетающие функциональные свойства дендримерного окружения и металлоцентра. За счет обеспечения периферии большим числом карбазольных фрагментов удалось увеличить π-сопряженную систему, повысить степень разветвления, а также растворимость целевых соединений. Путем выполнения последовательности реакций (образование основания Шиффа и комплексообразование) между «строительными блоками» – альдегидный и амино-фрагменты и соль Fe^{3+} – без выделения лиганда из раствора (*onepot reaction*) осуществлялась сборка целевой структуры металлокомплекса (Рисунок).



Такая схема может быть легко адаптирована для получения модифицированных аналогов, необходимых для изучения соотношения «структура – свойства» в ряду соединений.

Чистота и структура целевых соединений установлены по данным гель-вытеснительной хроматографии, ИК, ^{1}H ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгено-структурного и термоанализа.

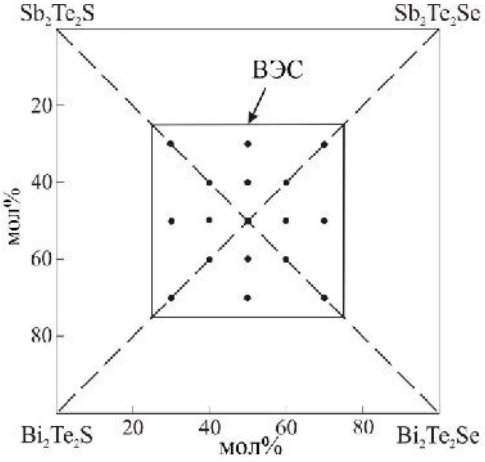
Термогравиметрический анализ показал высокую температурную устойчивость образцов (T_{dec} > 200 °C). Квантовый выход флуоресценции в дихлорметане, рассчитанный относительно раствора бисульфата хинина в 0.1 N H_2SO_4, составил порядка 22, 44, 80 % для NO_3^-, PF_6^-, Cl^- соответственно. Методом ЭПР спектроскопии в температурном интервале 145-340 K установлено высокоспиновое состояние центров Fe(III).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области в рамках научного проекта № 18-43-370021 р-а.

ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ СО СТРУКТУРОЙ ТЕТРАДИМИТА

[1]Алиев Ф.Р., [2]Имамалиева С.З., [1]Салимов З.Э., [1,3]Бабанлы Д.М.
[1]*Азербайджанский Госуниверситет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан*
[2]*Институт Катализа и Неорганической химии НАНА, Баку, Азербайджан*
[3]*Азербайджано-французский университет (UFAZ), Баку, Азербайджан*
samira9597a@gmail.com

Развитие современного материаловедения привело к необходимости усложнения составов конструкционных и функциональных материалов. В последние годы внимание исследователей все больше привлекают высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) [1]. К этому классу материалов относятся сложные сплавы, включающие не менее пяти элементарных компонентов, причем содержание каждого из них не должно быть меньше 5 ат%. Важнейшим требованием к ВЭС является образование гомогенной и термодинамически стабильной фазы. В качестве ВЕС обычно рассматриваются металлические сплавы. Однако нетрудно показать, что вышеуказанным требованиям удовлетворяют также многокомпонентные полупроводниковые фазы, в частности, твердые растворы халькогенидов. Минерал тетрадимит – Bi_2Te_2S имеет ряд бинарных и тройных структурных аналогов, проявляющих интересные термоэлектрические и оптические свойства [2]. В последнее десятилетие показано, что эти фазы проявляют также свойства топологического изолятора и имеют большой потенциал для различных приложений от спинтроники до медицины и систем безопасности [3].



В настоящей работе представлены новые данные о синтезе и идентификации пятикомпонентных фаз с тетрадимитоподобной структурой в системе Sb_2Te_2S-Bi_2Te_2S-Bi_2Se_2S-Sb_2Se_2S (A).

Нетрудно показать, что сплавы системы А с содержанием исходных тройных фаз от 25 до 75 мол% исходных соединений содержат не менее 5 ат% элементарных компонентов (**Рис.**) и в случае однофазности их можно считать ВЭС.Синтез сплавов вышеуказанной системы по разрезу Sb_2Se_2S-Bi_2Se_2S проводили сплавлением соответствующих элементарных компонентов высокой степени чистоты (99.999%, Alfa Aesar) в вакуумированных (~ 10^{-2} Па) кварцевых ампулах при 800 °С с последующим гомогенизирующим отжигом при 450 ºС в течение 300 часов. Полученные образцы исследовали методом порошковой рентгенографии (дифрактометр D2 PHASER фирмы Bruker; CuKα-излучение). Дифрактограммы были обработаны с помощью компьютерной программы EVA. Установлено, что все полученные сплавы (25-75 мол% Bi_2Te_2S) однофазны и имеют структуру тетрадимита.

1. E.P.George, D.Raabe, R.O.Ritchie. *Nature Reviews Materials*, 2019, **4**, 515–534
2. S.J.Joo, B.Ryu, J.H.Son, et al. *J. Alloys Compd*., 2019, **783**, 448–454.
3. M.B.Babanly, E.V.Chulkov, Z.S.Aliev et al. *Russ. J. Inorg. Chem*., 2017, **62**, 1703–1729.

3D MODELING OF THE PHASE DIAGRAMS OF THE Tl_9GdTe_6 -$2Tl_4PbTe_3$ AND Tl_9GdTe_6-Tl_9BiTe_6 SYSTEMS

[1]Imamaliyeva S.Z., [2]Sultanova S.G., [2]Mirzoyeva A.M., [1]Mamedov A.N.
[1]*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan*
[2]*Baku State University, Baku, Azerbaijan*
samira9597a@gmail.com

Subtelluride Tl_5Te_3 which exhibits thermoelectric properties due to the peculiarities of the crystal lattice, has many ternary analogs of the types Tl_9AX_6 and Tl_4BX_3 (A-Sb, Bi, REE; B-Sn, Pb, REE; X-Se, Te) also possessing several functional properties. Development of methods for directed synthesis of new materials is based on reliable data on phase equilibria and thermodynamic data of the corresponding systems. Systems composed of structural analogs are especially interesting, since the formation of continuous solid solutions is expected in them. To obtain new variable composition phases with Tl_5Te_3 -structure, the phase relations in a some systems consisting of Tl_5Te_3 and its ternary analogs, were studied [1,2]. It was obtained that studied systems are characterized by formation of continuous series of solid solutions.

This work is aiming 3D modeling of the phase diagrams of the Tl_9GdTe_6 -$2Tl_4PbTe_3$ and Tl_9GdTe_6-Tl_9BiTe_6 using the DTA data of the ternary system [2]. For the analytical description of the liquidus and solidus of the Tl_9GdTe_6 -$2Tl_4PbTe_3$ and Tl_9GdTe_6-Tl_9BiTe_6 systems, the technique described in [3] was used. The temperature dependence of the liquidus and solidus on the composition for these systems, has the following forms (equations are represented in computer variation).

For alloys (1-x)($Tl_8Pb_2Te_6$)– x(Tl_9GdTe_6):

$$T,K(liq)= 893.98-53.3*x-40.48*x\^2 \quad (1)$$

$$T,K(sol)= 892.6-138.2*x-45.77*x\^2 \quad (2)$$

$$T,K(liq,TlGdTe_2)= -840+3989*x-1961*x\^2 \quad (3)$$

For alloys (1-x)(Tl_9BiTe_6)– x(Tl_9GdTe_6):

$$T(liq) = 830-30*x+4.113*x+11.31*x\^2-15.328*x\^3 \quad (4)$$

$$T(sol) = 830-30*x-8.16*x+7.568*x\^2+0.54*x\^3 \quad (5)$$

$$T(liq,TlGdTe_2) = 963.5-3210*x+7185.7*x\^2-3750*x\^3 \quad (6)$$

Equations (1-6) are visualized in Fig. 1:

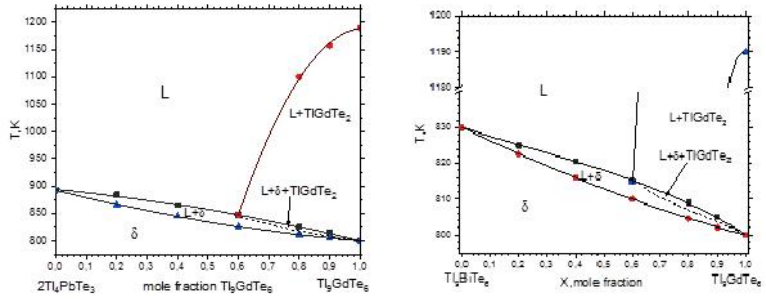


Fig. Phase diagrams of the Tl_9GdTe_6 -$2Tl_4PbTe_3$ and Tl_9GdTe_6-Tl_9BiTe_6 systems: symbols are results of [1], curves are visualized by equations (4-6).

1. S.Z.Imamaliyeva, D.M.Babanly, D.B.Tagiev et al. *Russ.J.Inorg.Chem*, 2018, **63**, 1703-1730
2. S.Z.Imamaliyeva, G.I.Alakbarzade, Z.E.Salimov et al. *Chem.Probl*, 2018, **4**, 495-504.
3. S.Z.Imamaliyeva, G.I.Alakbarzade, A.N.Mamedov et al. / In: 14th Intern.Conf. on Theory and Application of Fuzzy Systems and Soft Computing – ICAFS-2020, p.480-489

REINVESTIGATION OF THE PHASE EQUILIBRIA IN THE $PbTe$-Bi_2Te_3 SYSTEM

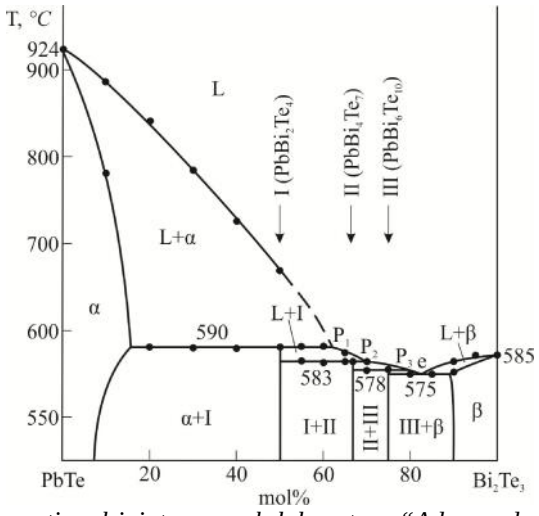
Gojayeva I.M., Orujlu E.N., Aghazade A.I., Babanly M.B.
Institute Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS, Baku, Azerbaijan
elnur.oruclu@yahoo.com

One major class of thermoelectric materials is represented by $A^{IV}Te$-$B^{V}{}_2Te_3$ (A^{IV}= Ge, Sn, Pb; B^{V}= Sb, Bi) alloys are also exhibited properties of a topological insulator [1]. These systems contain ternary phases with $A^{IV}B^{V}{}_{2n}Te_{3n+1}$ general formula which experimentally verified to have topologically nontrivial surface states [2,3]. An analysis of existing literature data shows that despite numerous studies, the phase diagram of the $PbTe$-Bi_2Te_3 system is contradictory. For this reason, the titled system has been re-studied again to construct a new refined phase diagram that reflects the more accurate description of phase equilibria.

The samples of the $PbTe$-Bi_2Te_3 system were synthesized from pre-synthesized $PbTe$ and Bi_2Te_3 compounds inside sealed silica ampoules under vacuum conditions. Depending on the composition, the samples were melted in the 800-950 ° C temperature range for 4 h followed by quenching in ice water. The samples were further annealed at 550°C for 800 h to achieve an equilibrium state.

The anneled samples were analyzed using DTA (LINSEIS HDSC PT1600 system with a rate of 10°C/min), PXRD (Bruker D2 PHASER diffractometer) and SEM (PhilipsXL-30 FEG) methods. According to PXRD and SEM results, samples corresponds to $PbBi_2Te_4$, $PbBi_4Te_7$, $PbBi_6Te_{10}$ stoichiometric compositions are practically single-phase and their calculated unit cell parameters agrees well with literature data [4].

According to the new version of the phase diagram consturcted by us (Fig.) the listed ternary compounds melt peritectically at 590, 583, 578°C, respectively. There is also a wide range of solid solutions are formed based on both starting $PbTe$ and Bi_2Te_3 binary compounds. Previously reported $Pb_2Bi_6Te_{11}$ and $PbBi_8Te_{13}$ compounds were not observed in our studies.



The work has been carried out within the framework of the international joint research laboratory "Advanced Materials for Spintronics and Quantum Computing" (AMSQC) established between Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS (Azerbaijan) and Donostia International Physics Center (Basque Country, Spain).

References

1. M.B.Babanly., E.V.Chulkov, Z.S. Aliev, et al. *Russ.J.Inorg.Chem.*, 2017, **62**, 1703–1729.
2. Ch. Lee, J.N. Kim, J. Tak, et al. *AIP Advances*, 2018, **8,** 115213-5
3. D.Pacile, S.V.Eremeev, M.Caputo, et al. *PSS- Rapid Research Letters*, 2018, **12,** 1800341-4
4. O.G.Karpinskii, L.E.Shelimova, E.S.Avilov, et al. *Inorganic Materials*, 2002, **38**, 17–24.

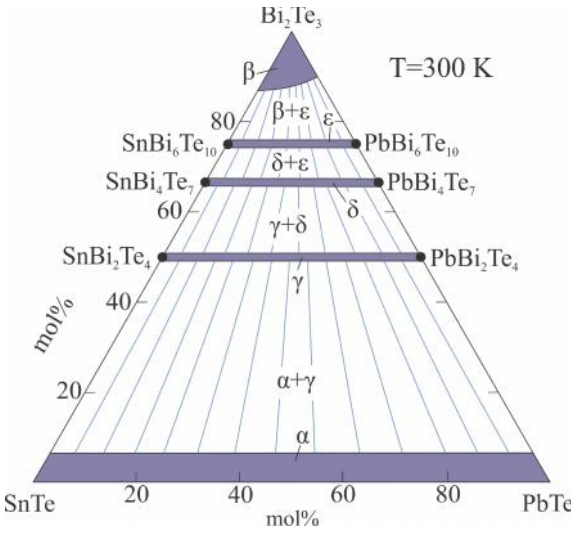
EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF SOLID-PHASE EQUILIBRIA IN THE $SnTe$-$PbTe$-Bi_2Te_3 SYSTEM

Aghazade A.I., Orujlu E.N., Babanly M.B.
Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, NAS of Azerbaijan
aytenagazade94@gmail.com

Up to now, ternary compounds in the $A^{IV}Te{\cdot}mB_2{}^{V}Te_3$ (A^{IV}-Ge, Sn, Pb; B^{V}-Sb, Bi) homologous series have been verified with experimental results as three-dimensional topological insulator materials [1,2]. The study of A^{IV}-B^{V}-Te systems is quite attractive for searching for better host materials to achieve the desired properties [3].

This work aims to investigate the solid phase equilibria of the $SnTe$-$PbTe$-Bi_2Te_3 system, which is expected to have $Sn \leftrightarrow Pb$ substituted tetradymite-type layered solid solutions based on binary and ternary compounds. Starting compounds were synthesized from high purity (purchased from Alfa Aesar) elementary components. The synthesis was carried out by melting elemental components in a vacuum (10^{-2} Pa) sealed quartz ampoules at temperatures ~50^0 higher their melting point.

All samples of the studied system were prepared using pre-synthesized starting compounds. Prepared samples were heated at 1000 K for 5 h and then quenched in ice water. Additionally, all quenched samples were annealed at 730–750 K for 800 hours and slowly cooled to form equilibrium phases. The obtained alloys were examined by powder X-ray diffraction (Bruker D2 PHASER diffractometer) and differential thermal analysis (LINSEIS HDSC PT1600 system) methods.A solid-phase equilibrium diagram of the SnTe-PbTe-Bi_2Te_3 system at 300K was constructed according to differential thermal analysis and powder X-ray diffraction data (Fig.). It can be seen continuous series of solid solutions with tetradymite-type structure are formed in 3 sections of the system: $SnBi_2Te_4$-$PbBi_2Te_4$ (γ-phase), $SnBi_4Te_7$-$PbBi_4Te_7$ (δ- phase) and $SnBi_6Te_{10}$-$PbBi_6Te_{10}$ (ε-phase). Besides, there are wide areas of substitutional solid solutions in the boundary SnTe-PbTe system as well. The obtained tetradymite-type solid solutions are of great interest as materials with topological insulator properties.



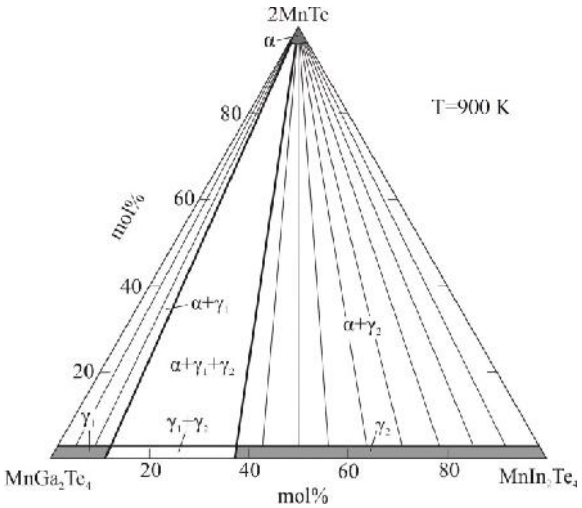
The work has been carried out within the framework of the international joint research laboratory "Advanced Materials for Spintronics and Quantum Computing" (AMSQC) established between Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS (Azerbaijan) and Donostia International Physics Center (Basque Country, Spain).

1. D. Pacile, S.V. Eremeev, M. Caputo, et al. *pss (RRL)*, 2018, **12**(12), 1800341-8.
2. M. Nurmamat, K. Okamoto, S. Zhu, et al. *ACS Nano*, 2020, **14**(7), 9059-9065.
3. M.B. Babanly, E.V. Chulkov, Z.S. Aliev, et al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, **62**, 1703-1729.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТРУКТУРЫ ФАЗ В СИСТЕМЕ $MnTe$-$MnGa_2Te_4$-$MnIn_2Te_4$

[1]Мамедов Ф.М., [2]Амирасланов И.Р., [2]Махмудова М.А., [1]Бабанлы М.Б.
[1]Институт Катализа и Неорганической Химии НАНА, Азербайджан
[2]Институт Физики, НАНА, Азербайджан
faikmamadov@mail.ru

Сложные халькогениды на основе 3d-переходных элементов весьма перспективны для создания лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и др. функциональных устройств управляемых магнитным полем [1-3]. В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе $MnTe$-$MnGa_2Te_4$-$MnIn_2Te_4$ и кристаллических структур промежуточных фаз. Исходные соединения были синтезированы сплавлением высокочистых элементарных компонентов в откачанных до ~10^{-2}Па и запаянных кварцевых ампулах. Образцы исследуемой системы готовили сплавлением синтезированных соединений с последующим отжигом при 900 K (300 ч) и закалкой. Исследования проводили методами дифференциального термического анализа (Netzsch STA449 F3, платин-платинородиевые термопары) и порошковой рентгенографии (дифрактометр D2 Phaser, $CuK_{\alpha1}$-излучение). На основании экспериментальных данных построены диаграмма твердофазных равновесий при 900 K (**Рис.**) и проекция поверхностей ликвидуса системы $MnTe$-$MnGa_2Te_4$-$MnIn_2Te_4$. Установлено, что система характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе соединений $MnGa_2Te_4$ (γ_1), $MnIn_2Te_4$ (γ_2). γ_1 и γ_2- фазы находятся в коннодной связи с твердыми растворами (α-фаза) на основе MnTe. Ликвидус состоит из полей первичной кристаллизации α-, γ_1- и γ_2 -фаз. Установлены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. На основе порошковых дифракционных данных определены области гомогенности, типы и параметры



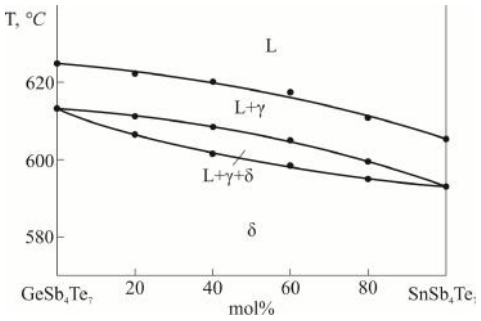
кристаллических решеток γ_1- и γ_2 –фаз. Методом Ритвельда с использованием программы TOPAS-4.2 уточнена кристаллическая структура γ_2 –фазы состава $MnGaInTe_4$.
Установлено, что оно кристаллизуется в тетрагональной сингонии (Пр.гр I-4) с параметрами решетки: *a* = 6.1028(2) Å, *c* = 12.9773(4) Å. В кристаллической решетке этой фазы атомы галия занимают собственную кристаллографическую позицию, что позволяет охарактеризовать ее как индивидуальное химическое соединение.

1. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te. Ed.Ahluwalia G.K. Springer, 2016.
2. B. R. Myoung, J. T. Lim, C. S. Kim, *J. Magn. Magn. Mater*. 2017, **438**, 121–125.
3. M. M. Otrokov, I. I. Klimovskikh, Bentmann H., et al. *Nature*, 2019, **576**, 416-42

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $Ge_{1-x}Sn_xSb_2Te_4$ и $Ge_{1-y}Sn_ySb_4Te_7$ СО СЛОИСТОЙ ТЕТРАДИМИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

[1]Набиев Э.Р., [2]Алекперова Т.М., [1]Юсибов Ю.А., [3]Бабанлы М.Б.
[1]Гянджинский Государственный Университет
[2]Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности
[3]Институт Катализа и Неорганической Химии НАНА
babanlymb@gmail.com

Тройные соединения с общими формулами $A^{IV}B^{V}{}_2Te_4$, $A^{IV}B^{V}{}_4Te_7$, $A^{IV}B^{V}{}_6Te_{10}$ и др., (A^{IV}-Ge, Sn, Pb; B^{V}-Sb, Bi), кристаллизующие в тетрадимитоподобной слоистой структуре, давно находятся в сфере внимания исследователей как термоэлектрические материалы с низкой теплопроводностью [1]. Недавние исследования показали, что указанные соединения проявляют также свойства топологического изолятора, что делает их чрезвычайно перспективными для использования в спинтронике, квантовых вычислениях, терагерцевых детекторах и т.д. [2].
Одним из эффективных путей оптимизации свойств этих соединений является получение твердых растворов на их основе.
В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системах $GeSb_2Te_4$-$SnSb_2Te_4$ и $GeSb_4Te_7$-$SnSb_4Te_7$.
Изоструктурность исходных соединений и близость параметров решетки позволяет ожидать образование в них широких областей твердых растворов замещения. Исходные тройные соединения и сплавы вышеуказанных систем синтезировали сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных (~10^{-2}Па) кварцевых ампулах. После сплавления образцы были закалены от 900 K вбрасыванием ампул в холодную воду, а затем отожжены при 700 K в течение 1000ч. Исследования проводили методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system), РФА (дифрактометр Bruker D8, CuK_α-излучение) и СЭМ (PhilipsXL-30 FEG).
Индицированием порошковых дифрактограмм установлено, что все сплавы исследуемых систем однофазны и имеют тетрадимитоподобную слоистую структуру, характерную для исходных соединений. На основании данных ДТА построены Т-х диаграммы систем $GeSb_2Te_4$-$SnSb_2Te_4$ и $GeSb_4Te_7$-$SnSb_4Te_7$. Установлено, что обе системы неквазбинарны в силу перитектического характера образования исходных соединений, но стабильны ниже солидуса.



В качестве примера на **Рис.** представлена фазовая диаграмма системы $GeSb_4Te_7$-$SnSb_4Te_7$. В этой системе из расплава первично кристаллизуется γ-фаза ($Ge_{1-x}Sn_xSb_2Te_4$). Затем протекает перитектическая реакция $L+\gamma \leftrightarrow \delta$, в результате которой сплавы переходят в однофазное состояние δ ($Ge_{1-y}Sn_ySb_4Te_7$).
Полученные новые фазы переменного состава представляют интерес как потенциальные топологические изоляторы и термоэлектрические материалы.

1. А.В.Шевельков *Успехи химии*, 2008, **77**, 3-21
2. M.B.Babanly, E.V.Chulkov, Z.S.Aliev et al. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2017, **62**, 1703–1729

ОСОБЕННОСТИ И НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ТОПАЗА И КВАРЦА, ВЫРАЩЕННЫХ ОДНОВРЕМЕННО В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ХРОМА И НИКЕЛЯ

Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Сеткова Т.В., Бубликова Т.М.
[1]*Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Россия*
balvlad@iem.ac.ru

С учетом ранее полученных результатов по фазовым равновесиям и переносу кремнезема и глинозема в сверхкритических водных растворах [1] были осуществлены опыты по одновременному выращиванию кристаллов топаза и кварца в присутствии хрома и никеля. Рост кристаллов проводился в близнейтральных и кислых фторидных растворах плотностью от 0,05 до 0,5 г/см^3 при температурах от 450 до 720°С в условиях прямого температурного перепада между нижней (более горячей) и верхней (менее горячей) зонами автоклава. Шихтовой кварц и затравки топаза размещались в нижней зоне автоклава, а шихта топаза и затравки кварца – в верхней зоне. Хром и никель поступали в раствор за счет частичного растворения стенок автоклавов, изготовленных из сплава ЭИ 437Б. Продолжительность опытов составляла от 1 до 2 месяцев. В результате, в нижней, более горячей зоне автоклава, происходил рост кристаллов топаза, окрашенных в голубовато-зеленоватый цвет, а в верхней, относительно более холодной зоне, кварцевые затравки обрастали новообразованным слоем кварца сиренево-розового цвета (Рис.1). При электрическом освещении цвет выращенного топаза изменяется на красновато-фиолетовый, а кварца – на сиреневый. Под воздействием ультрафиолетового излучения (337 нм) в топазе проявляется интенсивная флюоресценция пурпурно-красного цвета, а окраска кварца не меняется. Оптические и флуоресцентные спектры указывают, что первичная окраска выращенных кристаллов топаза и кварца, а также интенсивная флюоресценция топаза связаны с изоморфным вхождением в них Cr^{+3} и Ni^{+2}, соответственно. Электронно-зондовый микроанализ выявил содержание хрома в кристаллах топаза не превышающее 0,55 мас. %. Содержание никеля в кристаллах кварца, установленное масс-спектрометрией составляет 0,09 мас. %. Полученные результаты демонстрируют селективный захват различных примесных компонентов при одновременном росте кристаллов топаза и кварца из одних и тех же растворов.

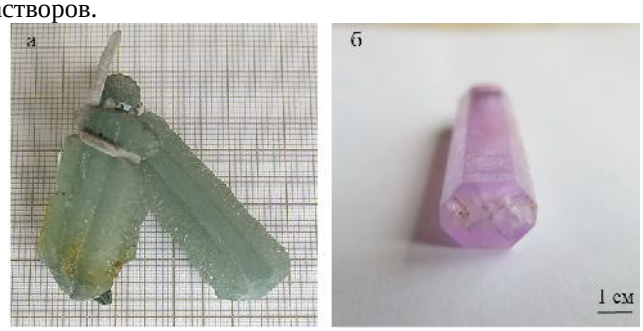


Рис.1 Кристаллы топаза (а) и кварца (б), выращенные одновременно в сверхкритических фторидных растворах.

1. В.С. Балицкий, Д.В. Балицкий, С.Д. Балицкий, К. Аурисичио, М.А. Рома. *Геохимия*, 2006, **2**, 204-211.

PHASE DIAGRAM OF THE $GeBi_2Te_4$-Bi_2Te_3 SYSTEM AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE GERMANIUM-BISMUTH TELLURIDES

[1]Alekberova T.M., [2]Meyer H.-J., [3]Babanly M.B.
[1]*Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan;*
[2]*Institute of Inorganic Chemistry, Eberhard-Karls-University Tubingen, Tübingen, Germany;*
[3]*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS, Baku, Azerbaijan*
turkanbdu@hotmail.com

Ge–Sb(Bi)–Te alloys have been widely applied in optical storage and recently considered a major class of phase-change materials that exhibit reversible crystallization between their amorphous and crystalline phases [1]. Moreover, recent studies have shown that ternary compounds formed in these systems are also three-dimensional topological insulators and can be used in spintronics and quantum computing [2].
The creation and development of methods for controlled synthesis of novel materials are required the available data on the phase relationships in the respective systems and thermodynamic properties of compounds in them.

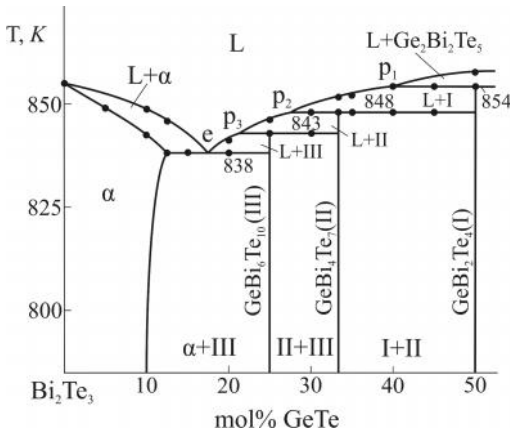
Here we present new data on phase equilibria in the $GeBi_2Te_4$-Bi_2Te_3 system and the thermodynamic properties of germanium-bismuth tellurides.

Compounds and alloys of the title system obtained by melting of high purity elemental components in evacuated quartz ampoule, followed by homogenizing annealing at 500 K for 1000 h.

The investigations were carried out by DTA, PXRD, and EMF measurements of the following concentration cells:

$$\text{(-) GeTe (solid) | glycerol, } Ge^{2+} \text{ | (Ge in alloy) (solid) (+)} \qquad (1)$$

A new version of the phase diagram was built, on which $GeBi_2Te_4$, $GeBi_4Te_7$, and $GeBi_6Te_{10}$ ternary compounds are reflected (Fig.). It was found that all three compounds melt with decomposition according to the peritectic reaction. The assembly of an electrochemical cell and measurements were similar to those reported elsewhere [3]. Equilibrium alloys of the several phase areas of the $GeBi_2Te_4$-Bi_2Te_3-Te system were exploited as the right electrode. EMF was measured by the compensation method in the temperature range of 300–430 K.



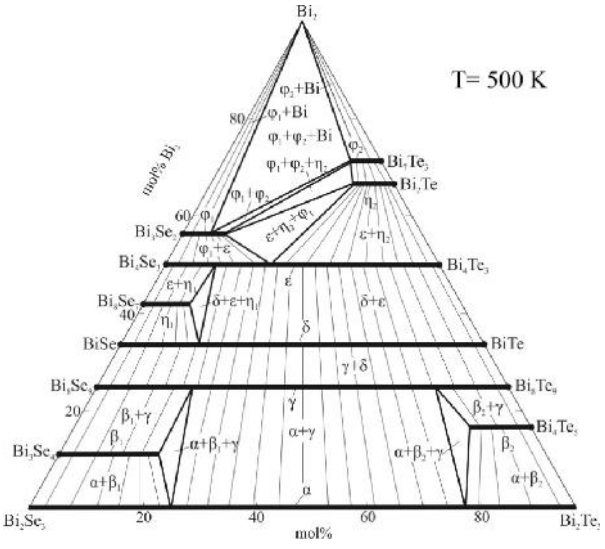
From the data of EMF measurements of cells of type (1), equations of the linear temperature dependence of the EMF were obtained, based on which partial thermodynamic functions of GeTe in alloys were calculated. Using the solid-phase equilibria diagram of the $GeBi_2Te_4$-Bi_2Te_3-Te system, the potensial-forming reactions for the ternary compounds $GeBi_2Te_4$, $GeBi_4Te_7$, and $GeBi_6Te_{10}$ were established, and their standard thermodynamic functions of formation and standard entropies were calculated.

1. T.Siegrist, P.Merkelbach, M.Wuttig. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys*. 2012, **3**, 215–237
2. M.B. Babanly, E.V.Chulkov, Z.S.Aliev, et al. *Russ. J. Inorg. Chem*. 2017, **62**, 1703–1729
3. S.Z.Imamaliyeva, S.S. Musayeva, D.M. Babanly. *Thermochim. Acta*, 2019, **679**, 178319

ДИАГРАММА ТВЕРДОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ Bi - Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3

[1]Зейналова Г.С., [2]Агазаде А.И., [1]Юсибов Ю.А., [2]Бабанлы М.Б.
[1]*Гянджинский Государственный Университет, Азербайджан*
[2]*Институт Катализа и Неорганической Химии НАНА, Азербайджан*
babanlymb@gmail.com

Селениды и теллуриды висмута с тетрадимитоподобной слоистой структурой являются ценными функциональными материалами. Эти соединения, особенно Bi_2Se_3и Bi_2Te_3 и твердые растворы на их основе в течение многих лет интенсивно изучаются как термоэлектрические и оптические материалы [1, 2]. После открытия топологических изоляторов (ТИ) было показано, что указанные фазы также проявляют свойства ТИ и чрезвычайно перспективны для разнообразных приложений, начиная от спинтроники и квантовых расчетов и кончая медициной и системами безопасности [3, 4].



В данной работе представлены результаты исследования твердофазных равновесий системы Bi-Se-Te в области составов Bi-Bi_2Se_3-Bi_2Te_3.

Сплавы синтезировали путем сплавления элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных (~10^{-2} Pa) кварцевых ампулах. После сплавления образцы закаляли вбрасыванием ампул в холодную воду от 1000 K с последующим ступенчатым отжигом при 700 K (1000 ч) и 500 K (20 ч).

По данным РФА сплавов с учетом фазовых диаграмм граничных бинарных систем Bi-Se и Bi-Te была построена диаграмма твердофазных равновесий исследуемой системы при 500 K (**Рис**.).
Как видно, система характеризуется образованием непрерывных рядов твердых растворов по разрезам Bi_4Se_3 - Bi_4Te_3, BiSe – BiTe, Bi_8Se_9 – Bi_8Te_9 и Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3. На основе других селенидов и теллуридов висмута образуются ограниченные твердые растворы. Взаимодействие этих фаз переменного состава приводит к формированию на фазовой диаграмме ряда двух- и трехфазных областей.
Выявленные новые фазы переменного состава представляют интерес как потенциальные топологические изоляторы.
Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики –Грант № EİF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

1. Шевельков А.В. *Успехи химии*, 2008, **77,** 3-21
2. Wang Q., Wu X., Wu L., Xiang Y. *AIP Advances*, 2010, **9,** 025022-8
3. Hogan C., Holtgrewe K., F. Ronci et al. *ACS Nano*, 2019, **13,** 10481-9
4. Viti L., Coquillat D., Politano A. et al. *Nano Letters*, 2016, **16**, 80−87

КРИСТАЛЛЫ ФЛЮОРИТОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}R_xF_{2+x}$ (*R* = Ho, Er, Tm, Yb, Lu; *x*=0.25–0.30) КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ ФОТОНИКИ

Бучинская И.И., Каримов Д.Н.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия
buchinskayaii@gmail.com

Составы многокомпонентных твердых растворов, отвечающие седловинным точкам на поверхности ликвидуса, имеют преимущество перед другими составами за счет своего конгруэнтного характера плавления [1]. В окрестности этих экстремальных точек, также как в точках температурных минимумов или максимумов, коэффициенты распределения компонентов равны 1, что позволяет выращивать из расплава однородные по объему многокомпонентные монокристаллы. В представленной работе методом вертикальной направленной кристаллизации во фторирующей атмосфере выращены трехкомпонентные кристаллы флюоритовых твердых растворов $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}R_xF_{2+x}$ (*R* = Ho, Er, Tm, Yb, Lu) (рис. 1 *а*). Проведена предварительная оценка плотности, показателя преломления, оптических, спектроскопических и теплофизических свойств. Полученные кристаллы имеют относительно высокую однородность распределения компонентов по длине. В качестве примера на рис. 1 *б* представлено изменение состава по длине одного из образцов. Неравномерность распределения компонентов по длине кристаллической були не превышает 1.5 ат.% по данным EDX-анализа.

(*а*) (*б*)

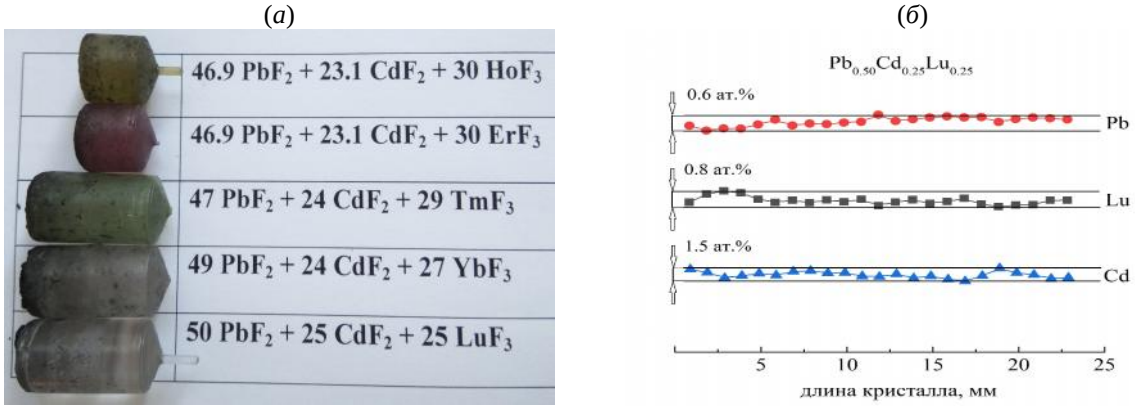


Рис. 1. Внешний вид кристаллических буль *as grown* (*а*). Распределение компонентов вдоль оси роста в кристалле $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ по данным EDX-анализа (*б*).

Кристалл $Pb_{0.47}Cd_{0.23}Ho_{0.30}F_{2.30}$ демонстрирует эффективную апконверсионную люминесценцию в красной области спектра при возбуждении в ИК-диапазоне (1.9 мкм).
Изученные твердые растворы можно рассматривать как перспективные кристаллические среды для фотоники и ионики.

1. П.П. Федоров, И.И. Бучинская. *Успехи химии*, 2012, **81**(1), 1–20.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РОСТА ПЛЕНКИ ГАЗОВОГО ГИДРТА ВДОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ВОДА–ГАЗ

Власов В.А.
Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН, Тюмень, Россия
vlasov.ikz@gmail.com

Процесс образования газового гидрата из воды и газа в статических условиях (без перемешивания воды) начинается со стадии формирования тонкой пленки газового гидрата на поверхности раздела вода–газ. Предполагая, что кинетика данной стадии контролируется только массопереносом молекул растворенного в воде газа к фронту роста пленки газового гидрата, получим следующее выражение для скорости роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ:

$$\upsilon = \frac{M\nu^n D^{1-n}(c_s - c_{eq})}{\rho\delta} = \frac{M\nu^n D^{1-n}(c_s - c_{eq})^2}{\rho B} = \frac{M\nu^n D^{1-n}\Delta c^2}{\rho B},$$

где M – молярная масса газового гидрата; ν – кинематическая вязкость воды; D – коэффициент диффузии газа в воде; c_s – молярная концентрация растворенного в воде газа при равновесии вода–газ; c_{eq} – молярная концентрация растворенного в воде газа при равновесии вода–гидрат–газ; n – коэффициент, который варьируется в зависимости только от геометрии поверхности раздела вода–газ; ρ – плотность газового гидрата; δ – толщина пленки газового гидрата; B – коэффициент, который зависит только от химической природы гидратообразующего газа; Δc – движущая сила процесса роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ. В работе [1] при различных

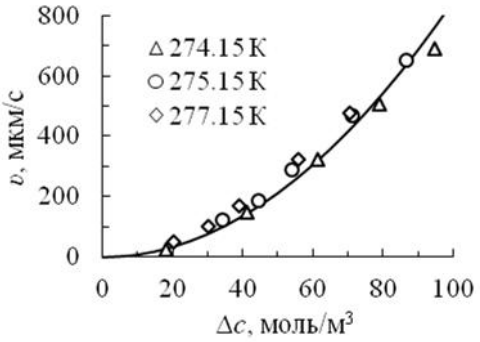


Рис. Зависимость скорости роста пленки гидрата метана вдоль плоской поверхности раздела вода–метан от движущей силы этого процесса при различных температурах. Символы – экспериментальные данные из работы [1]; сплошная линия – расчетные данные.

термобарических условиях были определены скорости роста пленки гидрата метана вдоль плоской поверхности раздела вода–метан. Экспериментальные данные из работы [1] в координатах $\upsilon - \Delta c$ представлены на рисунке. Помимо этих экспериментальных данных, на рисунке представлены расчетные данные, полученные по приведенной формуле при $T = 275.65$ K, $B = 285$ мкм·моль·м$^{-3}$ и $n = 0.71$.

Исследование выполнено в рамках Программы фундаментальных исследований РАН (проект IX.135.2.3) при финансовой поддержке РФФИ и Тюменской области (проект № 20-43-720002).

1. E.M. Freer, M.S. Selim, E.D. Sloan. *Fluid Phase Equilib.*, 2001, **185**, 65–75.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДИССОЦИАЦИИ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ГАЗОВОГО ГИДРАТА НА ЛЕД И ГАЗ

Власов В.А.
Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН, Тюмень, Россия
vlasov.ikz@gmail.com

При диссоциации сферической частицы газового гидрата на лед и газ на ее поверхности появляется слой льда, который затем растет вглубь этой частицы. Экспериментально установлено [1, 2], что данный слой льда имеет поровую структуру, которая существенным образом зависит от внешних термобарических условий и может изменяться в ходе процесса диссоциации газового гидрата. Учесть этот экспериментальный факт можно, введя следующий коэффициент диффузии газа в слое льда:

$D(t) = D_{ice} + D_{por}e^{-t/\tau}$, где D_{ice} – коэффициент молекулярной диффузии газа во льду; D_{por} – максимальный коэффициент диффузии газа через систему пор в образующемся слое льда; τ – временной параметр; t – время. Тогда, решая диффузионную задачу для газа в слое льда в рамках модели сжимающегося ядра (*shrinking core model*), получим выражение вида

$$\frac{R_0^2 - R^2(t)}{2} - \frac{R_0^3 - R^3(t)}{3R_0} = \left(\frac{p_{eq}}{Z_{eq}RT} - \frac{p}{ZRT} \right) \frac{M}{\rho} \left(D_{ice}t + D_{por}\tau\left(1 - e^{-t/\tau}\right)\right), \quad t \geq 0,$$

где R_0 – начальный радиус сферической частицы газового гидрата; $R(t)$ – текущий радиус газогидратного ядра; p_{eq} – давление равновесия лед–гидрат–газ; Z_{eq} – фактор сжимаемости газа при равновесных термобарических условиях; R – газовая постоянная; T – температура; p – давление гидратообразующего газа; Z – фактор сжимаемости газа при текущих термобарических условиях; M – молярная масса газового гидрата; ρ – массовая плотность газового гидрата. С помощью данного выражения можно рассчитать значение величины $R(t)$ в каждый момент времени t при неизменных термобарических условиях. Проведенный анализ показывает, что расчетные данные, полученные при использовании приведенной формулы, прекрасно описывают все экспериментальные данные по кинетике диссоциации сферических частиц газового гидрата на лед и газ. Из сопоставления расчетных данных и экспериментальных данных из работ [2, 3] установлено, что в случае диссоциации сферических частиц гидрата метана на лед и метан $D_{ice} \sim 10^{-14}$ м^2/с, $D_{por} \sim 10^{-13}$ м^2/с в диапазоне температур 245–270 K, $D_{por} \sim 10^{-12} - 10^{-11}$ м^2/с в не диапазона температур 245–270 K. Данный факт объясняет эффект аномальной консервации гидрата метана [4].

Исследование выполнено в рамках Программы фундаментальных исследований РАН (проект IX.135.2.3) при финансовой поддержке РФФИ и Тюменской области (проект № 20-43-720002).

1. H. Ohno, O. Nishimura, K. Suzuki, H. Narita, J. Nagao. *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 1661–1665.
2. A. Falenty, W.F. Kuhs, M. Glockzin, G. Rehder. *Energy Fuels*, 2014, **28**, 6275–6283.
3. S. Takeya, T. Ebinuma, T. Uchida, J. Nagao, H. Narita. *J. Cryst. Growth*, 2002, **237–239**, 379–382.
4. L.A. Stern, S. Circone, S.H. Kirby, W.B. Durham. *Energy Fuels*, 2001, **15**, 499–501.

ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ СОЕДИНЕНИЙ $SrLnCuS_3$ (Ln = La-Lu)

Григорьев М.В.[1], Остапчук Е.А.[1], Русейкина А.В.[1], Чернышев В.А.[2]
[1]*Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
a.v.rusejkina@utmn.ru

В ряду соединений $SrLnCuS_3$ (Ln = La-Lu), отожженных при 1170 K, методом порошковой рентгеновской дифракции выявлены четыре типа кристаллических структур ромбической сингонии (табл. 1) [1].

Таблица 1. Структурные типы (СТ), пространственные группы (пр.гр.), значения ширины запрещенной зоны соединений $SrLnCuS_3$ (Ln = La-Lu).

Соединение	пр.гр.	СТ	Eg, эВ
$SrLaCuS_3$	*Pnma*	Ba_2MnS_3	1.82
$SrCeCuS_3$	*Pnma*	Ba_2MnS_3	1.72
$SrPrCuS_3$	*Pnma*	$BaLaCuS_3$	1.90
$SrNdCuS_3$	*Pnma*	$BaLaCuS_3$	1.97
$SrSmCuS_3$	*Pnma*	Eu_2CuS_3	2.43
$SrGdCuS_3$	*Pnma*	Eu_2CuS_3	2.44
$SrTbCuS_3$	*Pnma*	Eu_2CuS_3	2.51
$SrDyCuS_3$	*Pnma*	Eu_2CuS_3	2.54
$SrHoCuS_3$	*Pnma*	Eu_2CuS_3	2.52
$SrErCuS_3$	*Cmcm*	$KZrCuS_3$	2.40
$SrTmCuS_3$	*Cmcm*	$KZrCuS_3$	2.34
$SrYbCuS_3$	*Cmcm*	$KZrCuS_3$	1.88
$SrLuCuS_3$	*Cmcm*	$KZrCuS_3$	1.68

Измерение спектров диффузного отражения образцов соединений, отожженных при 1170 K, проводилось на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu, Япония), оснащенном приставкой ISR-2600Plus с детекторами: фотоэлектрический умножитель ФЭУ типа R-928 и InGaAs. Диапазон измеряемых длин волн составляет

от 220 нм до 1400 нм. Съемку проводили стандартным методом, в качестве эталона использовали сульфат бария (99,8%). Из графиков Кубелки-Мунка оценены значения ширины запрещенной зоны соединений $SrLnCuS_3$ (табл. 1). Полученные значения коррелируют с полученными ранее данными по соединениям $AScCuS_3$ (A = Sr, Eu) [2].

Чернышев В.А. благодарит Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FEUZ-2020-0054) за финансовую поддержку.

1. A.V. Ruseikina, V.A. Chernyshev, D.A. Velikanov, A.S. Aleksandrovsky, N.P. Shestakov, M.S. Molokeev, M.V. Grigoriev, O.V. Andreev, A.A. Garmonov, A.V. Matigorov, L.V. Melnikova, A.A. Kislitsyn, S.S.Volkova. *J. of Alloys and Compounds*, 2021, **874**, 159968.
2. A.V. Ruseikina, M.S. Molokeev, V.A. Chernyshev, A.S. Aleksandrovsky, A.S. Krylov, S.N. Krylova, D.A. Velikanov, M.V. Grigoriev, N.G. Maximov, N.P. Shestakov, A.A. Garmonov, A.V. Matigorov, A.S.Tarasov, M.V. Rautskii, N.A. Khritokhin, L.V. Melnikova, N.Yu. Tretyakov. *J. of Solid State Chemistry*, 2021, **296**, 121926.

MICROHARDNESS AND ELASTIC CONSTANTS OF CRYSTAL $SrTmCuS_3$

Grigoriev M.V.[1], Chernyshev V.A.[2], Ruseikina A.V.[1]
[1]*Institute of Chemistry University of Tyumen, Tyumen, Russia*
[2]*Institute of Natural Sciences and Mathematics Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*
a.v.rusejkina@utmn.ru

Elastic constants of crystal $SrTmCuS_3$ were calculated (Table 1,2). Experimental data on elastic constants are absent from research papers. The calculation of the bulk modulus, Young's modulus, and shear modulus in the Voigt, Reuss, and Hill approximations are given in Table 2. The dependence of the Young's modulus on the direction demonstrates anisotropy of the elastic properties (Figure 1). The calculated values of the shear modulus and bulk modulus make it possible to estimate the Vickers hardness for $SrTmCuS_3$. To estimate the Vickers hardness, the empirical formula from the work [1] was used.

$$H_V = 0.92\left(\frac{G}{B}\right)^{1.137} G^{0.708}$$

This formula well describes the hardness of a row of compounds with an ionic and covalent type of chemical bond (about 40 compounds were considered in [1]). In formula G and B are the shear modulus and bulk modulus by Hill estimate. As was shown in [1], formula gives well agreement with experimental values when hardness is larger than 5 GPa, but yields overestimated values at low hardness. Durometric analysis of a polished sample was performed by the Vickers method on an HMV-G21 (Table 1). The sample were placed in into the cylindrical form and poured over with epoxy glue (EP resin and solidifier in the ratio 100:12). Then they were smoothed, and finally polished by GOI polishing paste. The exposure time was 15 s; the load was 10 kg-force (98.07 N).

Table 1**.** Elastic constants and microhardness of $SrTmCuS_3$ (GPa).

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B	H_{Vcalc}	H_{Vexp}
169	68	50	127	60	155	12	40	58	89	3.7	2.1

Table 2. Bulk modulus, Young's and shear modulus of $SrTmCuS_3$, GPa.

Averaging scheme	Bulk modulus	Young's modulus	Shear modulus	Poisson's ratio
Voigt	90	104	40	0.306
Reuss	89	77	28	0.355
Hill	89	91	34	0.330

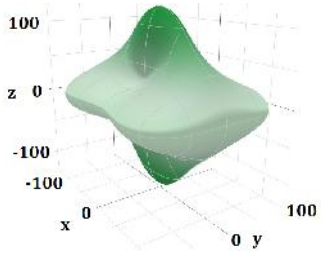


Figure 1. Dependence of the Young's modulus (GPa) on the direction in the crystal $SrTmCuS_3$.

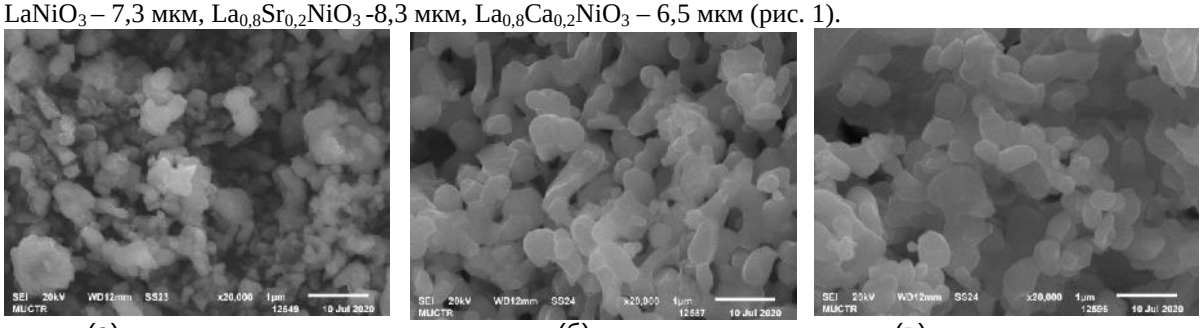
Chernyshev V.A. thanks the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FEUZ-2020-0054) for financial support.

1. Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao. *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, **33**, 93-106.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОРОШКОВ НИКЕЛАТА ЛАНТАНА

Стрельникова С.С., Ермакова Е.А., Андрианов Н.Т., Анохин А.С.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия,
strelnikova9372@gmail.com

В работе золь-гель методом синтезировали порошки со структурой перовскита различного состава $LaNiO_3$ (LNO), $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$ (LCN), $La_{0,8}Sr_{0,2}NiO_3$ (LSN) при температурах обжига от 700 до 900 °С [1]. Материалы на основе данных порошков могут применяться для ТОТЭ, керамических мембран и катализаторов. В качестве гелеобразователя применяли поливинилпирролидон (ПВП–метод) в количестве 2,5 масс.% [2]. Для приготовления ионного раствора оксид лантана La_2O_3 растворяли в азотной кислоте, нитраты металлов – в дистиллированной воде с учетом произведения растворимости и потерь при прокаливании исходных компонентов. Полученный раствор смешивали магнитной мешалкой с ПВП при температуре 80°С до образования однородного геля. Сушку геля проводили в СВЧ–установке до образования микропористого ксерогеля, который затем обжигали в муфельной печи на воздухе при температурах синтеза 700, 800, 900°С с выдержкой 3 часа. Ксерогели и золь-гель порошки исследовали методами ИК-спектроскопии, РФА, ДТА и СЭМ. Увеличение температуры синтеза с 700 до 900 °С для всех составов приводит к росту кристаллов и образованию плотных агрегатов, что подтверждено результатами микроскопии. По данным СЭМ, при 700°С средний размер частиц порошков составляет $LaNiO_3$ – 7,3 мкм, $La_{0,8}Sr_{0,2}NiO_3$ -8,3 мкм, $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$ – 6,5 мкм (рис. 1).



(а) (б) (в)

Рис. 1. Микрофотографии порошков: а – $LaNiO_3$, б – $La_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$, в – $La_{0.8}Ca_{0.2}NiO_3$.

По данным рентгенофазового анализа показано, что повышение температуры синтеза с 700 до 900°С приводит к увеличению фазы $LaNiO_3$ с 25 до 65 масс.%. Частичное замещение лантана кальцием или стронцием в структуре $LaNiO_3$ привело к образованию многофазного материала с размером отдельных кристаллов до 10-15 мкм. По результатам лазерной гранулометрии порошки $LaNiO_3$, $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$, $La_{0,8}Sr_{0,2}NiO_3$ представляют собой агрегаты с размером от 6 до 12 мкм в зависимости от температуры.

Установлено, что основой фазой синтезированных золь-гель порошков являются LNO, LCN, LSN (в зависимости от состава), а также присутствует незначительное количество NiO и La_2NiO_4. На основе золь-гель порошков $LaNiO_3$ при температуре обжига 1400°С получена керамика с прочностью на изгиб не менее 70 МПа.

Работа выполнялась в рамках государственного задания №075-0032821-00.

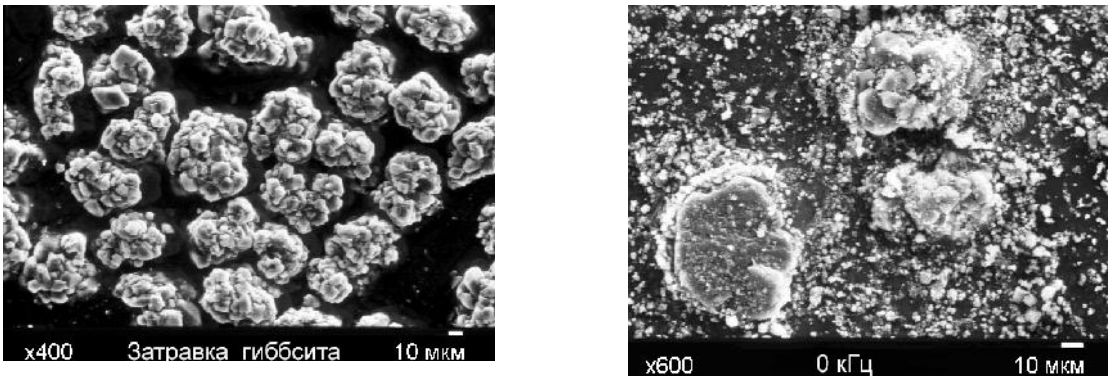
1. A.S. Anokhin, E.S. Chernova, S.S. Strelnikova, N.T. Andrianov, A.A. Ashmarin, M.V.Zhelezny. *Materials science*, 2014**,** Vol**. 2**, 9-14.
2. Е.А. Ермакова, С.С. Стрельникова, А.С. Анохин, А.Н. Рогова, Д.Н. Совык, *Стекло и керамика*, 2020, №11, 39-42.

РОЛЬ ЗАТРАВОЧНОЙ ФРАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ГИББСИТА ПО ТЕХНОЛОГИИ БАЙЕРА

Зарембо В.И., Колесников А.А., Торлопов И.И.
ФГБОУ ВО «*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) СПбГТИ (ТУ)», Санкт-Петербург, Россия*
wisekaa@bk.ru

На форумах 2004-2018 г.г. ИХР РАН нами было показано, что метод тензоимпульсной регуляции (ТИР) всегда эффективен в процессах кристаллизации в конденсированных средах, причём в сочетании физической стадии нуклеации и роста кристаллов с химическими реакциями [1]. Однако эвристическая функция ТИР, основанная на кинематическом характере регулятивного действия, обсуждается гораздо реже [1]. Для отработки и сравнения спонтанной и регулятивной процедур получения кристаллического гиббсита был использован классический безреагентный процесс К.Й. Байера по стандартной схеме. В

реактор с алюминатным раствором, пересыщенным натриевой щёлочью против стехиометрического (по $NaAlO_2$) на 60%, загружалась синтетическая затравка гиббсита в виде поликристаллических конгломератов (рис., ***а***).



а ***б***

Рис. Затравка гиббсита (***а***), средний размер конгломератов 46 мкм, и штатный продукт процесса Байера (***б***), средний размер отдельных кристаллов дисперсной фракции 6.2 мкм. Кристаллы кубической, гексагональной и квазисферической форм. Встречаются друзы.

Реактор с пропеллерной мешалкой помещался в водяной термостат, где при температуре (60.0 ± 0.1) °С за время 8 ч происходила частичная декомпозиция раствора с формированием кристаллического осадка гидроксида алюминия (рис., ***б***). По одной из наиболее правдоподобных версий этого процесса затравка гиббсита играет здесь, главным образом, жертвенную роль, растворяясь в избытке щёлочи, тем самым пересыщая реакционную систему комплексами $Na[Al(OH)_4]$, что в итоге и производит осадок $Al(OH)_3\downarrow$:

$$(Na_3[Al(OH)_6] + \{Al(OH)_3\downarrow\}_n)_{60°C} \rightarrow 3Na[Al(OH)_4] + \{Al(OH)_3\downarrow\}_{n-1} \rightarrow$$
$$\rightarrow 3NaOH + 3Al(OH)_3\downarrow + \{Al(OH)_3\downarrow\}_{n-1} \rightarrow 3NaOH + \{Al(OH)_3\downarrow\}_{n+2}.$$

1. А.А. Колесников**,** В.И. Зарембо. *Альтернативная энергетика и экология*, 2011, **№6 (98)**, 99–108.

ЦЕЛЕВАЯ ПРОДУКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА БАЙЕРА В РЕЖИМЕ ТЕНЗОИМПУЛЬСНОЙ РЕГУЛЯЦИИИ (ТИР)

Зарембо В.И., Зарембо Д.В., Колесников А.А.
ФГБОУ ВО «*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) СПбГТИ (ТУ)», Санкт-Петербург, Россия*
zarembo@technolog.edu.ru

Программное сопоставление рентгенограмм с данными электронно-зондового микроанализа свидетельствует об идентичности продуктов кристаллизации, а характерный вид спектров однозначно указывает на структуру гиббсита. Инструментальный анализ элементного спектра полученного осадка продукта показал идентичность атомного состава затравки и продукта (гиббсита), полученного по той же технологии в штатном режиме, – то есть, режим ТИР [1] не вносит кардинальных искажений в эти параметры целевого продукта. Результаты анализа образцов кристаллов гиббсита, полученного в штатном режиме процесса Байера и в условиях ТИР 250 и 1000 кГц достаточно убедительны и в оценке продуктивности ТИР. Определялась совокупная масса продукта, выделившегося за 8 часов, поскольку кристаллическая затравка подвергалась механохимической деструкции (пропеллерная мешалка) и щелочному растворению, отделить продукт распада компонентов маточного раствора от затравки не представлялось возможным. По результатам рентгенофазового анализа составы, как затравки, так и нового осадка неразличимы. Посему эффективность используемой технологии синтеза гиббсита во всех режимах ТИР на тактовой частоте f оценивалась как отношение конечной усреднённой по результатам испытаний массы осадка $< m_s >_f > m_0$ к массе затравки m_0:

$$< m_s >_f / m_0 = 1 + < \eta >_f ,$$

где $< \eta >_f$ – технологический параметр эффективности использования затравки на частоте регуляции f. Данные таблицы свидетельствуют о не одинаковом, но воспроизводимом превышении выхода гиббсита во всех экспериментах с ТИР синтеза.

Частота ТИР f, кГц	Относительная продуктивность ТИР $<\eta>_f / <\eta>_0$, %
250	24
1000	5.4

Это свидетельствует о весьма вероятном технологически значимом эффекте высокой производительности ТИР в области частот регуляции 200 – 500 кГц, который с целью оптимизации следует эмпирически «проходить» не так грубо, варьируя частоту *f* с шагом ~ 50 кГц. И ещё замечание. Эффективность ТИР была показана и в процессах кристаллизации, и в реакциях растворения кристаллических осадков [2]. В рассматриваемой технологии эти процессы для применения ТИР не разделимы, общего максимума эффективности ожидать не приходится, а в нашем случае реализуются оба процесса с различной химической кинетикой и кинематикой массопереноса. Так что придётся искать компромисс в «тонкой настройке» параметров регуляции [1].

1. А.А. Колесников**,** В.И. Заремба. *Альтернативная энергетика и экология*, 2010, **№10 (90)**, 172-178.
2. А.А. Колесников**,** В.И. Заремба. *Альтернативная энергетика и экология*, 2011, **№4 (96)**, 103-108.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ОЛОВО–КОБАЛЬТ И ОЛОВО–НИКЕЛЬ ИЗ ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Камышева К.А., Туркина Н.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
sergei_gridchin@mail.ru

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения олова, никеля, кобальта и бинарных сплавов Sn-Co и Sn-Ni из комплексных электролитов на основе оксалата аммония.
С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения выполнено моделирование ионных равновесий в системах Sn^{2+}–M^{2+}–$C_2O_4^{2-}$–NH_3–F^-–Cl^-–SO_4^{2-} (где M = Co, Ni), и выбраны соотношения исходных компонентов, обеспечивающие стабильность рабочих электролитов в широких областях значений pH. Проанализировано влияние конкурирующих равновесий комплексообразования и кислотно-основного взаимодействия в растворе на электрохимические процессы, протекающие на поверхности электрода. Начальная концентрация $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ варьировалась от 0 до 54 г/л, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $SnSO_4$ – от 0 до 20 г/л, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ – от 0 до 120 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ – от 0 до 55 г/л, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ – от 0 до 45 г/л, NH_4F – от 0 до 60 г/л, NH_4Cl – от 0 до 200 г/л, NaCl – от 0 до 5 г/л, KCl – от 0 до 10 г/л. Диапазон температуры составлял от 18 до 60°C. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата P-30J «Элинс». Покрытия осаждали с помощью лабораторного источника тока MPS-3005L-3 Matrix на предварительно подготовленные (обезжиренные и активированные) образцы из стали 08кп и меди. Анализ структуры покрытий проводили методом атомно-силовой микроскопии на приборе Solver 47 Pro (режим полуконтактный). Структуру и состав сплавов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для элементного анализа. Рассеивающую способность электролитов определяли с использованием щелевой ячейки. Внутренние напряжения покрытий оценивали методом гибкого катода. Суммарный коррозионный ток исследуемых двухэлектродных систем определяли по методу Розенфельда. На основании результатов настоящего исследования разработаны комплексные электролиты для нанесения гальванических покрытий Sn-Co и Sn-Ni на стальные и медные изделия. Введение в состав электролита оксалата аммония значительно повышает равномерность осаждаемых сплавов и позволяет получить покрытия с лучшими декоративными и механическими свойствами, чем при использовании традиционно используемых безоксалатных электролитов. Использование растворов оксалата аммония для осаждения сплавов олово-кобальт и олово-никель также приводит к увеличению микротвёрдости и коррозионной устойчивости осаждаемых покрытий за счёт значительного снижения количества пор в структуре электролитического сплава. Кроме того, разработанные электролиты обладают высокой рассеивающей способностью, которая даёт возможность нанесения покрытий на сложнопрофильные изделия.
Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0009). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

ОСОБЕННОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР ТЕЛЛУРА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ИСПАРЕНИИ

Кожемякин Г.Н.[1], Белов Ю.С.[2], Труфанова М.К.[3]
[1]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия genakozhemyakin@mail.ru*
[2]*Калужский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга, Россия*
[3]*Луганский государственный университет им. В. Даля, Луганск, Украина*

Получение наноструктур теллура (Te) представляет интерес для перспективных применений в приборах фотоники. В нанопроволоках и микролентах Te, полученных химическими методами, обнаружены плазмонный эффект, люминесценция и преобразование солнечной энергии [1]. Однако наночастицы Te,

полученные химическими методами, имеют примеси, влияющие на их фотоэлектрические свойства. Поэтому разработка новых методов получения наноструктур Te представляет научный и практический интерес.Наночастицы Te были получены методом термического испарения в среде аргона по методике, описанной в работе [2]. Поликристаллический Te чистотой 6N и массой ~1 г помещали в кварцевый тигель вакуумной установки. Известно, что Te обладает высокой упругостью пара. Поэтому термическое испарение Te проведено в среде аргона высокой чистоты при давлении, близком к атмосферному. Вакуумная установка, имеющая вращающийся шток, обеспечивает заданные тепловые условия испаряющегося Te и позволяет контролировать время его осаждения на каждую из трех подложек. Наночастицы Te осаждались на стеклоуглеродные подложки марки СУ 2000 при времени конденсации 10, 20 и 30 с. Распределение частиц Te на стеклоуглеродных подложках наблюдали под электронным сканирующим микроскопом JSM 7401F.

Разработанным методом интеллектуального анализа изображений изучили особенности формирования наноструктур Te на цифровых микрофотографиях с проведением адаптивного удаления шума и повышением контрастности. При времени конденсации 10 с на стеклоуглеродных подложках формировались нано- и микрочастицы Te сферической формы размерами 10-400 нм. При этих условия конденсации наблюдались конгломераты различной формы размерами до 1 мкм, сформированные сферическими частицами. Увеличение времени конденсации Te до 20 с увеличило количество сферических частиц, которые также объединялись в конгломераты различной формы размерами до 4 мкм. Между сферическими частицами формировались нанопроволоки диаметром до 80 нм и длиной до 400 нм различной ориентации. При времени конденсации Te до 30 с наблюдалось значительное увеличение количества сферических частиц, их конгломератов и нанопроволок. Причем, размеры нанопроволок незначительно отличались от их размеров, полученных при времени конденсации 20 с. Следует отметить, что увеличение времени конденсации Te на стеклоуглеродных подложках 20 с и более способствует формированию одновременно сферических частиц и нанопроволок, что может быть обусловлено особенностями физико-химических свойств Te, влияющих на процесс конденсации.

[1] Ch. Ma, J. Yan, Y. Huang et al. *Science Advances*, 2018, **4**, eaas9894.
[2] G.N. Kozhemyakin, O.E. Bryl, E.A. Panich et al. *Crystallography Reports*, 2019, **64**, 337-341.

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ SiO_2

Конон М.Ю., Полякова И.Г., Столяр С. В.
[1]*Институт химии силикатов Российской академии наук (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия*
marina-konon@mail.ru

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики кристаллизации стекол системы Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3(FeO) с различным содержанием SiO_2 (55-70 мол. %) и постоянной концентрацией Na_2O и Fe_2O_3 – 6 и 8 мол. % соответственно, остальное B_2O_3. Варка стекол проводилась в Pt-тиглях в силитовой печи с механическим перемешиванием расплава при температуре 1320–1500°C на воздухе в течение 2-3 ч, с последующим отжигом. Все стекла были дополнительно термообработаны (т.о.) при 550°C в течение 8-144 ч. Идентификация кристаллических фаз была проведена с помощью метода рентгенофазового анализа (установка ДРОН-3.0, излучение CuK_α, база данных PDF-2).

Установлено, что уже в отожжённых стеклах присутствуют кристаллические фазы магнетита (39-1346) и гематита (85-0987). Гематит исчезает по мере увеличения концентрации SiO_2 больше 60%. С увеличением длительности т.о. количество фазы магнетита практически не растет, весь возможный магнетит выпадает уже после 8 ч выдержки. При максимальной длительности т.о. – 144 ч наблюдается кристаллизация кремнеземных фаз тридимита и кристобалита. Следует отметить, что на дифрактограммах пики, соответствующие данным фазам, смещаются и накладываются друг на друга, поэтому для точной идентификации этих фаз был использован метод дилатометрии. Обе фазы претерпевают полиморфные превращения, но при разных температурах. Так для стекла, содержащего 55% SiO_2, было установлено изменение теплового расширения при 163°C, что соответствует полиморфному $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращению тридимита. Для стекла, содержащего 65% SiO_2, на дилатометрической кривой наблюдается изменение хода кривой при 111°C, что близко к температуре $\gamma \leftrightarrow \beta$ превращения тридимита (117°C). Для стекол с концентрацией SiO_2 60 и 70% фиксируется скачок теплового расширения при ~185°C, типичный для кристобалита [1]. Температура стеклования (T_g) всех стекол не изменяется при увеличении длительности т.о. более 8 часов, на основании чего можно предположить, что сосуществующие фазы ликвирующего стекла достигли своих равновесных составов при температуре 550 °C уже при минимальной выдержке – 8 ч. При времени т.о. 144 ч наблюдается уменьшение T_g. Только при данной выдержке формируются кремнеземные фазы, что приводит к сдвигу

состава исходного стекла по кремнезему. Уменьшение содержания кремнезема в стекле понижает его T_g и, после фазового распада, T_g маловязкой фазы.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-154.2019.1).

1. Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы $Na_2O–B_2O_3–SiO_2–Fe_2O_3$: дис. … канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург., 2016. – 139 с.

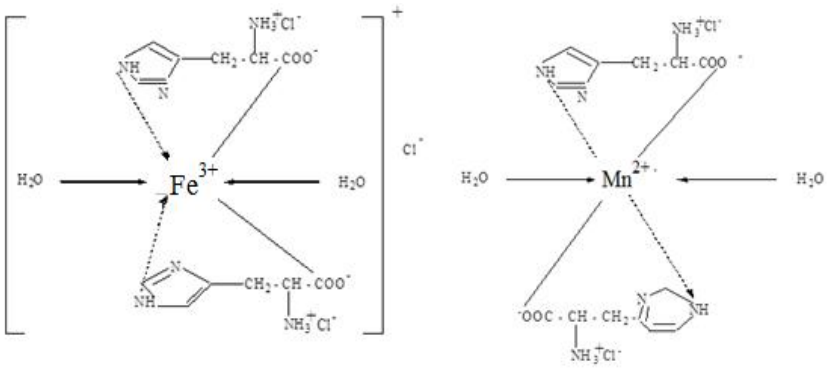
РЕАКЦИИ АМИНОКИСЛОТ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Гусейнов Э.Р., Шарифова С.К., Зейналов С.Б., Абдуллаева Ф.А., Бехбудова С.К.
[1]Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Нагиева НАНА, AZ-1143, г. Баку, пр. Г.Джавида-113

Потребность в значительных количествах аминокислот неуклонно возрастает в связи с применением их в биохимии, микробиологии и при исследовании растительных и животных тканей. Получение металл-содержащих соединений в жидкой фазе является приоритетным направлением в развитии бионеорганической химии. С целью расширения научных исследований в этой области представляется актуальным исследование реакций металлов с аминокислотами, которые являются исходными компонентами ферментов, витаминов, гормонов и пигментов. Подобные комплексы обеспечивают нормальный ход биохимических процессов, стимулируют обмен веществ, влияют на рост, размножение и наследственность живых организмов, однако механизмы их образования далеко не ясны. Поэтому для более детального понимания механизмов биохимических реакций представляет интерес исследование возможных реакций 3d-металлов с аминокислотами как простейших моделей образования комплексов металлов с белками. Исходя из вышесказанного, в настоящей работе изучена реакция образования комплексов на основе гистидина с переходными металлами: железом (III) и марганцем (II), так как гистидин является одним из незаменимых аминокислот, входит в состав активных центров множества ферментов, способствует росту и восстановлению тканей, в большом количестве содержится в гемоглобине.

Получение комплексной соли Fe^{+3} с гистидином проводили в водно-метанольной среде при соотношении исходных компонентов равном 1:3 в течение 4 ч при температуре 35-40^oC. Выход продукта реакции составил 71.0%. Аналогично был синтезирован комплекс Mn^{+2} с выходом 68.0%. Синтезированные комплексы не растворяются в спиртах, бензоле, толуоле, но хорошо растворимы в воде при комнатной температуре. Полученные комплексы устойчивы к свету и воздуху. Структуры комплексов Fe^{+3} и Mn^{+2} с гистидином подтверждены на основе ИК-, УФ-спектроскопии и метода химического анализа и представлены ниже:

Синтезированные комплексы солей Fe^{+3} и Mn^{+2} с гистидином апробированы на биологическую активность и выявлено, что они обладают антивирусными и антибактериальными свойствами, а также седативным и антидепрессивным эффектом (психотропной активностью).



АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ПРОЦЕССЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА И НИКЕЛЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Джабаров Э.Э, Мамедова С.Г., Мамедов У.А., Мамедова Л.С., Агаева З.Р.
Институт Катализа и Неорганической Химии имени академика М. Нагиева НАН Азербайджана. Азербайджан,. Баку
chem@kqki.science.az

В последние годы в процессе работы той или иной отрасли промышленности происходит негативное воздействие на окружающее среду. Такому загрязнению способствуютнефтяная, химическая, металлообрабатывающая, металлургическая и другие производства. К таким загрязнителям биосферы относятся газовые выбросы, твердые отходы и, конечно же, сточные воды. Гальваническое производство

можно отнести к таким объектам. Как известно, в процессе никелирования и хромирования изделий образуется значительное количество сточных вод, содержащих ионы ряда тяжелых металлов. Одним из природоохранных мероприятий, нацеленных на охрану окружающей среды от негативных факторов, является создания эффективных методов утилизации и обезвреживания сточных вод производств, В этом аспекте весьма перспективным является использование сорбентов. Производство сорбентов, в основном, базируется на использование торфа , древесного угля и т.д. Разработаны также методы получения сорбентов из более дешевого сырья на базе отходов, запасы которых ежегодно пополняются, но это нерентабетально с экономической точки зрения, состав этих отходов может меняться, что отрицательно отразится на процессе очистки. В качестве сорбентов в этих целях довольно часто применяют алюмосиликатные глинистые минералы. Слоистая тетраоктаэдрическая структура алюмосиликатов позволяет принимать катионы не только в свою кристаллическую решетку, но и в межслоевые и межплоскостные пространства, а также на базальные плоскости частиц минерала. В качестве таких обменных катионов могут служить кальций, которые имеют слабые связи с поверхностью частиц минерала и в водной среде достаточно легко переходят в раствор.Учитывая все эти факторы нами на основе природного сырья бентонитовых месторождений республики был разработан эффективный сорбент для извлечения ионов тяжелых металлов (хрома и никеля) из сточных вод гальванических производств.Был изучен минералогический состав породы с помощью различных современных физико-химических методов.Поверхность глинистого минерала была подвергнута активации хлористым кальцием3%- ным раствором кальцинированной соды в циркуляционном режиме в течение 30-35 мин. Сущность активации сорбента состояла в том, что произведение растворимости гидроксидов тяжелых металлов значительно меньше произведения растворимости гидроксидов кальция, поэтому равновесие химического взаимодействия смещалось в сторону образования труднорастворимых гидроксидов тяжелых металлов. Кроме того из адсорбента в воду диффундируют обменные катионы $Ca^{2+,}$ также способствующие повышению pH среды за счет избыточных анионов OH- , связываемых в дальнейшем в гидроксиды тяжелых металлов. Диффузия катионов Ca^{2+}была возможна благодаря непрочности связей с кристаллической решеткой катионита. Таким образом, формируются мицеллы гидроксидов тяжелых металлов с дальнейшим укрупнением их в агрегаты, образованием и ростом коллоидной структуры за счет сил электростаста-тического взаимодействия между положительно заряженной поверхностью зерен адсорбента и отрицательно заряженными мицеллами гидроксидов тяжелых металлов.

1.Перязева Е. Г., Плюшнин А. М., Гунин В. И. Миграция тяжелых металлов в окружающей среде. // *ЭКиПР*, 2001, 29-31.

РАСПАД ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ КОЛЛОИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА(III)

Кашкай А.М.
Институт Катализа и Неорганической Химии имени академика М. Нагиева НАН Азербайджана
E-mail: *kashkay@mail.ru*

Исследовано каталитическое действие коллоидного катализатора на распад H_2O_2. Катализатор получали путем гидролиза $FeCl_3x6H_2O$ в водопроводной воде с добавкой 1% поверхностно-активных веществ. Строение и состав полученного катализатора изучены методами Мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской флуоресценции, рнтгеноструктурного анализа и электронной микроскопии (ЭМ).

Катализаторы на основе оксидов железа широко применяются для осуществления разнообразных химических процессов благодаря относительно низкой стоимости, токсичности и влиянию на окружающую среду. В последние годы в связи с развитием и популярностью нанотехнологий высокодисперсные гетерогенные катализаторы, основанные на оксидах железа, испытывают для процессов окисления и доокисления органических загрязнений в воде как кислородом воздуха и с использованием экологически безопасного окислителя пероксида водорода [1]. Частицы полученного катализатора можно представить как смесь кристаллов α-Fe_2O_3 и Fe_3O_4, содержащих включения углерода и кремния; размеры кристаллов составляют 20–40 нм. Активность катализатора в разложении H_2O_2 нелинейно и немонотонно изменяется с ростом исходной концентрации $FeCl_3x6H_2O$, взятого для синтеза. Полученный в оптимальных условиях катализатор демонстрирует высокую активность на уровне самых активных разложителей H_2O_2.

Известно, что в природе органические загрязнения, в частности, древесные остатки и даже наиболее трудно химически расщепляемый лигнин перерабатываются микроорганизмами, которым для развития и размножения необходима вода, содержащая ионы металлов. При этом в механизм ферментативного окислительного расщепления вовлекаются пероксид водорода и кислород воздуха. Природная вода, как правило, содержит пероксид водорода и соединения железа, которые, в определенной степени, способствуют ее самоочищению. Анализ этих фактов, по сути, послужил отправным пунктом для

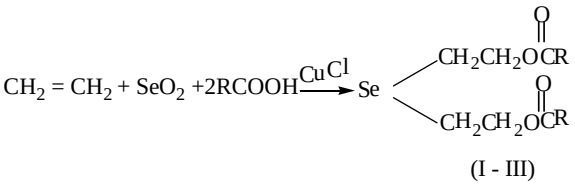
создания полифункционального катализатора окислительной деструкции органических загрязнений на основе оксидов железа. В качестве окислителя использовали пероксид водорода. Под действием переходных металлов H_2O_2 каталитически распадается с образованием активных гидроксильных радикалов HO*, которые легко отрывают атом водорода от молекул большинства органических соединений и легко присоединяются к ненасыщенным связям с образованием радикальных продуктов.
Известно, что активность металлокомплексных катализаторов сильно зависит от структуры и ближайшего окружения. Кинетика разложения H_2O_2, в свою очередь, зависит от pH концентрации H_2O_2 и катализатора. В случае гетерогенных катализаторов большую роль может играть структура и свойства поверхности катализатора.

Лесин В.И., Писаренко Л.М., Касаикина О.Т. //Коллоидные катализаторы на основе оксида железа. *Журнал Коллоидная химия*. 2012, Т.74, №1, с.1.

СИНТЕЗ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Мамедов Э.Ш., Кулибекова Т.Н., Велиева Д.С., Гусейнова С.Э,.
Сафаралиева З.С., Рушиназ И.Р.
Институт Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Нагиева НАН Азербайджана
AZ-1143, Азербайджан, г. Баку, пр.Г.Джавида-113,
E-mail:*chem@kqki.science.az*

Селенсодержащие сложные эфиры, обладающие свойствами акарацидов, относятся к числу малоизученных органических соединений. В литературе описаны единичные примеры получения этих соединений с невысоким выходом целевого продукта (до 35% от теории) и в жестких условиях проведения реакции (высокая температура – 200°C, давление 50 атм.).
Нам представлялось интересным расширить этот класс соединений, добиться увеличения выхода продукта и упрощения процесса. С этой целью синтез селенорганических сложных эфиров был осуществлен путем взаимодействия этилена, двуокиси селена и соответствующей карбоновой кислоты по схеме:



(I - III)

где R = CH_3 -, C_2H_5 -, C_3H_7 -
(I) (II) (III)

Реакцию проводили при молярном соотношении исходных компонентов этилен: двуокись селена: кислота= 0,4:0, 1:0,25 в среде абсолютного бутанола, в атмосфере инертного газа, в присутствии 0,07-0,13 г хлорида меди в качестве катализатора, при температуре 115-120°C, продолжительности процесса, равной 5-7 часам, с дальнейшим выделением целевого соединения известными приемами. Применение бутилового спирта в качестве растворителя позволило проводить реакцию в гомогенной среде, так как в кипящем бутаноле хорошо растворялась двуокись селена. Выход синтезированных сложных эфиров – диацетоксидиэтилселенида (1), β,β' – дипропионилоксидиэтил селенида (II) и β,β' - дибутионилоксидиэтилселенида (III) составил 52,6%, 63,5%, 71,0% от теории соответственно. Были определены физико-химические константы полученных соединений, проведен элементный анализ их состава, структура подтверждена данными ИК-, ПМR – спектроскопии.

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА РАСТВОРОВ $KMnO_4$ - ПУТЬ К СЕЛЕКТИВНОМУ СИНТЕЗУ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Таран Г.С., Баранчиков А.Е., Жижин К.Ю.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
a.baranchikov@yandex.ru

Одной из ярких особенностей диоксида марганца является его структурное разнообразие – данное соединение образует целый спектр полиморфных модификаций, различающихся способом сочленения элементарных структурных единиц, октаэдров [MnO_6]. Так, δ-MnO_2 (бирнессит) представляет собой слоистое соединение, структура α-MnO_2 (криптомелан) и β-MnO_2 (пиролюзит) включает в себя туннели различного размера.

Целью данной работы является разработка метода получения однофазного диоксида марганца со структурой α-, β- и δ-MnO_2, основанного на гидротермальной обработке нейтральных и подкисленных водных растворов $KMnO_4$ при температурах до 220°C.
Для синтеза диоксида марганца навеску $KMnO_4$ растворяли в 70 мл дистиллированной воды (pH растворов составлял ~8). Полученный раствор подвергали гидротермальной обработке при температурах 120°, 170°, 220°C в течение 24 часов. Аналогичным способом проводили гидротермальную обработку водных растворов $KMnO_4$, подкисленных добавлением концентрированной азотной кислоты (pH составил ~1.3).
По результатам работы были получены однофазные порошки α-, β- и δ-MnO_2, и проанализировано влияние температуры и кислотности среды на фазовый состав продуктов реакции. Было установлено, что в неподкисленных водных растворов перманганата калия происходит образование δ-MnO_2, частицы которого увеличиваются, при увеличении температуры гидротермальной обработки. Формирование α- и β-MnO_2 происходит при гидротермальном синтезе подкисленных растворов $KMnO_4$. При температуре 220°C происходит формирование практически однофазного β-MnO_2, которое происходит вследствие фазового превращения α- в β-MnO_2. Таким образом, в данной работе проведен селективный синтез получения различных полиморфных модификаций диоксида марганца с высоким выходом (50-100 %), не содержащих дополнительных восстановителей.
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (18-29-06014) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА КАПЕЛЬ НЕМАТИКА В СВЯЗУЮЩЕМ ПОЛИМЕРЕ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ

Эгамов М.Х [1]., Рахимова У.Дж. [2]
[1]*Худжандский научный центр Национальной Академии наук Таджикистана*
[2]*Таджикский государственный университет права, бизнеса и политики*

Жидкие кристаллы (ЖК) применяются в основном для отображения оптической информации, однако, в качестве низкочастотных модуляторах и коммутационных устройствах для управления оптическим излучением, они считаются незаменимыми материалами. Тем не менее, до сих пор существует ряд нерешенных проблем, связанные с недостаточным стабильности во времени, нечеткая контрастность и четкость изображения при углах зрения, различной от фронтального и другие. Для решения таких задач наиболее подходящим объектом являются диспергированные полимером жидких кристаллов (ДПЖК) – композиционные материалы, представляющие собой полимерную пленку, поры которой заполнены нематическими жидкими кристаллами (НЖК). Поле директора (преимущественное ориентация молекул НЖК вдоль оптической оси) в порах неоднородно, что приводит к сильному рассеянию света.
В данной работе исследовали кинетики роста нематических капель ЖК в процессе фазового перехода изотропная жидкость – нематик внутри связующем полимере. Основными компонентами материала являлись поливиниловый спирт (ПВС), глицерин в качестве пластификатора, нематический жидкий кристалл (НЖК) 4-н-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ). Использовали ПВС марки Mowiol 28-29 (Aldrich) со степенью гидролиза ≥99,0% и средней молекулярной массой 145000. Предварительно готовили 4%-ные растворы ПВС и глицерина в дистиллированной воде. Пленки ПВС с добавками 5СБ и глицерина получали поливом приготовленных растворов на поверхности стеклянной подложки, расположенной на дне пластиковых чашек Петри (Cell Culture Dish, Corning) с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 24-48 часов. Толщину пленок определяли по расстоянию между интерференционными полосами в спектрах электронного поглощения в области 700-1000 нм, принимая показатель преломления пленок равным 1,50. Процесс фазового разделения при охлаждении изотропного расплава ДПЖК изучали с помощью цифровой видеокамеры, подсоединенного к окуляру поляризационного оптического микроскопа ПОЛАР с нагревательным столиком. Результаты интерпретировались с привлечением теории аномальной дифракции.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЕ KI-Na_3ClWO_4

Лихачева С.С., Егорова Е.М., Гаркушин И.К..
ФГБОУ ВО «СамГТУ», Самара, Россия, bytheway927@yandex.ru

Ионные расплавы на основе натрия и калия обладают ценными свойствами, в том числе высокой электрической проводимостью, способностью к электролитическому разложению, низкой плотностью и используются в качестве сред для выращивания монокристаллов [1,2].
Для изучения фазового комплекса четырехкомпонентной взаимной системы из галогенидов и вольфраматов ЩМ проведено разбиение системы на симплексы методом теории графов [3]. Древо фаз

системы Na,K||Cl,I,WO_4 линейное, состоит из пяти стабильных тетраэдров, связанных четырьмя секущими треугольниками.

В данной работе исследовалась методом ДТА стабильная секущая, принадлежащая треугольнику Na_2WO_4-KI-D_{680}, где D_{680}, это соединение конгруэнтного плавления Na_3ClWO_4. Определены характеристики двухкомпонентной эвтектики: e520 ^oC при содержании компонентов 45 % KI, 55% D_{680} (Рисунок 1).

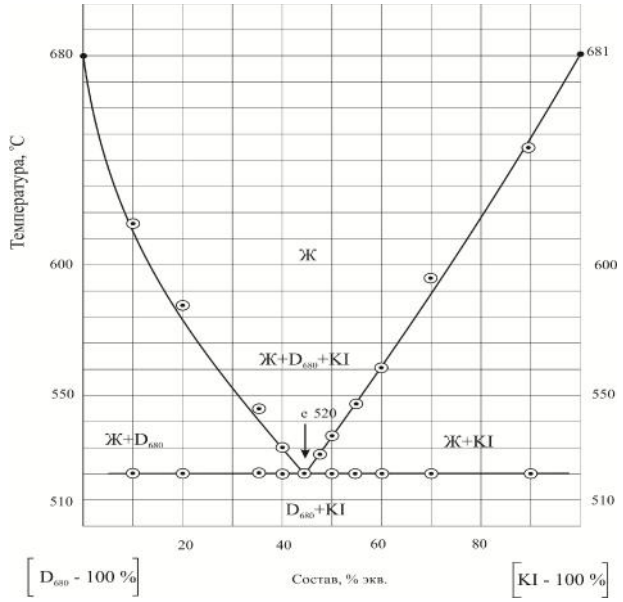


Рисунок 1. Фазовая диаграмма квазибинарной системы D_{680}- KI

1. Ю.К. Делимарский Ионные расплавы в современной технике. М.: Металлургия, 1981. – 112 с.
2. И.К. Гаркушин, Е.М. Дворянова, Т.В. Губанова, Е.И. Фролов, М.А. Истомова, А.И. Гаркушин. Функциональные материалы на основе многокомпонентных солевых систем. *Ж. неорганической химии*, 2015, **60**, 374-391.
3. О. Оре Теория графов. Изд. 2-е. Перевод с англ. М.: Наука, 1980. 336 с.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСНОГО СОЕДИНЕНИЯ HKUST-1

Капралова Т.С., Митяева А.А., Онучак Л.А.
Самарский национальный исследовательский университет им. ак. Королёва С.П., Самара, Россия
kapralova.ts@ssau.ru

В настоящее время в литературе широко описаны металл-органические каркасные соединения (MOF). MOF – общее семейство одномерных, двумерных или трехмерных металлических координационных каркасных структур, состоящих из металлов и органических линкеров. MOF характеризуются высокоупорядоченной структурой с однородным распределением пор по размерам и форме, высокими значениями пористости, удельной поверхности, большим объемом пор. При этом металл-органические каркасные соединения обладают рядом уникальных химических и физических свойств, которые делают их привлекательными для практического применения в области разделение и хранения легких газов, разделения структурных изомеров, катализа, создания сенсорных устройств, ионного обмена, оптоэлектроники.

Целью работы являлось получение и исследование сорбционных свойств композиционного поверхностно-слойного сорбента (ПСС) на основе HKUST-1(Cu) в условиях газовой хроматографии. HKUST-1(Cu) имеет трехпериодическую систему каналов с максимальным и минимальным диаметрами каналов 9 и 6 Å, соответственно. В структуре данного соединения атом меди связан с 1,3,5-бензолкарбоксилатным линкером. ПСС получали путем ультразвукового диспергирования HKUST-1 до частиц размером ~ 1-2 мкм и их нанесения на адсорбент-носитель Хромосорб W NAW. Газохроматографический эксперимент проводили на хроматографе «Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола) с использованием наполненной колонки (1 м × 3 мм) при варьировании скорости газового потока в интервале F_c = 5-20 мл/мин. Предварительные исследования показали, что

для углеводородов с числом атомов углерода $n_C \geq 7$ и спиртов с $n_C > 2$ даже при температурах t > 200 C сорбаты либо не элюируются из колонки, либо элюируются с образованием сильно размытых зон (пиков) и очень большим временем удерживания. Это согласуется с тем, что система каналов HKUST-1 имеет диаметры, соответствующие микропористым адсорбентам. В связи с этим для данного ПСС исследовали сорбаты, линейные размеры которых $l \leq 8$Å. Установлено, что максимальные значения факторов удерживания наблюдаются для полярных соединений с малым объемом молекул (нитрометан), а также трихлорметана и тетрахлорметана. Вклады диполь-дипольных взаимодействий сорбат – сорбент приводят к существенному увеличению теплот сорбции $|\Delta\bar{U}^0|$ для полярных молекул малого объема. Высокое значение $|\Delta\bar{U}^0|$ для неполярного тетрахлорметана, очевидно, обусловлено большим числом контактов атома хлора с неподеленными электронными парами атомов кислорода на поверхности каналов HKUST-1. Наблюдаемая тенденция к снижению $|\Delta\bar{U}^0|$ с ростом объема молекулы сорбата (как для неполярных, так и полярных молекул) подтверждает микропористую структуру исследованного MOF.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-04010 мк

НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МЕДНО-ЦИНКОВЫЕ МАНГАНИТЫ $LaMe^I_2CuZnMnO_6$ (Me^I – Li, Na, K)

Касенов Б.К.[1], Касенова Ш.Б.[1], Сагинтаева Ж.И.[1], Туртубаева М.О.[2], Куанышбеков Е.Е.[1], Исабаева М.А.[2], Даулет А.К.[1]
[1]*Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан*
[2]*Павлодарский университет им. Торайгырова, Павлодар, Казахстан*
kasenov1946@mail.ru

Соединения на основе переходных 3d- и 4f- элементов, допированных оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, в связи с их уникальными физико-химическими свойствами, представляют большой интерес для современного неорганического материаловедения [1, 2].

В Химико-металлургическом институте им. Ж. Абишева проводятся целенаправленные и систематические работы по синтезу и исследованию физико-химических свойств аналогичных соединений, результаты которых опубликованы во многих публикациях, в т.ч. в монографии [3].

По данному направлению нами методом керамической технологии из La_2O_3, CuO, ZnO, Mn_2O_3, Li_2CO_3, Na_2CO_3 и K_2CO_3 получены поликристаллические образцы $LaMe^I_2CuZnMnO_6$ (Me^I – Li, Na, K). Измельчением на вибрационной мельнице «Retsch» получены их наноструктурированные частицы, размеры которых определены использованием электронного микроскопа Mira 3 LMU, Tescan. Установлено, что наноструктурированные частицы характеризуются следующими размерами: 226-285 нм ($LaLi_2CuZnMnO_6$), 97-384 нм ($LaNa_2CuZnMnO_6$), 210-650 нм ($LaK_2CuZnMnO_6$). На основании рентгенографических исследований установлено, что все они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $LaLi_2CuZnMnO_6$ – a = 13,94±0,02 Å, V^o = 2708,87±0,06 Å^3, Z = 4, $V^o_{эл.яч.}$ = 677,22±0,02 Å^3, $\rho_{рент.}$ = 4,31; $\rho_{пикн.}$ = 4,28±0,02 г/см^3; $LaNa_2CuZnMnO_6$ – a = 14,82±0,02 Å, V^o = 3254,95±0,06 Å^3, Z = 4, $V^o_{эл.яч.}$ = 813,74±0,02 Å^3, $\rho_{рент.}$ = 4,13; $\rho_{пикн.}$ = 4,09±0,05 г/см^3; $LaK_2CuZnMnO_6$ – a = 15,30±0,02 Å, V^o = 3581,58±0,07 Å^3, Z = 4, $V^o_{эл.яч.}$ = 895,39±0,02 Å^3, $\rho_{рент.}$ = 3,91; $\rho_{пикн.}$ = 3,88±0,01 г/см^3. Пикнометрическую плотность определяли с использованием в качестве индифферентной жидкости толуола.

Выявлено, что с повышением ионных радиусов в ряду Li → Na → K увеличиваются параметры решеток синтезированных медно-цинковых манганитов.

Работа выполнена согласно договору № 251 от 12.11.2020 г., заключенного между Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан и Химико-металлургическим институтом имени Ж. Абишева по гранту ИРН: AP08855601.

1.Ю.Д. Третьяков, О.А. Брылёв. *Журн. Росс. хим. общества им. Д.И. Менделеева*, 2000, 4, **44**, 10-16.
2.Ю. Ерин. *Химия и химики*, 2009, 1, 16-22. *http://chemistry-chemists.com/N1_2009/16-22.pdf*.
3.Б.К. Касенов, Ш.Б. Касенова, Ж.И. Сагинтаева, Б.Т. Ермагамбет, Н.С. Бектурганов, И.М. Оскембеков. М.: Научный мир, 2017, 416 с.

О МЕХАНОСИНТЕЗЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДОВ

Ивановская Н.А., Бучинская И.И., Каримов Д.Н.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Москва, Россия
buchinskayaii@gmail.com

Механосинтез – один из наиболее эффективных способов получения наноматериалов. Получение нестехиометрических фторидов флюоритовой $Ca_{1-x}La_xF_{2+x}$ и тисонитовой $La_{1-y}Ca_yF_{3-y}$ структур из исходных компонентов CaF_2 и LaF_3 путем помола в высокоэнергетической водоохлаждаемой шаровой планетарной мельнице МАПФ-2М под защитной атмосферой Ar впервые описано в [1, 2]. При оценочной энергонапряженности процесса 10Вт/г, время прохождения механосплавления составило 1.5ч. В настоящей работе исследована возможность механосинтеза в шаровой планетарной мельнице Retsch PM-200 в защитной атмосфере Ar. Успешно получены образцы твердого раствора $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ из исходных компонентов PbF_2 и CdF_2 ($m_{шаров}$:$m_{загрузки}$ = 20:1, время протекания реакции τ = 15ч) и дифториды RF_2 по реакции $2RF_3 + R^0 = 3RF_2$, R = Yb, Sm ($m_{шаров}$:$m_{загрузки}$ = 50:1, τ = 5ч). Полученные продукты исследованы методами рентгено-фазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рис. 1 а, б. Отдельные частицы имеют размер от 10 до 80нм, они слипаются, образуя крупные конгломераты.

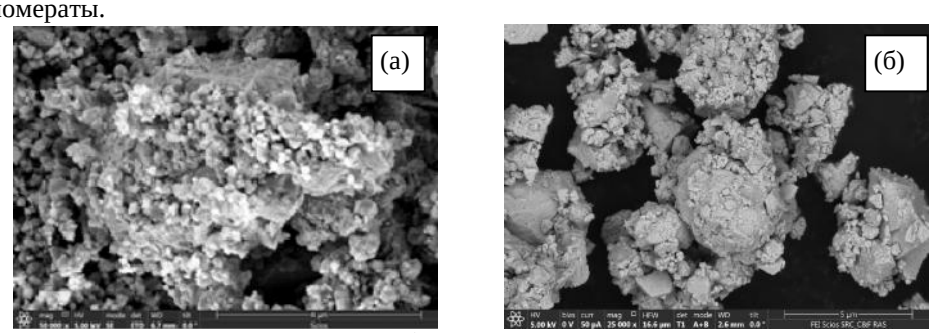


Рис. 1. СЭМ-изображение частиц SmF_{2+x} (а) и $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ (x = 0.33) (б).

В докладе обсуждаются преимущества и недостатки механосинтеза. Одна из проблем – большая неоднородность распределения частиц по размерам. Она решается фракционированием продукта, например, седиментацией. Другая серьезная проблема, возникающая при механосинтезе многих неорганических фторидов – их склонность к пирогидролизу. Процесс, названный «механогидролизом», описан в [1]. Применение защитной инертной атмосферы полностью не решает эту проблему. Локальный разогрев в высокоэнергетических мельницах, по некоторым данным, может достигать нескольких сотен градусов Цельсия, что увеличивает вероятность пирогидролиза. Снижение энергонапряженности процесса может понизить локальные температуры, но значительно увеличит время синтеза. В целом механосинтез вполне пригоден для легирования или получения твердых растворов неорганических фторидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00877).

1. Б.П.Соболев, И.А.Свиридов, В.И.Фадеева и др. *Кристаллография*, 2005, **50** (3) 524-531.
2. Б.П.Соболев, И.А.Свиридов, В.И.Фадеева и др. *Кристаллография*, 2008, **53** (5) 91

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА ZSM-5

Насирли Г.Ф., Мамедова Г.А.
Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения Национальной Академии Наук Азербайджана, Нахчыван, Азербайджан
gunelmamadova@mail.ru

Процесс синтеза цеолитов очень чувствителен по отношению к температуре, то есть во многих случаях небольшое изменение температуры приводит к протеканию процесса в ином направлении.

Эксперименты по гидротермальному синтезу цеолита типа ZSM-5 проводили в температурном интервале 100-200°C.

Идентификация цеолитовой фазы проведена рентгенографическим (2D PHASER «Bruker» (CuK_α, 2θ, 20-80°)), термогравиметрическим (NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0757-M), ИК-спектроскопическим (Nicolete IS-10) и электронно-микроскопическим (Hitachi 3000 TM (увеличение 30000 раз)) методами анализа.

Согласно полученным экспериментальным данным цеолит ZSM-5 со 100 % степенью кристалличности и фазовой чистотой кристаллизуется в узком интервале температуры, то есть оптимальной температурой синтеза является 120±5°С. На рисунке представлена дифрактограмма синтезированного цеолита ZSM-5 со 100 % степенью кристалличности.

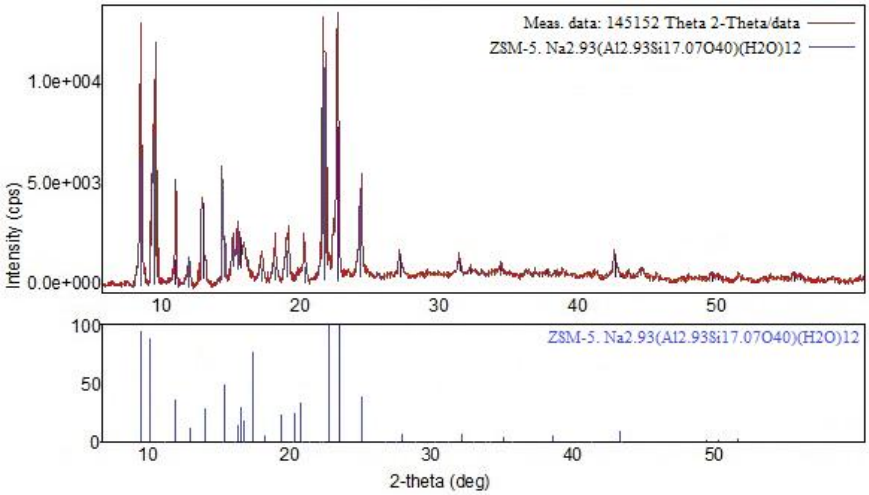


Рис. Дифрактограмма синтезированного цеолита ZSM-5 со 100 % степенью кристалличности

Процесс кристаллизации ZSM-5 был изучен также при 100 и 150°С. Как показал рентгенофазовый анализ при 100^0С кристаллизация протекает не до конца и цеолит ZSM-5 характеризуется сравнительно низким значением степени кристаллизации. При 150^0С также процесс протекает не до конца, получается продукт с низким значением степени кристалличности, время обработки увеличивается и помимо цеолита ZSM-5 образуется и алюмосиликаты – анортит и альбит.

РАЗМЕРНЫЙ АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ Bi, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

Кийко С.А.[1], Кийко А.В.[1], Кожемякин Г.Н.[2]
[1]*Луганский государственный университет им. Владимира Даля, Луганск, Украина*
[2]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН», Москва, Россия*
sergiokiyko@gmail.com

Уникальные физико-химические свойства и особенности зонной структуры полуметалла висмута (Bi) обеспечивают его перспективное применение для создания термоэлектрических и топологических материалов [1,2]. Изучение оригинальных свойств наноструктур Bi позволит использовать их для разработки новых электронных приборов. Совершенствование технологий получения наночастиц Bi во многом зависит от изучения взаимосвязи их размеров, формы и количества с параметрами технологических процессов.

Метод термического испарения в атмосфере аргона высокой чистоты применяли для получения наночастиц Bi. В кварцевый тигель помещали ~ 1 г Bi чистотой 99,9999%. В процессе испарения контролировали температуры расплава и подложек при заданном давлении инертного газа в вакуумной камере установки. Конденсацию Bi проводили на подложках из стеклоуглерода и оксида алюминия. По три подложки из вышеуказанных материалов фиксировали на танталовом диске, закрепленном на вращающемся штоке, который за счет вращения обеспечивал установку каждой подложки над отверстием в крышке тигля с испаряющимся Bi. Время конденсации Bi на стеклоуглеродные подложки составляло 10, 20 и 30 с, а на подложки из оксида алюминия – 30, 60 и 90 с. Наноструктуры Bi на подложках изучали по микрофотографиям, полученным в электронных сканирующих микроскопах (ЭСМ) JSM6390LA и JSM 7401F.

Размерный анализ микрофотографий наночастиц Bi осуществляли, используя специальную разработанную программу. Шум устраняли путем медианной фильтрации, после чего изображение подвергали бинаризации методом Оцу [3]. После обнаружения начального пикселя наночастицы Bi ее контур отслеживался путем перемещения по часовой стрелке маски размером 3×3 пикселя с центром в текущем пикселе контура. Параллельно вычислялся периметр *p* контура наночастицы. Выбор одного из 8 возможных направлений перехода к следующему пикселю контура и приращения его периметра

осуществлялся в зависимости от значений пикселей маски, окружающих центральный пиксель. Площадь *S* наночастицы Bi определялась подсчетом числа пикселей внутри ее контура. Для каждой наночастицы Bi вычислялся ее эквивалентный диаметр $d = \sqrt{4S/\pi}$ и коэффициент формы $k_ф = p^2/(4\pi S)$, характеризующий степень отличия формы наночастицы от сферической.

С помощью разработанной программы были построены гистограммы распределения наночастиц Bi по размерам и форме. При увеличении времени испарения средний размер наночастиц Bi на стеклоуглеродных подложках изменялся незначительно и составлял ~40 нм, а на подложках из оксида алюминия уменьшался от 40 до 32 нм. До 70% наночастиц Bi на стеклоуглеродной подложке и до 100% наночастиц на подложке из оксида алюминия имели форму, отличную от сферической с $k_ф \geq 1{,}6$.

1. V.S. Zemskov, A.D. Belaya, U.S. Beluy, G.N. Kozhemyakin. *J. Cryst. Growth*, 2000, **212**, No. 1-2, 161-166.
2. M.Z. Hasan, S.L. Kane. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, **82**, 3045-3067.
3. N. Otsu. *IEEE Trans. systems, man and Cybernetics*, 1979, **9**, No. 1, 62-66.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ БЕЛКОВ В ПРЕЦИЗИОННО-УПРАВЛЯЕМОМ ГРАДИЕНТЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Безбах И.Ж., Захаров Б.Г., Сафронов В.В., Стрелов В.И.
Лаборатория Космического материаловедения ИК РАН – филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Калуга, Россия
kmikran@spark-mail.ru

Кристаллизация биоматериалов в настоящее время применяется для нужд биологии и медицины с целью определения пространственных структур органических молекул кристаллографическими методами. Одним из важнейших факторов, определяющих успех этих исследований, является качество получаемых кристаллов. Эти кристаллы используются для установления пространственной структуры биомакромолекул методами рентгеноструктурного (в т.ч. синхротронного) анализа.

Предлагаемый авторами подход заключается в реализации метода температурно-управляемой кристаллизации, обеспечивающего раздельное управление кристаллизацией белков на этапах зародышеобразования и в процессе дальнейшего роста. Управление температурой влияет на растворимость белков и скорость роста кристаллов, оставляя концентрацию неизменной; позволяет для определенных типов белков оперативно перемещаться по фазовой диаграмме. Такой температурный способ управления процессами кристаллизации белков представляется значительно более технологичным и эффективным для выращивания высокосовершенных кристаллов.

Типичные негативные внешние воздействия при этом сводятся к минимуму: исключается конвекция в растворе, а также практически устраняется влияние вибраций на процессы кристаллизации, и таким образом становится возможным обеспечить максимально возможное приближение к диффузионным условиям тепломассопереноса в растворе белка, т.е. наилучшие условия для самоорганизации макромолекул белка при встраивании их в кристаллическую решётку. При этом процесс кристаллизации биомакромолекул является управляемым и воспроизводимым.

Использование температуры как средства управления процессом роста кристаллов и для поиска оптимальных условий кристаллизации привлекательно по многим причинам, т.к. даёт возможность реализовать следующие сценарии:

– изменение температуры в процессе роста кристалла белка таким образом, что рост кристаллов происходит при постоянном пересыщении и, соответственно, с постоянной скоростью;

– поддержание стабильного градиента температуры во времени и в пространстве, т.е. во всём кристаллизационном объеме;

– активное управление процессом кристаллизации путем разделения фаз зародышеобразования и дальнейшего разращивания кристаллов для их осуществления в различных температурных условиях.

На разработанном ростовом оборудовании исследованы особенности зародышеобразования и роста кристаллов биоматериалов (лизоцим, ксиланаза, альбумин человека) с оптимизацией управления процессом их кристаллизации путем создания в капиллярах локального температурного градиента. Доработано экспериментальное оборудование и метод температурно-управляемой кристаллизации, обеспечивающие максимальное приближение к диффузионному массопереносу.

В докладе отражаются результаты экспериментов по управляемому температурой выращиванию кристаллов белков, а также особенности сконструированной аппаратуры и перспективы дальнейшего использования метода.

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЧНЫХ ПОЛЫХ СФЕРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ $MoO_3/TiO_2–SiO_2$

Халипова О.С., Кузнецова С.А., Лисица К.А., Козик В.В.
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
onm@mail.tsu.ru

Полые оксидные композиты сферической формы находят широкое применение в качестве газочувствительных материалов, переносчиков лекарственных средств и катализаторов [1]. Среди различных методов их получения термическое разложение ионообменных смол, предварительно насыщенных ионами металлов является недорогим и легко масштабируемым методом [2, 3]. Исследователи применяют различные иониты, которые не всегда позволяют получить прочные сферы, и этому нет объяснения. Мы полагаем, что на образование прочных сферических агломератов в первую очередь влияет механизм и температурные режимы термического разрушения ионообменной смолы.
В настоящей работе комбинированным методом (темплатный с золь-гель) получены полые сферические композиционные материалы $MoO_3/TiO_2–SiO_2$ с использованием анионитов ТОКЕМ-320Y и ТОКЕМ-400, отличающихся кинетикой разложения. Методом Шатавы установлено, что термическая деструкция ТОКЕМ-320Y протекает на границе раздела фаз цилиндрической и сферической симметрий, где скорость распространения границы одинакова во всех направлениях [4]. Анионит ТОКЕМ-400 разлагается со случайным зародышеобразованием. Методом масс-спектрометрии показано, что выгорание органической матрицы анионита ТОКЕМ-320Y начинается при 220 °С до температуры формирования MoO_3 (≈380 °С). Анионит ТОКЕМ-400 начинает выгорать после ≈420 °С. На термограммах разложения анионитов, предварительно насыщенных ионами $Mo_7O_{24}^{6-}$ и покрытых золем $Ti(C_4H_9O)_4–Si(C_2H_5O)_4–H_2O–HNO_3–C_4H_9OH$ наблюдается несколько этапов разложения, которые схожи с этапами разложения соответствующих анионитов. На первом этапе (25–160 ºС) не зависимо от состава анионита происходит удаление физически связанной воды с эндотермическим эффектом. Последующие стадии разложения сопровождаются экзотермическими эффектами, которые сложно разделить и выделить лимитирующие стадии из-за наложения процессов разложения многокомпонентной системы. Методами рентгенофазового, микрорентгеноспектрального анализов и сканирующей электронной микроскопией показано, что композиты представляют собой сферические агломераты иерархической структуры, где орторомбический α-MoO_3 покрыт TiO_2 со структурой анатаза и аморфным SiO_2. Прочные полые сферические агломераты такого состава получаются при использовании ТОКЕМ-320Y, где выгорание органической матрицы по модели Яндера происходит до формирования оксидного каркаса композита.
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской федерации, проект № 0721-2020-0037.

1. X. Wang, J. Feng, Ya. Bai, Q. Zhang, Ya. Yin. *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 10983−11060.
2. M-L. Wang, C-H. Wang, W. Wang. *J Mater Sci*., 2011, **46**, 1220–1227.
3. W.Z. Li , C.G. Qin, W.M. Xiao, J. Sheng . *Journal of Solid State Chemistry*., 2005, **178**, 390–394.
4. S.A. Kuznetsova, A.S. Brichkov, K.V. Lisitsa, A.N. Shamsutdinova, V.V. Kozik. , *Rus. J. of Appl. Chem*, 2019, **92(2)**, 171–180.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПРЕССОВАНИЕМ И СПЕКАНИЕМ ПОРОШКА Al, МОДИФИЦИРОВАННОГО V_2O_5

Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В.
Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург
shevchenko@ihim.uran.ru

Развитие передовых отраслей промышленности невозможно без создания современных материалов, особенно композитов, необходимых для производства деталей с легким весом и гибкостью, высокой прочностью и стойкостью к истиранию.Большое значение приобретает создание металломатричных композитов для космической и авиационной индустрии. Сплавы Al-V являются наиболее важными лигатурами, которые широко используются для производства жаропрочных и спец сплавов. Нами [1] разработан способ модифицирования алюминиевых порошков пентоксидом ванадия, позволяющий обеспечить непосредственный контакт V_2O_5 с поверхностью частиц Al без изменения их первоначальной формы и внесения нежелательных примесей, неизбежных при использовании смесителей и аттриторов. Регулируя концентрацию V_2O_5 в геле, можно получать дисперсные системы с различным количеством пентоксида ванадия, как и других оксидов переходных металлов [2]. В этой связи представляет интерес использование разработанного подхода не только для управления реакционной активностью горючих на основе порошкообразного алюминия, но и для синтеза алюминий-ванадиевых сплавов и

композиционных материалов. Основная цель настоящей работы заключается в оценке возможностей применения модифицирования частиц алюминия гидрогелями пентоксида ванадия для получения композиционных материалов. В качестве модификатора был использован концентрированный гель, содержащий 5.5-6.0 масс. % V_2O_5. В рамках общей задачи работы было предпринято исследование влияния концентрации V_2O_5 и условий термообработки на морфологию и фазовый состав спечённого материала. Методами рентгеновского анализа и электронной микроскопии изучены фазовый состав и морфология синтезированного материала на основе порошка алюминия, модифицированного различной концентрацией V_2O_5 (3, 5, 10 масс. %), компактированного в виде таблеток и спечённого при температурах 820 и 900 ^oC в среде He и воздуха. Показано, что фазовые составляющие равномерно распределяются в плоскости шлифа, а их соотношение определяется температурой и временем отжига таблеток. Установлено, что за счет активизации процессов на поверхности модифицированных частиц порошка алюминия появляется возможность управления свойствами межфазных границ в окислительной и инертной средах. Дополнительная информация о процессах, протекающих в ходе высокотемпературного отжига таблеток с различным содержанием модификатора, была получена при анализе микроструктуры спеченных материалов.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0

1. Пат. РФ № 2509790. Способ активации порошка алюминия / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова, В.Н. Красильников. Опубл. 20.03.2014. Бюл. № 8.
2. В.Г. Шевченко, В.Н. Красильников, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова. Окисление порошкообразного алюминия после модификации поверхности формиатами Mn, Fe, Co и Ni // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2019, **55 (1)**, 25-32.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛАНТАНОИДНОЙ СОЛИ ДИ-Ē2-ЭТИЛГЕКСИЛF ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.
ФГБОУ ВО ðРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделееваð, Новомосковский институт. Новомосковск, Россия
nphk@mail.ru

Осадкообразование на межфазной границе, нередко наблюдаемое при жидкостной экстракции и оказывающее существенное влияние на процесс, привлекает внимание химиков и технологов. Причиной появления осадка, если исключить возможное влияние инородных примесей, является возникновение малорастворимой соли, образуемой извлекаемым элементом и экстракционным реагентом. В частности, такая ситуация наблюдается при извлечении редкоземельного элемента (РЗЭ) растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (D2EHPA) в органическом растворителе, не смешивающимся с водой. Поскольку формирующиеся межфазные образования (МО) обладают хорошей адгезионной способностью, они легко могут быть извлечены из межфазной области. Анализ данных РФА показывает, что материал на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида неоднороден, прослеживаются области с кристаллической и аморфной структурой. Обработка дифрактограмм в программе DICVOL методом последовательной декомпозиции позволила рассчитать параметры кристаллической решетки, которые зависят от природы РЗЭ и разбавителя D2EHPA. Материал межфазных образований имеет триклинную сингонию. Межфазный синтез [1] в системах жидкость – жидкость происходит в условиях самопроизвольной поверхностной конвекции (СПК), влияющей на гидродинамическую обстановку и в конечном итоге на структуру МО. Локальное колебательное воздействие, осуществляемое с помощью виброэлемента, будет изменять гидродинамическую обстановку, влияя тем самым на структуру и свойства МО, что является предметом обсуждения в данном сообщении. Колебательное воздействие приводит к разрушению временной структуры по слабым коагуляционным контактам. Под действием энергии механических колебаний разрушаются первичные контакты между частицами лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, которые сразу же возникают из-за термодинамической нестабильности дисперсной системы. В системе в это время преобладают более мелкие частицы. Однако энергии механических колебаний, недостаточно для предотвращения слипания более крупных частиц. Материал МО, полученный при колебательном воздействии, имеет гексагональную сингонию. Представляется, что такой подход к изменению свойств межфазных образований с использованием локального колебательного воздействия перспективен и может быть применен к системам с другими реагентами.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 19-03-00194 и Правительства Тульской области ДС/166 от 29.10.2020 г.

1 E.N. Golubina, N.F. Kizim. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021, Vol. 95, No. 4, pp. 659–676.

БИНАРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ. ТЕОРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Холькин А.И., Белова В.В., Вошкин А.А.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
kholkin@igic.ras.ru

Бинарные экстрагенты представляют собой термодинамически устойчивые ионные пары - соли органических кислот с органическими основаниями, которые образуются в гетерогенных системах жидкость-жидкость. Фундаментальные и прикладные исследования систем с бинарными экстрагентами, которые проводились в течение более 30 лет, показали ряд существенных особенностей и преимуществ нового класса экстракционных процессов - бинарной экстракции. Было проведено описание закономерностей бинарной экстракции различных веществ (неорганических и органических кислот, солей и гидроксидов металлов) и показано, что закономерности распределения веществ в таких системах принципиально отличаются от закономерностей распределения в системах с катионообменными, анионообменными нейтральными экстрагентами. Проведен большой цикл экспериментальных исследований бинарной экстракции различных неорганических, комплексных металлосодержащих и органических кислот, а также солей металлов. Сформулированы основные преимущества систем с бинарными экстрагентами, например, сочетание свойств ионообменных экстрагентов (избирательность) с новыми путями управления процессом распределения; высаливающее действие противоиона; увеличение коэффициентов разделения и распределения в некоторых системах; прямолинейность изотерм экстракции солей и ряда кислот; большая скорость процессов экстракции и реэкстракции и др. Существенным преимуществом систем с бинарными экстрагентами является упрощение процесса реэкстракции за счет образования термодинамически устойчивого бинарного экстрагента. Образование в органической фазе при экстракции двух экстрагируемых соединений позволяет при необходимости проводить раздельную реэкстракцию катионов и анионов, используя методы реэкстракции, характерные для систем с катионообменными, анионообменными, нейтральными экстрагентами и комбинированные методы. Следует отметить возможность получения большого числа бинарных экстрагентов с разнообразными свойствами при сочетании различных органических анионов и органических катионов, предсказание свойств бинарных экстрагентов на основе известных характеристик исходных ионообменных экстрагентов.

Выявленные особенности бинарной экстракции, а также известные данные для катионообменных и анионообменных систем явились основой для создания принципиально новых экстракционных процессов. Для технологических целей были успешно разработаны, испытаны, а в некоторых случаях и реализованы процессы как бинарной экстракции солей, так и бинарной экстракции кислот. Показано, что бинарные экстрагенты различного состава могут успешно применяться в гидрометаллургии цветных, редких, благородных металлов при переработке рудного, техногенного и вторичного сырья, а также для разделения веществ с помощью жидких или импрегнированных мембран, новых ионоселективных электродов, в процессах жидкостной хроматографии и ионной флотации. Бинарные реагенты могут быть использованы в органическом синтезе как при конверсии катионов или анионов, так и в очистке органических веществ, а также возможно в межфазном катализе, например, для улучшения растворимости в органической фазе. Процессы в системах «жидкость-твердое» такие, как флотация минералов, бинарная сорбция и другие перспективны и требуют дальнейшего изучения.

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ АРКТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА ПРИМЕРЕ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Николаев А.И.[1], Бузник В.М.[2]
[1] *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты Россия*
[2] *ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Москва Россия*
a.nikolaev@ksc.ru bouznik@ngs.ru

В арктической зоне Российской Федерации (АЗРФ) сосредоточена значительная часть минеральных ресурсов страны, включая сырье для производства дефицитных, стратегических, функциональных и конструкционных материалов, обеспечивающих безопасность государства. Это диктует необходимость рассмотрения перспектив использования сырья с учетом факторов, затрудняющих эксплуатацию производств в АЗРФ. К таким факторам относятся климатические условия, отсутствие необходимой инфраструктуры, повышенные энергетические затраты и себестоимость продукции, а также трудности

сохранения экологического равновесия окружающей среды. Стратегии развития АЗРФ и обеспечения национальной безопасности на период до 2035 года утверждена распоряжением Правительства РФ от 15.04.2021 № 996-р предусматривает развитие отмеченного производства.

Кольский полуостров – небольшая часть АЗРФ, занимающая около 1% территории страны, но доля производимого сырья и конечной продукции достигает 80-100% по апатитовому, нефелиновому, бадделеитовому, лопаритовому концентратам, по железорудному концентрату – 9%, по никелю – 45%, меди – 13%.

Индустриальное развитие края началось в 30-ые годы прошлого столетия. Сегодня это наиболее развитый центр в мировой АЗ, не уступающий по уровню индустриализации ведущим регионам центральной России. Уникальные природные богатства, наиболее мягкие климатические условия среди регионов АЗ, наличие развитой инфраструктуры стали движущей силой освоения края. Мурманская область сохраняет статус перспективного региона дальнейшего промышленного развития, она имеет избыток энергетических мощностей для создания новых производств в первую очередь горно-химического и металлургического профиля. В докладе рассмотрены: основные производства на территории Мурманской области по добыче и переработке минерального сырья, а также проблемы, характерные для АЗРФ, в том числе низкую экологическую устойчивостью среды к внешним воздействиям, включая антропогенные; комплексного использования добываемого сырья. Ситуации в местах добычи и переработки Кольского сырья характеризуется как напряженная, критическая или даже кризисная. Это требует безотлагательного и серьёзного отношения к проблеме.

Уникальные разработки ученых региона (ФИЦ КНЦ РАН) в сотрудничестве с другими научными организациями демонстрируют возможности более полного и эффективного использования сырья, производства современных стратегических, конструкционных функциональных материалов, необходимых для ускоренного развития промышленности в АЗРФ и стране; для решения экологических проблем (утилизация накопленных жидких радиоактивных отходов и очистка промышленных сточных вод от тяжелых цветных металлов и др. токсичных компонентов). Обсуждается возможность создания и ускоренного освоение новых химических производств на базе Кольского химико-технологического кластера.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КАЧЕСТВО ЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОБАЛЬТА КОЛЬСКОЙ ГМК

Касиков А.Г.
Обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, Россия
cobaltag@yandex.ru

В АО «Кольская ГМК» с конца 2015 года функционирует производство металлического кобальта, который получают методом электроэкстракции по экстракционной гидрохлоридной технологии из кобальтовых концентратов. Следует отметить, что в последнее время практически весь кобальт в России производится на «Кольской ГМК», и поэтому к его качеству предъявляются особые требования.
Качество электролитного металла в основном определяется содержанием кобальта и примесных элементов, а также внешним видом поверхности, которая не должна содержать значительного питтинга и не покрываться дендритами. Анализ качества продукции за последние несколько лет показал, что основным примесным элементом в кобальте является никель. Несмотря на то, что в кобальте марки NORILSK I допускается 0,03% никеля,периодически это значение превышается. Установлено, что недостаточно эффективное отделение Co от Ni связано с рядом факторов. Во-первых, найдено, что со временем экстракционная смесь, содержащая около 30% третичных аминов, становится очень вязкой, что отрицательно влияет на разделение водной и органической фаз и затрудняет отмывку от никеля. Рост вязкости экстрагента связан с вымыванием менее легких компонентов смеси и деградацией модификатора и разбавителя, а также необратимой полимеризацией аминов. Показано также, что вязкость экстрагента и, особенно, кобальтовых экстрактов сильно зависит от температуры и при ее снижении с 40 до 20 ^{o}C возрастает примерно в 2 раза.
Содержание примесей в кобальте зависит и от образования в экстракторах «третьей фазы», которая затрудняет отделение никеля от кобальта на стадии промывки.
При производстве кобальта на разных этапах возникали также проблемы с потемнением его поверхности и появлением питтинга. Исследования показали, что цвет поверхности зависит от условий электролиза и присутствия в растворе органических веществ. После проведения ряда мероприятий стали получать гладкий и светлый металл, однако в 2020 году, несмотря на то, что технология не поменялась, практически весь кобальт начал покрываться питтингом.
Было установлено,что появление питтинга связано с наличием в католите органических веществ, так как после дополнительной очистки электролита на углях в лабораторных условиях его удалось устранить. Изучение состава органических примесей, присутствующих в католите, с применением метода хромато-масс-спектрометрии показало, что помимо микроколичеств модификатора в нем обнаружено несколько видов органических соединений класса фуранонов. На основании того, что эти вещества отсутствуют в оборотном экстрагенте, сделано предположение о их вымывании из оборудования, покрытого различными видами пластика. Установка в кобальтовом производстве сорбционной угольной колонны позволила полностью устранить питтинг и в настоящее время в Кольской ГМК производится в основном кобальт высших марок.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКИСЛЕННОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

Дмитриев А.В.[1], Кульницкий Б.А.[2], Пыхова Н.А.[1]
[1]*Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия*
[2]*ТИСНУМ, Москва, Россия*
avdm@ya.ru

Расплав каменноугольного пека равномерно распределяется тонкими слоями по поверхности стенок ячеек терморасширенного графита. Это позволяет получать слои пека нанометровой толщины. Такие слои окисляются кислородом воздуха при нагреве без диффузионной задержки и коксуются без вспучивания [1, 2]. Окисление и нагрев смеси приводят к окислительному отверждению пека со структурированием продуктов полимеризации [3]. Структурирование при окислении связано с окислительной дегидроподиконденсацией. Нагрев при повышенной температуре приводит к термической деструкции окисляемого пека. Эти процессы исследовали при вариации температуры обработки, при окислении и без окисления, в зависимости от времени выдержки. Для исследования использовали среднетемпературный пек Губахинского коксохима и терморасширенный графит (ТРГ) насыпным весом 4 г/литр. После распределения пека по поверхности ТРГ смесь окисляли в интервале

температур 250 - 450^{0}С. Термообработку в безокислительной среде проводили в интервале температур 250 – 1200 ^{0}С.

По результатам исследования химического состава термообработанных материалов установлено, что при окислении пека в тонких пленках происходит увеличение в его составе содержания кислорода и азота. Увеличение температуры окисления приводит к частичному выгоранию пека. Исследование методом ИК спектроскопии показало, что окисленный пек содержит полиароматические углеводороды (ПАУ). Положения и интенсивности линий окисленного пека совпадают с линиями, выявленными на ИК спектрах ПАУ, полученных из осадка на электрофильтре отработанного топочного газа при сжигании жидких углеводородов [4]. Результаты исследования тонкой структуры окисленного пека методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что многокольчатые молекулы ПАУ структурируются в слои с упаковкой, подобной упаковке гексагонального графита. Слои молекул ПАУ также структурируются с образованием онионоподобных наночастиц размером порядка 20 нм [3]. Проведение безокислительной термообработки полученного материала при температурах до наступления коксования сохраняет онионоподобное наноструктурирование упаковки ПАУ в составе окисленного каменноугольного пека. После коксования окисленного пека наноструктурирование сохраняется в пековом коксе [5]. Окислительная термообработка тонких пленок каменноугольного пека позволяет получать наноструктурированные углеродсодержащие материалы, состоящие из ПАУ. Наноструктурированность этих материалов сохраняется после коксования.

1. Патент РФ 2134656, *Бюллетень изобретений*, 1999.
2. А.В. Дмитриев. *XTT*, 2013, **47**, 365–369.
3. A. Dmitriev, B. Kulnitskiy. *Materials today: proceedings*, 2019, **5**, 26068 - 26072.
4. А.В. Борисенко. Караганда: Изд-во КарГУ, 2007. 238 с.
5. А.В. Дмитриев, О.М. Шанина, Б.А. Кульницкий. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*, 2016, **16**, 149-156.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУБЛИМАЦИИ СПИРОПИРАНОВ В РЕЖИМЕ ИОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Почкин М.О., Спиридонова Н.А., Дунаев А.М., Моталов В.Б., Кудин Л.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
maikl0105@mail.ru

Работа посвящена исследованию термодинамики сублимации спиропиранов бензоксазинового и индолинового рядов при помощи высокотемпературной масс-спектрометрии. Одна из важных сфер применения этих соединений – молекулярная фотоника. В технологиях создания гибридных тонкопленочных материалов для устройств молекулярной фотоники используют метод термического вакуумного напыления. Для успешного использования спиропиранов в этой области требуется наличие исчерпывающей информации о давлении, составе пара этих соединений, их термодинамических свойствах, характеризующих процесс парообразования.

Исследования проводились на секторном магнитном масс-спектрометре МИ1201, модифицированном для высокотемпературных исследований. Образцы веществ были синтезированы в лаборатории специального органического синтеза ЮФУ, Ростов-на-Дону). Формулы веществ: 3-метил-6´-метокси-8´-формил-спиро[1,3-бензоксазин- 4-он-2,2´-2Н-хромен] (далее – NSP9) и 1,3,3,8´-тетраметил-6´-формил-спиро[индолин-2,2´-2Н-хромен] (далее – NSP4).

В масс-спектрах ионизации электронами обнаружены основные ионы, информация о которых дана в табл. 1.

Основные ионы в масс-спектрах.

Название	NSP4			NSP9		
Масса иона, Да	319	304	159	337	309	189
Интерпретация иона	$[M]^+$	$[M\text{-}CH_3]^+$	$[C_{11}H_{15}N]^+$	$[M]^+$	$[M\text{-}CO]^+$	$[C_{11}H_9O_3]^+$
I, %	100	14	42	100	59	45
Энергия появления иона, эВ	8,3± 0,5	12,1± 0,5	11,8± 0,5	9,0±0,5	10,7±0,5	13,4±0,5

На основе анализа энергий появления ионов и наклонов температурных зависимостей ионных токов, представленных в виде $\ln(IT) = f(1/T)$, был сделан вывод о том, что единственными молекулярными предшественниками зарегистрированных ионов являются мономерные формы исследуемых спиропиранов.

На основе температурных зависимостей суммарных ионных токов определены энтальпии сублимации изученных соединений. Они составили (122±4) кДж/моль и (115±6) кДж/моль, соответственно.

Измерения проводились в интервале температур 335–410 K (NSP9) и 315-360 K (NSP4).
Давления насыщенного пара объектов исследования определены методом Кнудсена: p = 0,375 Па (422 K, NSP9) и p = 2,05 Па (401 K, NSP4). На основе этих величин проведена калибровка масс-спектрометра и получены уравнения давлений в изученных интервалах температур:

$\ln(p, \text{Па}) = -(13837\pm186)/T + (35{,}207\pm0{,}548)$ (318–360 K, NSP4);

$\ln(p, \text{Па}) = -(14481\pm110)/T + (33{,}291\pm0{,}302)$ (335–409 K, NSP9).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Государственного задания (проект № FZZW-2020-0007).

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ АЛИФАТИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ И СМЕСЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ

Соколов А.Ю., Касиков А.Г.
Обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, Россия
sokolovartyom@yandex.ru

При очистке производственных хлоридных растворов Fe(III) зачастую осаждается в виде гидратного кека, который в дальнейшем подлежит складированию. Однако, в него переходит значительная часть цветных металлов. Во избежание образования железистого кека необходимо применять экстракционные процессы для очистки хлоридных растворов от железа. Экстракция Fe(III) три-н-бутилфосфатом (ТБФ) активно применяется на заводе «Саннувиль» во Франции [1]. Однако, ТБФ имеет склонность к образованию третьей фазы при экстракции и реэкстракции. Кроме того, возникает проблема утилизации отработанного экстрагента за счет токсичности его продуктов горения [2]. В связи с этим изучена экстракция Fe(III) алифатическими кетонами и их смесями со спиртами.

Установлено, что алифатические кетоны с числом атомов углерода более 8 являются эффективными экстрагентами для извлечения железа(III) из солянокислых и хлоридных растворов. Так, например, 2-ундеканон за 3 ступени противоточной экстракции извлекает железо(III) концентрацией 20,6 г/л из никелевого раствора на 97% при О:В = 2:1. При этом, на реэкстракции получен раствор хлорного железа, содержащий 76,8 г/л Fe(III), суммарное содержание примесных металлов в котором не превышает 25 мг/л.

Помимо алифатических кетонов, высокой экстракционной способностью обладают их смеси со спиртами. Нами установлено появление синергетного эффекта при экстракции железа как из солянокислых, так и из хлоридных никелевых и алюминатных растворов смесями кетон-спирт. Так, при экстракции железа из хлоридного никелевого раствора смесью, содержащей 70 об.% технических спиртов C_8+C_{10} и 30 об.% 2-ундеканона, степень извлечения Fe(III) на 3-х ступенях при О:В = 1:0,8 составила 94,7% при его исходной концентрации 15,45 г/л. В ходе реэкстракции получен раствор хлорного железа, содержащий 69,6 г/л Fe(III) и менее 8 мг/л цветных металлов.

В то же время, смесь 2-ундеканона и спиртов C_8+C_{10} использовалась для извлечения Fe(III) из алюминатного хлоридного раствора вышелачивания боксита. В результате экстракции степень извлечения Fe(III) на 3-х ступенях при О:В = 1:2,5 составила 91,7% при его исходной концентрации 10,17 г/л. Кроме того, получен раствор хлорного железа, содержащий 90,5 г/л Fe(III) при суммарном содержании примесных металлов 37 мг/л.

Таким образом, 2-ундеканон и его смеси со спиртами являются эффективными и селективными экстрагентами для извлечения и концентрирования железа.

1. И.Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон. *Никель* (**т. 3**), 2003, 608 с.
2. A. Kasikov, A. Sokolov, E. Shchelokova Extraction of Iron(III) from Nickel Chloride Solutions by Mixtures of Aliphatic Alcohols and Ketones. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2021. Published online: 05.04.2021.

СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СУСПЕНЗИЙ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ШЛИКЕРНЫХ МАСС НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

Поздеева Т.Ю., Порозова С.Е.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия
pozdeevatu@gmail.com

Нестабильность суспензий нанотрубок является большой проблемой при получении композиционных дисперсий, таких, например, как углерод-керамические шликерные массы на основе водных растворов поливинилового спирта (ПВС) [1]. Седиментация агломератов нанотрубок или их неравномерное

распределение в дисперсионной среде приводят к тому, что улучшения физико-химических свойств керамических материалов за счет введения углеродных наноструктур достичь не удается.

В данной работе проведена оценка седиментационной устойчивости суспензий с двумя типами многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Использовали негидрофилизированные (МУНТ-1) и гидрофилизированные (МУНТ-2) МУНТ торговых марок «Таунит» и «Таунит-М» (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов).

Ранее [2] установлено, что при формировании суспензий на основе МУНТ-1 оптимальная стабилизирующая добавка – неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ) Tween-80. Водные суспензии получали смешиванием рассчитанных количеств компонентов на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т. Время УЗ-обработки для суспензий и шликеров составляло 30 и 5 минут соответственно. Содержание МУНТ для всех суспензий - 0,2 масс. %.

Оценку устойчивости суспензий в зависимости от времени выдержки (t, ч) проводили визуально в течение естественной седиментации и по изменению оптической плотности (D, отн. ед.), которую измеряли с использованием метода аликвот на фотоэлектрическом фотометре КФК-3-01. Существует общая тенденция независимо от состава суспензий: чем старше суспензия, тем ниже оптическая плотность. График изменения D(t) имеет вид гиперболической кривой. Полученные данные подтверждаются и в работах других авторов [3]. Суспензии на основе МУНТ-1 с Tween-80 имеют лучшую стабильность и более высокую оптическую плотность, в отличие от суспензий с МУНТ-2. При приготовлении суспензии на основе 4 %-ного водного раствора ПВС (известен как высокомолекулярное неионогенное ПАВ), D снижается независимо от типа МУНТ, однако характер зависимости D(t) не изменяется и более высокую оптическую плотность (степень стабилизации) показывает суспензия с МУНТ-1. По-видимому, для стабилизации суспензий с МУНТ-2 необходимо использовать ионогенные ПАВ.

Устойчивость шликеров на основе TiO_2 и нанотрубок МУНТ-2 оценивали визуально. Показано, что добавка Tween-80 к водному раствору ПВС существенно снижает расслоение шликера после УЗ-диспергирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90085).

1. V. P. Meshalkin, A. V. Belyakov. *Processes*, 2020, 8, 1004.
2. С.Е. Порозова, Т.Ю. Поздеева, Д.С. Вохмянин, Ю.А. Лаптева. *Ж. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение*, 2020, 2, 23–30.
3. Li H., Q. Yanhua. *Royal Society Open Science*. 2019, 6(7), 190241.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА НАНЕСЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ВЛАЖНОСТИ НА МОРФОЛОГИЮ И (ФОТО)ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК ХЛОРОФИЛЛОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Коптяев А.И.[1], Сачков Ю.И.[1,2], Травкин В.В.[1,2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт физики микроструктур Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*
akisuct@gmail.com

Многогранность возможностей применения хлорофиллоподобных соединений в современной науке и технике во многом обусловлена доступностью исходного сырья. Оптическая активность и высокая подвижность носителей заряда обеспечивают производным хлорофилла перспективы применения в качестве компонентов устройств тонкопленочной электроники. Для прототипов таких устройств КПД достигает 5 %, однако, возникают трудности при изготовлении серии образцов, их показатели могут отличаться в несколько раз [1, 2]. Причинами расхождения результатов могут быть климатические параметры, оказывающие влияние на морфологию образующихся тонких пленок, а также нагрев образца, например, от мощного источника света.

В работе было проведено исследование влияния на (фото)проводимость твердых пленок феофорбида *a* толщиной 50-150 нм, полученных методами spin-coating и drop-coating, температуры и влажности среды.

Поверхность полученных пленок исследована при помощи интерферометра белого света, сканирующего электронного и атомно-силового микроскопа. Фотопроводимость исследована до и после термической обработки в атмосфере аргона, проводимость измерялась также в присутствии водяного пара. Строение пленки изучено методом рентгеновской дифракции.

В ходе работы выявлено, что проводимость, ее температурная зависимость, а также кратность фототока значительно отличаются для spin- и drop-пленок. Существенное влияние на величину проводимости оказывает влажность среды, в присутствии водяного пара наблюдается возрастание на несколько порядков, что выше чем при освещении симулятором солнечного света. В спектрах рентгеновской дифракции появились пики, указывающие на упорядочение молекул феофорбида в пленках после

термического отжига. В результате термообработки происходит также изменение соотношения интенсивностей полос спектра поглощения, в большей степени для drop-пленок.
Таким образом, режим нанесения, температура и влажность оказывают существенное влияние на морфологию и (фото)проводимость тонких пленок феофорбида *a*. Применение хлорофиллоподобных соединений в качестве компонентов тонкопленочных электронных устройств требует точного контроля условий изготовления

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-13-00285).

1. O. Koifman, P. Stuzhin, V. Travkin G. Pakhomov. *RSC Adv.*, 2021, **11**, 15131.
2. Sh. Duan, Q. Zhou, A. Li, X.-F. Wang, S.-I. Sasaki, H. Tamiaki. *Sol. RRL* (2020) 2000162.

КОМПЛЕКСЫ ТРИИЗОИНДОДИМЕТЕНА С ЦИНКОМ И БОРОМ. СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА, ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Коптяев А.И., Набасов А.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
akisuct@gmail.com

Одной из наиболее изучаемых в последнее время групп нециклических полипиррольных соединений является группа комплексов бора с дипиррометенами, или BODIPY. Важной задачей модификации дипиррометена является расширение их ароматической системы с целью длинноволнового смещения максимума поглощения красителя либо в зону «терапевтического окна», либо ближнюю ИК область (660 – 800 нм). Этот спектральный диапазон представляет наибольший интерес как для ФДТ онкологических заболеваний, так и для изготовления устройств органической тонкопленочной электроники.
Триизоиндодиметен (ТИДМ) представляет собой трехзвенный нециклический продукт конденсации фталимида с ацетатами металлов (Рис.1, 1). Данное соединение и его комплексы с различными металлами и бором получены нами впервые, их состав и строение подтверждали масс-спектрами, а также спектрами ЯМР ^{1}H, ^{11}B (для соединения 2) и ^{13}C.

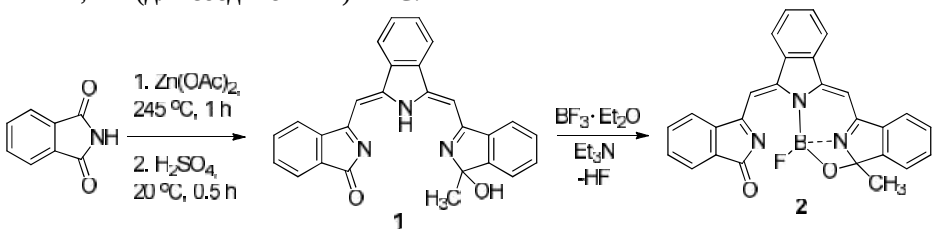


Рисунок 1. Схема процесса синтеза борного комплекса ТИДМ.

Безметальный лиганд ТИДМ, его комплексы цинка и бора сублимируются в вакууме без разрушения, что позволило получить нанослой каждого из соединений и измерить проводимость и фоточувствительность данных соединений. Последней, как было установлено, обладают только комплексы ТИДМ.
Ввиду низкой растворимости комплексов ТИДМ, по аналогичной методике были получены *трет*-бутилзамещенные комплексы. Электрокаталитическая активность замещенных комплексов ТИДМ железа, кобальта и меди в реакции электровосстановления молекулярного кислорода находится на одном уровне с алкилзамещенными порфиринами. Наибольшим квантовым выходом флуоресценции (12 %) обладает *трет*-бутилзамещенный комплекс бора. Установлено, что комплексы ТИДМ цинка и бора потенциально применимы в органических фотоэлектронных устройствах.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АРМИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО МОНООКСИДА ТИТАНА

Еселевич Д.А.[1], Ремпель С.В.[1, 2]
[1] *Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург*
[2] *Уральский федеральный университет*
diablohulk@gmail.com

Развитие передовых отраслей биологии и медицины невозможно без создания нанокомпозитов, необходимых для разработки современных материалов, обладающими легкостью, высокой прочностью и стойкостью к истиранию. В этом случае большое значение приобретает детальное исследование широко используемого в качестве основы для биоимплантов гидроксиапатита (ГАП, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), модифицированного монооксидом титана (TiO_y) разной стехиометрии для улучшения физических и технологических свойств конечного продукта.

Нами разработан способ синтеза биоактивного композиционного материала на основе ГАП, в который диспергирован сильно нестехиометрический TiO_y. Что позволило аттестовать, изучить основные морфологические его свойства и закономерности, повысить механические качества и улучшить биосовместимость [1, 2]. Для разработки методики направленного синтеза и расширения области применения функциональных материалов необходимо изучение физико-химических свойств получаемых нанокомпозитов на разных стадиях термической обработки.

Методами дифференциального термического анализа (ТГ-ДТА) и рентгеновской дифракции подробно изучен ГАП с добавками 10 и 20 масс. % достехиометрического и сверхстехиометрического монооксида титана [3]. Сопоставление результатов ТГ-ДСК и РФА анализов позволило изучить кинетику окисления: установить температуры активизации окисления и ее полноты, зафиксировать температурный диапазон изменения валентности титана. Фазовый переход из анатаза в рутил происходил при окислении достехиометрического и сверхстехиометрического TiO_y до TiO_2 в диапазоне 406-680 ^oC и 401-632 ^oC, соответственно. Термическое разложение модифицированного ГАП происходит при более высокой температуре, по сравнению с исходным материалом. Количество экзо- и эндотермические реакции и изменение массы при нагреве нанокомпозитов зависит от стехиометрии исходного TiOy и его массового содержания в образце. При 20 масс. % TiO_y в ГАПе наблюдается минимальная убыль массы в смеси, интенсивности основных пиков экзо реакций максимальны, по сравнению с образцом с 10 масс. % минооксида титана.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 20-03-000675.

1. S.V. Rempel, A.A. Valeeva, E.A. Bogdanova [et. all]. Vacuum-made nanocomposite of low-temperature hydroxyapatite (Hap) and hard nonstoichimetric titanium monoxide (TiO_y) with enhanced mechanical properties / Rempel S.V., Valeeva A.A., Bogdanova E.A. [et. all] // Mendeleev Commun., 2016. – V. 24. – PP. 543-545.
2. С.В. Рempель, Д.А. Еселевич, А.А. Валеева [и др.]. Исследование строения нанокомпозита ГАП/TiOy методами колебательной спектроскопии / Рempель С.В., Еселевич Д.А., Валеева А.А. [и др.] // Неорг. мат., 2018. – Т. 54. - №. 9. – С. 949-954.
3. S.V. Rempel, D.A. Eselevich, H. Schroettner, [et. all]. Thermal Behavior of TiO_y/Hap Nanocomposites / Rempel S.V., Eselevich D.A., Schroettner H. [et. all] // Ceramics International, 2021. – V. 47. – PP. 9613-9619.

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФАЗЫ ПИРОХЛОРА Bi-Fe-W-O И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Ломакин М.С.[1,2], Абиев Р.Ш.[1,3]
[1]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*
lomakinmakariy@gmail.com

Материалы на основе фазы со структурой пирохлора привлекают пристальное внимание исследователей благодаря наличию у них комплекса интересных свойств, среди которых особо можно выделить оптические свойства. Фазы пирохлора являются фазами переменного состава, что определяет возможность изменения их электронной структуры, и, как следствие, изменения оптических свойств соединения. Стоит отметить, что исследование композиционных материалов, в состав которых входит фаза пирохлора, является плодотворной задачей, поскольку нередко именно композиты приобретают уникальные оптические характеристики. Получение композиционных материалов, в которых все фазы распределены с высокой степенью равномерности, обладают оптимальными размерными и морфологическими параметрами, является сложной задачей, решение которой во многом зависит от метода синтеза. Метод гидротермально синтеза с этой точки зрения является наиболее оптимальным подходом, поскольку позволяет варьировать параметры синтеза, в том числе химическую предысторию гидротермально обрабатываемых прекурсоров, в широких пределах. Благодаря этому возможно получение материалов широкого круга составов, структурных типов, а также размерных и морфологических параметров [1,2].

Целью настоящей работы является гидротермальный синтез фаз пирохлора в условиях различной химической предыстории прекурсоров, полученных в одном случае капельной подачей растворов реагентов, а в другом – интенсивным микросмешением в одноступенчатом микрореакторе с закрученными потоками растворов реагентов, а также исследование фотовольтаических характеристик солнечных элементов на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 20-63-47016.

1. M.S. Lomakin, O.V. Proskurina, D.P. Danilovich, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.V. Gusarov. Hydrothermal Synthesis, Phase Formation and Crystal Chemistry of the pyrochlore/Bi_2WO_6 and pyrochlore/α-Fe_2O_3 Composites in the Bi_2O_3-Fe_2O_3-WO_3 System, J. Solid State Chem., 2020, **282**, 121064
2. M.S. Lomakin, O.V. Proskurina, V.V. Gusarov. Influence of hydrothermal synthesis conditions on the composition of the pyrochlore phase in the Bi_2O_3-Fe_2O_3-WO_3 system, Nanosyst.: Phys. Chem. Math., 2020, **11** (2), 246-251.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОЛЬФРАМАТ ЛИТИЯ – МОЛИБДАТ ЛИТИЯ

Семерикова А.Н.[1], Мацкевич Н.И.[1], Шлегель В.Н.[1], Самошкин Д.А. [1,2], Станкус С.В. [2], Григорьева В.Д.[1], Зайцев В.П.[1,3], Ткачев Е.Н.[1]

[1]*Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

[2]*Институт теплофизики Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

[3]*Сибирский государственный университет водного транспорта, Новосибирск, Россия*

semerikova@niic.nsc.ru

Вольфраматы и молибдаты щелочных металлов являются перспективными материалами для физики высоких энергий, сенсоров различного назначения, новой энергетики и др. В частности, они широко используются для поиска редких событий, таких как двойной безнейтринный бета распад и упругое когерентное рассеяние нейтрино на ядрах [1].

В настоящей работе выращены монокристаллы вольфрамата лития, замещенные молибденом ($Li_2W_{1-x}Mo_xO_4$, x = 0.0125; 0), и исследованы их термодинамические свойства.

Монокристаллы состава $Li_2W_{1-0.0125}Mo_{0.0125}O_4$, Li_2WO_4 были выращены низкоградиентным методом Чохральского (LTG Cz) с весовым контролем по технологии, описанной в работе [2]. Кристаллы были охарактеризованы методами рентгенофазового, химического, масс-спектрометрического анализов. Было показано, что кристаллы имеют структуру фенакита, пространственная группа *R-3*.

Для определения энергетических характеристик было использовано два метода: метод реакционной калориметрии (T = 298.15 K) и метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Энтальпии растворения Li_2CO_3, MoO_3, $Li_2W_{1-0.0125}Mo_{0.0125}O_4$, Li_2WO_4 были измерены методом реакционной калориметрии в автоматизированном калориметре растворения с изотермической оболочкой [1]. В качестве растворителя был выбран водный раствор 0.40162 моль кг$^{-1}$ KOH. С использованием полученных экспериментальных и литературных данных были рассчитаны стандартные энтальпии образования монокристаллов $Li_2W_{1-0.0125}Mo_{0.0125}O_4$, Li_2WO_4 как следующие величины: $\Delta_f H^0(Li_2W_{1-0.0125}Mo_{0.0125}O_4, s, 298.15\ K) = -1602.3 \pm 1.9$ кДж моль$^{-1}$; $\Delta_f H^0(Li_2WO_4, s, 298.15\ K) = -1601.1 \pm 2.7$ кДж моль$^{-1}$. На основе полученных стандартных энтальпий образования были рассчитаны энтальпии решеток и энергии стабилизации вышеуказанных монокристаллов.

Теплоемкость монокристаллов $Li_2W_{1-0.0125}Mo_{0.0125}O_4$, Li_2WO_4 была измерена методом ДСК в калориметре DSC 404 F1 *Pegasus* в интервале температур 320-997 K. Температурная кривая является монотонной, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов в исследуемом интервале температур.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 19-19-00095).

1. N.I. Matskevich, V.N. Shlegel, A. L. Sednev, A.N. Semerikova, V.P. Zaitsev, V.A. Kuznetsov, A.Yu. Novikov, A.Yu. Zuev. *J. Chem. Thermodyn.*, 2020, **143**, 106059.
2. Yu.A. Borovlev, N.V. Ivannikova, V.N. Shlegel, Ya.V. Vasiliev, V.A. Gusev. *J. Cryst. Growth*, 2001, **229,** 305.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Суслова Е.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

suslova@kge.msu.ru

Искровое плазменное спекание (ИП-спекание) – это современный метод получения консолидированных материалов с контролируемыми физико-химическими характеристиками. Метод сочетает в себе принципы горячего прессования и электростимулированного спекания. В настоящее время ИП-

спеканием получены консолидированные образцы различных углеродных наноматериалов (УНМ) [1]. В зависимости от условий ИП-спекания возможны (1) консолидация УНМ в монолиты или же (2) фазовые переходы с образованием новых аллотропных модификаций углерода [2].
В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны углеродные нанотрубки (УНТ) и малослойные графитовые фрагменты (МГФ) (рис. 1), полученные пиролизом гексана в присутствии катализатора роста Co,Mo/MgO или темплата MgO соответственно. ИП-спекание осуществляли на экспериментальной установке Labox-625 в течение 5 мин при 600-1800 ^{o}C и аксиальном давлении 10-50 МПа. Все образцы до и после ИП-спекания исследованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопий (СЭМ и ПЭМ), КР-спектроскопией, РФА, определены удельные значения $S_{БЭТ}$.

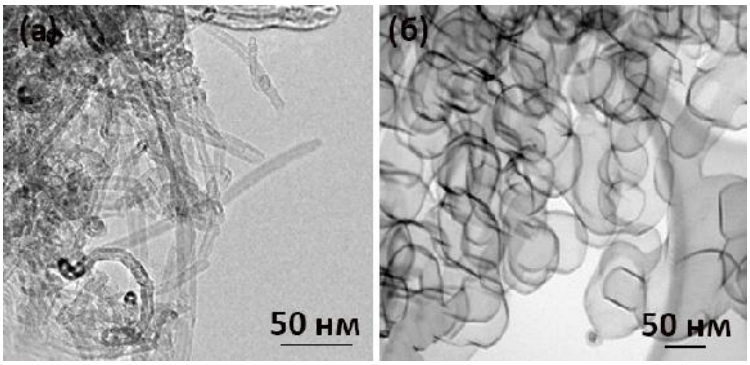


Рис. 1. Изображения ПЭМ исходных УНТ (а) и МГФ (б).

При относительно невысоких температурах 600-1100 ^{o}C и давлении не более 22 МПа происходило совершенствование графитовой структуры, что подтверждено методами РФА и КР-спектроскопии. При 1100 ^{o}C и 30 МПа происходило частичное превращение УНТ в графеновые листы [2], а МГФ в смесь графеновых листов, луковичных сферических и полигональных углеродных структур [3]. Рассмотрены вероятные механизмы превращений УНТ и МГФ, представлена аналогия процессов ИП-спекания и превращений аллотропных модификаций углерода в колоне просвечивающего микроскопа [2].
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-03-00217).

1. Z.Y. Hu, X.W. Cheng, F.C. Wang, Y.F. Zhang, S.L. Li. *Mat. Design*, 2020, **191**, 108662.
2. E.V. Suslova, S.V. Savilov, A.V. Egorov, A.V. Shumyantsev, V.V. Lunin. *Micro Mesopor. Mat.* 2020, **293**, 109807.
3. E.V. Suslova, V.V. Epishev, K.I. Maslakov, S.V. Maksimov, S.V. Savilov. *Appl. Surf. Sci.* 2021, **535**, 147724.

СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

Суслова Е.В.[1], Паслова М.С.[2], Дворяк С.В.[1], Савилов С.В.[1], Узденов Е.А.[2]
[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*
[2] *ООО «Химрусагро», Москва, Россия*
suslova@mail.ru

В настоящее время агропромышленный комплекс (АПК) РФ испытывает проблемы, связанные с получением стабильных урожаев сельскохозкультур в условиях усиливающейся аридизации климата. Эта проблема может быть решена за счет внесения в почвы влагоудерживающих добавок на основе сополимеров акриловой кислоты с акриламидом – гидрогелей [1]. Широкое распространение, однако, гидрогели не получили из-за высокой стоимости и недостаточности масштабных полевых исследований по внедрению и оценке их эффективности на территории РФ.
В настоящей работе предложен комплексный подход, заключающийся в разработке новых составов композитных гидрогелей с целью удешевления конечного продукта с сохранением или улучшением качества относительно существующих на рынке продуктов и апробация их эффективности в производственных условиях для выращивания разных сельскохозяйственных культур.
Синтез гидрогелей заключался в радикальной сополимеризации солей акриловой кислоты (АК) и акриламида (АА) в соотношениях АК:АА = 1:3, 2:1, 2:3, 3:1 мол. в присутствии сшивающего агента и поверхностно-модифицированного SiO_2. Содержание наполнителя в составе конечного гидрогеля составила 10 масс. %. Функциональные группы на поверхности SiO_2 необходимы для образования ковалентных связей между наполнителем и матрицей гидрогеля. Модификацию поверхности SiO_2

осуществляли в газовой или жидких (органических или водных растворителей) фазах. Влагоемкость полученных гидрогелей варьировалась от 60 до 450 $г \cdot г^{-1}$.
Эффективность и экологичность новых гидрогелей подтверждена масштабными полевыми испытаниями, проведёнными в 2020-21 гг на примерах культур проса, кукурузы и подсолнечника.
Работа выполнена по Госзаданию Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации АААА-А21-121011990019-4.

1. R.E. Sojka, D.L. Bjorneberg, J.A. Entry, R.D. Lentzl, W.J.Orts. Advanc. *Agronomy*, 2007, **92**, 75.

РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРЕКУРСОРОВ ШПИНЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ МЕХАНИЧЕСКОЙ И МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ

Филатова Н.В., Косенко Н.Ф.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
zyanata@mail.ru

Механический и микроволновый виды обработки неорганических смесей относятся к числу интенсивно изучаемых и перспективных методов повышения скорости твердофазных процессов, в первую очередь энергонапряженных процессов, основанных на массопереносе диффузионной природы, таких как высокотемпературные эндотермические реакций, а также спекание керамики. Такая обработка ускоряет и инициирует физико-химические процессы в гетерогенных системах, изменяет реакционную способность твердых тел.
Механохимическая активация вызывает, как правило, устойчивые изменения в твердом теле, особенно в структуре поверхностного слоя. На свежеобразованной поверхности могут остаться места с избыточной химической энергией (разорванные химические связи, заряженные состояния и т. д.). Энергия активации химических реакций частично обеспечивается теплом, выделяющимся при трении или соударении частиц в процессе механического воздействия.
При микроволновом нагреве происходит равномерное нагревание образцов во всем объеме вещества. Кроме того, следует отметить в качестве его достоинств высокую скорость и низкую инерционность нагрева, а также возможность осуществления избирательного нагревания отдельных компонентов смеси веществ.
Известно, что кристаллогидраты многих солей способны частично или полностью дегидратироваться под действием механического и микроволнового воздействия. Такие соединения эффективно взаимодействуют с микроволновым излучением из-за того, что молекулы воды обладают значительным дипольным моментом и по причине своей электронейтральности не закреплены жестко в кристаллической структуре и способны к переориентации и вращению под действием микроволнового поля.
Нами изучены реакции образования ряда шпинелей ($MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$), исходя из смеси прекурсоров, полученных предварительной механической или микроволновой обработкой различных соединений: оксидов, гидроксидов, нитратов в виде кристаллогидратов. Механоактивацию осуществляли ударно-истирающим и истирающим способом в планетарной и шаро-кольцевой мельницах. Установлено, что наиболее эффективный комбинированный способ, приводящий к образованию практически монофазного продукта, состоит из предварительной механической обработки смеси нитратов в планетарной мельнице и обжига в термической печи. Однако, некоторое количество целевого вещества, хотя и в слабозакристаллизованном виде, могло образовываться уже после первичной микроволновой обработки, например ганит $ZnAl_2O_4$.
Научное исследование выполнено при поддержке гранта на выполнение инициативных научно-исследовательских проектов Ивановского государственного химико-технологического университета (31-ISUCT-21)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХРОМАТОВ ВИСМУТА В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ Bi_2O_3-Cr_2O_3-MeO (Me = Sr, Ca)

Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.
Институт химии силикатов Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
ershov.d.s@yandex.ru

Благодаря высокой проводимости по ионам, материалы на основе Bi_2O_3 широко представлены в приборостроении. Они находят применение в качестве электролитических материалов, кислород-

распределительных мембран, в твердофазных топливных элементах, кислородных насосах и анализаторах выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.
Известно, что оксид висмута образует с оксидами щелочноземельных металлов ромбоэдрические твердые растворы β-типа общей формулы $(MeO)_x(Bi_2O_3)_{1-x}$ (Me=Ba, Sr, Ca), которые обладают высокой кислород-ионной проводимостью [1]. Многокомпонентные твердофазные керамические материалы, образующиеся в системе $CaO\text{-}Bi_2O_3\text{-}Fe_2O_3$, и включающие данные твердые растворы проявляют значительную смешанную кислород-электронную проводимость [2].
Поэтому не изученная ранее область тройных систем Bi_2O_3 – Cr_2O_3 – MeO (Me = Sr, Ca) с высоким содержанием Bi_2O_3 представляется перспективной для получения сложных оксидных материалов, обладающих интересными электрофизическими свойствами. Также в перспективе получаемые твердые растворы могут обладать фотокаталитической активностью в области видимого света [3].
Целью работы являлся синтез образцов сложных оксидов на основе хроматов висмута, твердофазным методом, а также с использованием методики сжигания органо-солевых композиций, изучение влияния метода получения на фазообразование в тройной системе Bi_2O_3 – Cr_2O_3 – MeO (Me = Sr, Ca), исследование их электрофизических свойств.
В результате проведенной работы твердофазным методом, и двумя модификациями метода сжигания, с использованием в качестве топлива-восстановителя лимонной кислоты и маннита, был получен ряд образцов со структурой Bi_6CrO_{12} и $Bi_{18}CrO_{30}$ с различной концентрацией легированного кальция и стронция. Был определен фазовый состав полученных образцов методом рентгенофазового анализа и измерена их электропроводность, которая достигала значения $\sigma_{общ} = 1{,}37\cdot10^{-4}$ См/см при 350°С и имела смешанный характер с долей кислород-ионный проводимости равной ≈ 85 - 90%.
При сравнении способов синтеза был сделан вывод о том, что способ синтеза с использованием маннита является предпочтительным, так как позволяет получить керамику при меньших температурах обжига и является менее трудоемким, чем твердофазный.
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ на 2019-2021гг. № 19-33-90226 (Аспиранты).

1. T. Takahashi, H. Iwahara, Y. Nagai. *J. of Applied Electrochemistry*, 1972, **2**, 97-104.
2. Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова, С.К. Кучаева. *Физика и химия стекла*, 2018,**44**, 84–93.
3. А.П. Можаев, В.И. Першин, В.П. Шабатин. *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*, 1989, **34**, 504–508.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ-СУПЕРПРОТОНИКОВ

Тимаков И.С., Гребенев В.В., Коморников В.А., Зайнуллин О.Б.
Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Москва, Россия
i.s.timakov@gmail.com

Твёрдые электролиты, обладающие высокой протонной проводимостью при относительно низких температурах, без сомнения представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. В настоящее же время данный класс твердых протонных проводников является весьма разнообразным.
Наиболее перспективным объектом для исследований являются соединения со структурно-разупорядоченными фазами, для которых характерна высокая протонная проводимость при средних и низких температурах. К ним можно отнести и кристаллы-суперпротоники, представленные семейством с общей формулой $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2}\cdot yH_2O$ (где M = K, Rb, Cs, NH_4; AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, $HAsO_4$).
Одним из уникальных свойств кристаллов данного семейства является аномально высокая протонная проводимость при повышенной температуре. Само состояние с высокой протонной проводимостью в кристаллах-суперпротониках возникает, как правило, в результате структурного фазового перехода. Стоит отметить, что аномально высокая протонная проводимость в данном семействе кристаллов в большей степени связана именно со структурными особенностями и не зависит от влажности или дефектов реальной структуры.
В настоящее время крайне актуальной технологической задачей является получение материалов, пригодных для использования в качестве тонких мембран водородных топливных элементов. В связи с этим, идет непрерывный процесс усовершенствования уже известных составов твердых электролитов, в том числе и на основе кристаллов-суперпротоников.
Нашим коллективом была предложена оптимальная методика синтеза алюмофосфатных протонпроводящих композитных материалов на основе кристаллов гидросульфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов. Особенностью подхода, применяемого при синтезе, является единовременное образование протонпроводящей фазы и армирующей полиалюмофосфатной добавки в одном объеме.

Данная методика позволяет достигать высокой степени гомогенизации компонентов получаемого материала.
Кроме того, для проведения испытаний функциональных возможностей полученных композитных материалов была спроектирована и создана оригинальная топливная ячейка.
Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Столбов Д.Н.[1,2], Викторова А.С.[1], Черняк С.А.[1], Маслаков К.И.[1], Максимов С.В.[1], Савилов С.В.[1]
[1]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
[2]Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
stolbovdn@gmail.com

Стремительный рост рынка портативных электронных устройств вызвал серьезный спрос на химические источники энергии, в частности на аккумуляторы с высокой емкостью. Лидерами в данной области являются литий-ионные батареи из-за высокой плотности энергии, широко диапазона рабочего напряжения, низкого саморазряда и широкому температурному диапазону работы. Плотность энергии, а также характеристики аккумуляторов во многом зависят от физико-химических свойств положительного и отрицательного электродов [1].
Кремний является многообещающим кандидатом на замену графита, так как обладает высокой гравиметрической емкостью (~ 4200 мАч/г) и является потенциально дешевым, экологичным и нетоксичным материалом. Однако его недостатком при интеркаляции лития является чрезмерное объемное расширение, что приводит к разрушению электрода и сильному снижению ёмкости [2]. Для уменьшения данного эффекта кремний стабилизируют путем изготовления композитов с углеродными материалов. Практически не изучена возможность непосредственного встраивания атомов кремния в структуру графена. При этом теоретические исследования показывают, что атомы кремния, встроенные в структуру графеноподобных материла вызывают искривление поверхности и образование дополнительных дефектов.
В данной работе темплатно-пиролитическим методом осуществлен синтез кремний-замещенных малослойных графитовых фрагментов (МГФ) с различным содержанием кремния. МГФ имеют промежуточную структуру между графеном и графитом и состоят из 5-10 слоев с размером менее 50 нм [3]. Для их синтеза проводили пиролиз прекурсоров гексана и тетраметилсилана с различным соотношением объемной доли последнего. Полученные Si-МГФ отмывали от темплата и исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофотоэлектронной спектроскопией и низкотемпературной адсорбцией азота. Для изучения их в качестве электродного материала собраны ячейки с противоэлектродом из лития. Si-МГФ показали емкость более чем 600 мАч/г с незначительным изменением остаточной ёмкости после 1000 циклов при плотности тока в 1 А/г.
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента МК-2144.2020.3

1. P. Sehrawat, A. Shabir, C. Julien, S. Islam *J. Power Sources* **2021**, 501, 229709
2. X. Zuo,J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, Y. Cheng *Nano Energy* **2017**, 31, 113-143
3. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Stolbov D.N., Egorova T.B., Maslakov K.I., Shen Z., Lunin V.V., Savilov S.V. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 488, 51-60

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА-ГИДРОФОБНЫЙ DES

Зиновьева И.В., Милевский Н.А., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
iz@igic.ras.ru

Негативные последствия, вызванные попаданием вредных веществ в почву и воду, и высокое содержание ценных металлов оправдывает необходимость переработки электронных отходов [1,2]. Экстракционные методы, обладая рядом существенных преимуществ по сравнению с другими методами разделения, широко применяются для задач выделения, разделения и очистки металлов из водных растворов в процессе гидрометаллургической переработки электронных отходов (отработавшие свой срок печатные платы, аккумуляторы, батарейки и др.) [3]. Однако применение токсичных, летучих и пожароопасных органических растворителей в жидкостной экстракции противоречит принципам

«зеленой» химии, тенденция развития которой сегодня заставляет исследователей разрабатывать экологически безопасные химико-технологические процессы [4]. Новым и перспективным классом растворителей являются глубокие эвтектические растворители (DES), которые обладают уникальным сочетанием физических и химических свойств, что делает их многообещающей альтернативой традиционным реагентам для извлечения металлов из водных растворов [5-7]. К примеру, DES на основе тетрагептиламмония бромида и декановой кислоты при мольном соотношении 1:2 позволяет разделить Ir(IV) и Rh(III) из 0,4 М солянокислого раствора с коэффициентом разделения 20 [8]. Гидрофобный DES триоктилфосфиноксид–додеканол позволил селективно извлечь Fe(III) и Sm(III) из раствора выщелачивания SmCo магнитов [9].

В настоящей работе представлены результаты межфазного распределения переходных металлов (Co, Ni, Cu, Fe и др.) в системе вода-гидрофобный DES. Показано, что предложенный DES может быть потенциально использован для эффективного извлечения металлов из растворов выщелачивания компонентов отработанных химических источников тока.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00387).

1. M. Masilela, S. Ndlovu. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 102810.
2. H. Li, J. Eksteen, E. Oraby. *Res. Cons. Rec*., 2018, **139**, 122-139.
3. M. Kaya. *Waste Manag.*, 2016, **57**, 64-90.
4. D.J.G.P. van Osch, L.F. Zubeir, A. van den Bruinhorst, M.A.A. Rocha, M.C. Kroon. *Green Chem.*, 2015, **17**, 4518-4521.
5. T. Hanada, M. Goto. *ACS Sust. Chem. Eng*., 2021, **9**, 2152-216.
6. G. Almustafa, R. Sulaiman, M. Kumar, I. Adeyemi, H.A. Arafat, I. AlNashef. *Chem. Eng. J.*, 2020, **395**, 125173.
7. R. Liu, Y. Geng, Z. Tian, N. Wang, M. Wang, G. Zhang, Y. Yang. *Hydrometallurgy*, 2021, **199**, 105521.
8. V. Zakusilova, G. Zante, E. Tereshatov, C.M. Folden III, M. Boltoeva. Sep. Purif. Tech., 2021, 118814.
9. S. Ni, J. Su, H. Zhang, Z. Zeng, H. Zhi, X. Sun. *Chem. Eng. J.*, 2021, **412**, 128602.

ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Милевский Н.А., Клычевских Ю.А., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
mna@igic.ras.ru

Возрастающее количество металлсодержащих отходов, являющихся источником широкого круга стратегически важных и ценных элементов [1], побуждает научное сообщество уделять все больше внимания разработке экономически выгодных и ресурсосберегающих технологий Однако, разработка и организация экологичных химико-технологических процессов не менее важна. Экстракция является хорошо известным методом извлечения, разделения и очистки металлов [2-3], а варьирование экстракционных систем позволяет повысить экологичность и эффективность данного метода. Одним из наиболее перспективных современных классов экстрагентов являются глубокие эвтектические растворители на основе гидрофобных компонентов [4]. Совмещение свойств донора и акцептора водородной связи, формирующих глубокий эвтектический растворитель, улучшает физико-химические свойства экстрагента: снижается вязкость, увеличивается диапазон рабочих температур, повышается скорость расслаивания. Глубокие эвтектические растворители уже показали отличную экстракционную способность. Например, в работе [4] авторами селективно экстрагирован ионов платины из раствора сложного состава.

В рамках данной работы найден и изучен глубокий эвтектический растворитель на основе трибутилфосфата и октановой кислоты. Представлены результаты по межфазному распределению ионов различных металлов (Li, Fe, Ni, Cu) в системе вода-глубокий эвтектический растворитель при различных условиях. Показана целесообразность применения данного типа экстрагентов в процессах переработки отходов электроники.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00387).

1. Khaliq A.; Rhamdhani M.A.; Brooks G.; Masood S, *Resources*, 2014, 3, 152.
2. Meng F., Liu Q., Kim R., Wang J., Liu G., Ghahreman, *Hydrometallurgy*. 2020, 191, 105160.
3. Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Tokar E.S., Voshkin A.A., *Molecules*. 2019, 24, 4078.
4. Catarina Florindo, Prof. Luís C. Branco, Prof. Dr. Isabel M. Marrucho, *ChemSusChem*, 2019, 12, 1549.
5. Liu, R., Geng, Y., Tian, Z., Wang, N., Wang, M., Zhang, G., & Yang, Y. *Hydrometallurgy*, 2021, 199, 105521

НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ КРЕМНИЙ-АЗОТ-УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИБ

Викторова А.С., Столбов Д.Н., Черняк С.А.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
alinavictorova98@mail.ru

Несмотря на разнообразие углеродных наноматериалов, в настоящее время активно ведутся исследования, направленные на создание новых и модернизацию существующих методов их получения и модификации. Малослойные графитовые фрагменты (МГФ) представляют собой графеноподобный материал, обладающий высокой площадью поверхности и большим количеством краевых дефектов. Эти уникальные свойства позволяют использовать МГФ в качестве анодных материалов [1] в литий-ионных батареях (ЛИБ). Однако относительно низкая теоретическая емкость углеродных материалов (372 мАч·г$^{-1}$) ограничивает их применение. Основным направлением улучшения электрохимических характеристик является введение гетероатомов в структуру поверхности. Азот, являющийся наиболее распространенным модификатором углеродных материалов, увеличивает дефектность структуры и добавляет ей псевдоемкость. Кремний рассматривается как один из наиболее привлекательных анодных материалов для ЛИБ не только благодаря высокой теоретической емкости (4200 мАч·г$^{-1}$), но и из-за его распространенности, невысокой стоимости и экологичности [2]. Но его применение затруднено разрушением электрода в процессе циклирования ввиду значительных объемных деформаций при внедрении лития. Внедрение кремния в поверхность МГФ улучшает емкостные свойства материала при отсутствии деградации анода. Несмотря на это, работ по получению подобных материалов и их тестированию очень мало.

В рамках данной работы МГФ синтезировали пиролизом пропускаемого в реактор прекурсора [3] или смеси прекурсоров (гексан, бензол, тетраметилсилан (ТМС), ацетонитрил, гексаметилдисилоксан (ГМДСО), гексаметилдисилазан (ГМДС)) при 700-900°С. Внедрение гетероатомов происходило как во время синтеза, так и путем постдопирования. После синтеза материал обрабатывали соляной кислотой с целью удаления темплата MgO. Полученные образцы исследовали физико-химическими методами: термический анализ (ТА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). На основе полученных образцов были протестированы электроды для ЛИБ.

Показано, что в случае конкурентного содопирования смесью прекурсоров встраивание кремния в структуру затруднено. Использование одного прекурсора, содержащего и азот, и кремний (ГМДС), также оказалось неэффективным. Решением проблемы стало последовательное внедрение атомов на поверхность. Электрохимические исследования доказали повышение емкостных характеристик электродов при введении гетероатомов в поверхность МГФ.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-2144.2020.3

1. J. Palomino, D. Varshney, B.R.Weiner, G. Morell. *J. Phys. Chem. C.*, 2015, **119**, 21125-34.
2. M. Delong, C. Zhanyi, H. Anming. *Nano-Micro Lett*., 2014, **6**, 347–358.
3. S.V. Savilov, E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K. Maslakov, Z. Shen, S.M. Aldoshin, V.V. Lunin. *Mater. Res. Bull.*, 2015, **69**, 7.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛСЕЛЕНИНОВОЙ КИСЛОТЫ С СУЛЬФИНАТАМИ

Молодцов П.А., Прокопович М.А., Карасева Д.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
tyrtere1995@gmail.com

Метилселениновая кислота (CH_3SeO_2H) является одной из органических форм селена, представленной в живой природе. Ее метаболизм тесно связан с метаболизмом метилселенола (CH_3SeH), образующимся в ходе реакции метилселениновой кислоты с восстановителями, например, тиолами (глутатионом и др.). Известно, что CH_3SeH выступает в роли эффективного катализатора реакций, способствующих накоплению активных форм кислорода, таких как супероксид-радикал O_2^-. Метилселениновая кислота эффективно применяется в качестве средства, снижающего риск развития раковых заболеваний. Преимущество использования MSA в качестве противоракового средства обеспечивается ее стабильностью в растворе, легкостью как ферментативного, так и неферметативного восстановления.

В настоящей работе спектрофотометрическим методом изучена реакция метилселениновой кислоты с серосодержащими восстановителями – гидроксиметансульфинатом (ГМС) натрия и диоксидом тиомочевины (ДОТМ) – в водных растворах различной кислотности. Показано, что в результате

взаимодействия метилселениновой кислоты с ГМС в слабокислых, нейтральных и слабощелочных средах в анаэробных условиях происходит последовательное накопление нескольких продуктов реакции, поглощающих в УФ области спектра, легко окисляющихся кислородом. Восстановление метилселениновой кислоты диоксидом тиомочевины протекает только в щелочной среде, что свидетельствует об участии в реакции с метилселениновой кислотой продукта распада ДОТМ – сульфоксилата. Определены кинетические параметры отдельных стадий реакции метанселениновой кислоты с сульфинатами и предложен ее механизм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90005.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ *П*-КРЕЗОЛА НА СОРБЕНТАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ РИСОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Решетько С.С., Новоторцев Р.Ю., Суслова Е.В.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
reshetko.chem@gmail.com

Разработка и поиск новых эффективных и экологически чистых адсорбентов *п*-крезола из сточных вод является до сих пор актуальной задачей. С другой стороны, в мире ежегодно производится ~140 миллионов тонн рисовой шелухи (РШ), большая часть которой утилизируется без какого-либо применения, нанося вред окружающей среде [1].

В настоящей работе в качестве адсорбентов изучены продукты обжига РШ – угль и диоксид кремния. Они оказались эффективными сорбентами *п*-крезола из водных растворов, а их доступность и дешевизна обусловили экономическую целесообразность использования.

Проведено сравнительное исследование применимости адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Тёмкина для описания экспериментальных изотерм адсорбции *п*-крезола на образцах угля и диоксида кремния. Определены константы и параметры уравнений (табл. 1). Путём сопоставления коэффициентов регрессии R^2 показано, что наиболее точно изотермы описываются с помощью модели Фрейндлиха. Это свидетельствует о существовании на поверхности адсорбентов энергетически различных активных центров.

Кинетика адсорбции *п*-крезола изучена на углеродном сорбенте, полученном из золы РШ. Проведены теоретические расчёты, основанные на диффузионных уравнениях и моделях псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Адсорбция *п*-крезола соответствует псевдо-второму порядку.

Таблица 1. Параметры изотермы сорбции п-крезола на угле, полученном из РШ.

Адсорбционная модель	**Параметры**		
Ленгмюра	q_{max}, *мг/г*	K, *л/мг*	R^2
	56,2	0,137	0,871
Фрейндлиха	k_f, *мг/г*	n, *г/л*	R^2
	16,40	3,80	0,985
Тёмкина	B_T	K_T	R^2
	9,32	3,63	0,911

Работа выполнена в рамках государственного задания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ» № АААА-А21-121011990019-4.

1. J. Espindola, O.M. Selim and R.S. Amano. *J. Energy Resour. Technol.*, 2020, **143** (2), 022101.

СПЕЦИФИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА НА ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
npp@isc-ras.ru

Ткани с высокими гидрофобными свойствами, в том числе, полиэфирные, пользуются постоянно растущим спросом. Несмотря на то, что полиэфирное волокно является гидрофобным, ткани из него, характеризующиеся сложной капиллярно-пористой структурой, не обладают свойствами водооталкивания: капли жидкости, попавшие на них, моментально впитываются в межволоконные пространства.

На практике для придания гидрофобности тканям используют обработку эмульсиями или дисперсиями препаратов, наиболее эффективными из которых являются фторированные углеводороды. Формируются

покрытия с большой толщиной, неравномерностью, они обладают дефектами структуры, через которые проникает вода. Поэтому ткани обладают высоким водопоглощением. Кроме того, нанесенные покрытия недостаточно устойчивы к эксплуатационным воздействиям.

Указанных недостатков можно избежать при формировании покрытий не из эмульсий или дисперсий, а из растворов. Однако традиционно применяемые в текстильной промышленности фторсодержащие гидрофобизаторы не растворяются в воде, что диктует необходимость использования нетрадиционных растворителей. Другим серьезным недостатком существующих технологий является то, что применяемые фторуглероды чаще всего являются производными перфтороктановой кислоты, обладающими канцерогенным действием. В связи с этим активно ведется разработка новых, нетрадиционных гидрофобизаторов.

Российскими учеными – представителями консорциума «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» синтезирован ряд фторсодержащих олигомеров, которые, как показали работы ИХР РАН, являются перспективными гидрофобизаторами. В частности, для получения водоотталкивающих покрытий на полиэфирной ткани используются растворы низкомолекулярной фракции ультрадисперсного порошка политетрафторэтилена марки «Форум» (разработка Института химии ДВО РАН) в сверхкритическом диоксиде углерода и растворы теломеров тетрафторэтилена в различных растворителях, синтезированные с использованием метода радиационной теломеризации (разработка ИПХФ РАН). Эти подходы позволяют избежать указанных выше недостатков благодаря тому, что формирование покрытий осуществляется не из эмульсий или дисперсий, а из растворов.

В настоящей работе представлен сравнительный анализ результатов гидрофобизации полиэфирной ткани с помощью растворов низкомолекулярной фракции политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода и теломеров тетрафторэтилена, синтезированных в ацетоне, хлористом бутиле, триметилхлорсилане. Определены краевые углы смачивания и водопоглощение гидрофобизированных полиэфирных тканей, исследована морфология покрытий, сформированных с использованием указанных гидрофобизаторов, оценена устойчивость гидрофобного эффекта, достигнутого указанными способами, к интенсивным эксплуатационным воздействиям.

ВИТАМИНЫ В ЛИСТЬЯХ ПАВЛОВНИИ

Романова М.Н., Троцкий Ю.А., Зиновьева Ю.Н.
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, г. Красноярск, Россия
mariebobko@yandex.ru

Одним из важных развивающихся направлений переработки растительного сырья является извлечение биологически активных веществ. Данное направление сейчас особенно актуально для фармацевтической промышленности. Поэтому большое внимание уделяется растениям, богатыми витаминами. В сибирских лесах произрастают ценные породы деревьев, древесная зелень которых отличается повышенным содержанием витаминов, но сибирские леса не быстровозобновляемые деревья, рост которых исчисляется десятками лет.

Альтернативой в таком случае могут выступать деревья быстрорастущие и богатые биологически активными веществами. Например, одним из таких деревьев является Павловния, – дерево, отличающееся быстрым ростом (до 30 м за 7 лет) и быстрой регенерацией. Павловния растет в климате от +35 до -32 градусов, не требует особых условий выращивания.

Согласно зарубежным исследованиям, Павловния отличается уникальным химическим составом и обладает повышенным содержанием отдельных биологически активных веществ [1-2]. Но при этом нет широко известных исследований по изучению содержания витаминов в древесной зелени Павловнии.

Исследование проводилось на кафедре химической технологии древесины и биотехнологии Сибирского государственного университета науки и технологий им. ак. М.Ф. Решетнева. В возрасте саженцев Павловнии шести месяцев-одного года были отобраны пробы растительного сырья (листьев). Анализ был проведен по методикам, принятым в химии растительного сырья [3].

В ходе анализа отобранных образцов было определено содержание витаминов B_1, B_2, B_6, С и РР. Результаты показали, что в листьях Павловнии обнаружено содержание витамина B_2 превосходит среднее содержание в традиционных хвойных и лиственных растениях и составляет 61,5 мкг/г. Содержание витаминов B_1 и B_6 составляет 44,8 мкг/г и 79,1 мкг/г соответственно, что соответствует содержанию в лиственных и травяных растениях Сибири. Содержание витамина С составило 463,7 мкг/г, что больше среднего содержания в лиственных породах деревьев в 1,2-1,3 раза, содержание витамина РР – 112,3 мкг/г (выше в 1,1-1,3 раза).

Таким образом, можно предположить, что древесная зелень Павловнии может быть использована в качестве источника биологически активных веществ, в частности витаминов. При этом стоит отметить,

что содержание БАВ существенно коррелирует в зависимости от условий произрастания, возраста, времени отбора проб и других факторов, изучение влияния которых планируется в дальнейшем.

1. W.M. Stewart, B.N. Vaidya, A.K. Mahapatra, T.H. Terrill. *American Journal of Plant Sciences*, 2018, **9**, 1212-1227.
2. A.A. Al-Sagheer, M.E. Abd El-Hack, M. Alagawany. *MDPI Journal Animals*, 2019, **8**, 1-13.
3. Г.Н. Чупахина, П.В. Масленников. *Издательство КГУ*, 2004, 36.

PARAMAGNETIC RESPONSE IN CARBON NANOTUBES: TEMPERATURE DEPENDENCE

Ulyanov A.N., Suslova E.V., Maslakov K.I., Fionov A.V., Savilov S.V.
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
a-ulyanov52@yandex.ru

Considerable interest to graphene nanomaterials (GNMs) is caused by their promising properties suitable for different applications. The GNM properties depend on the synthesis parameters, post-synthetic processing and affected by oxidation and substitution of carbon atoms with heteroatoms. The change in the number of localized and delocalized electrons in GNMs alters their characteristics, which can be analyzed by different techniques. The electron paramagnetic resonance (EPR) was successfully used to study the interplay between the mobile and localized spins in reduced graphene oxides (rGO), three-dimensional rGO-TiO_2 and carbon fibers. At the same time, this promising technique has been rarely applied to carbon nanotubes (CNT). Also, there is a different interpretation of the attribution of EPR spectrum lines. The broad line was earlier associated with the spin interaction between delocalized (mobile) electrons and localized π-electrons trapped in the extended aromatic structure [1,2]. At the same time, the wide and narrow lines were respectively assigned to localized and mobile spins [3]. In this work we synthesized CNT and analyzed them by EPR to shed light on the conductivity and spin density associated with the noted lines.

CNT were synthesized by pyrolytic decomposition of hexane over the Co/Mo-MgO catalyst at 750 °C as described in [4]. Produced CNTs were consolidated by Spark Plazma sintering (SPS) using a Labox-625 system (Sinterland, Nagaoka City, Japan). EPR measurements were performed at 9.40–9.50 GHz (X-band) using a BRUKER EMX 6/1 spectrometer in a wide temperature range. The results were supported by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements performed on an Axis Ultra DLD instrument (Kratos Analytical, Manchester, UK).

The EPR line intensity, line width and g-factor show temperature dependence. The absorption spectra are split into two lines: narrow and broad ones. The different g-factors of the narrow and broad lines reflect the different environment of paramagnetic centers attributed to these lines. The intensity and g-factor decrease with temperature while the line width changes non-monotonously. The spin density associated with both, broad and narrow, lines decreases with temperature and attribution of these lines to localized or mobile electrons are carefully discussed in connection with the spin density and mechanism of conductivity.

The work was supported by the Russian Science Foundation (project RSF-No 18-13-00217). Authors thank V. Epishev for his help in the sample preparation and A. Tyablikov for SPS experiments. The authors acknowledge support from "Nanochemistry and Nanomaterials" MSU Equipment Center acting under Lomonosov Moscow State University Program of Development.

1. K. Tadyszak, K. Chybczycska, P. Jawniczak, A. Zalewska, B. Cieniek, M. Gonet, M. Murias. *J. Magn. Magn. Mater*., 2019, **492**, 165656.
2. B. Wang, V. Likodimos, A.J. Fielding, R.A.W. Dryfe. *Carbon*, 2020, **160,** 236–246.
3. M.A. Augustyniak-Jabiokow, R. Strzelczyk, R. Fedaruk. *Carbon*, 2020, **168**, 665–672.
4. S. Savilov, E. Suslova, V. Epishev, E. Tveritinova, Y. Zhitnev, A. Ulyanov, K. Maslakov, O. Isaikina, *Nanomaterials*, 2021, **11**, 352.

РАДИОМЕЧЕНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХЕЛАТИРУЮЩИХ АГЕНТОВ ИЗОТОПОМ ГАЛЛИЙ-68 В СРЕДЕ ПРОТОННЫХ АЛКАНОЛАММОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ (DEA И BIS-TRIS СОЛИ)

Антуганов Д.О.[1], Надпорожский М.А., Кондратенко Ю.А.[2]
[1]*ФГБУ «РНЦРХТ им. акад. А.М. Гранова» Минздрава России, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*
dmantuganov@gmail.com

Радиофармацевтические препараты (РФП) на основе изотопов металлов являются драйвером развития современной ядерной медицины. В частности, одними из наиболее востребованных являются РФП на

основе изотопа галлий-68 (^{68}Ga; $T_{1/2}$ = 68 мин; β^+ 89%; $E_{\beta max}$ = 1.92 МэВ). Для введения изотопа в биомолекулы (пептид, аффибоди, наноантитела, F(ab)2 фрагменты антител) они конъюгируются с различными бифункциональными хелатирующими агентами (БХА), ответственными за транспорт радионуклида *in vivo*. Связывание ^{68}Ga с БХА обеспечивается за счет правильного подбора буферной системы. Обычно в качестве буфера используют HEPES (4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота). В то же время, в соответствии с Европейской Фармакопеей HEPES является токсичной примесью в растворах для парентерального применения. Ранее нашей группой было установлено, что протонные алканоламмониевые ионные жидкости (TEA, TRIS, PDA и TPA соли карбоновых кислот) являются альтернативой HEPES в реакциях мечения БХА и пептидов [1-3]. Также было установлено, что для ряда буферов наблюдается эффективное взаимодействие уже при 37 °C. Цель данной работы заключается в изучении взаимодействия изотопа галлий-68 с БХА в среде диэтаноламмониевых (DEA) и BIS-TRIS солей карбоновых кислот.

[^{68}Ga]$GaCl_3$ получали из генератора ^{68}Ge/^{68}Ga в виде раствора в 0.1 М HCl. При проведении реакции в пробирке смешивали 5 мкг БХА, 50 мкл 1М водного раствора буфера, 75 мкл ацетона и 250 мкл раствора [^{68}Ga]$GaCl_3$ (10-50 МБк). Полученную смесь инкубировали в термошейкере (37 °C; 15 мин; 1000 RPM). Радиохимическую конверсию (РХК) определяли методом радио-ТСХ. В случае 12-ти членного циклического хелатора p-SCN-Bn-DOTA наивысшие значения достигаются для DEA бензоата (68.5±4.6%) и сукцината (50.7±6.8%), а для BIS-TRIS солей бензойной и 2-метилфеноксиуксусной кислот – 41.0±1.9% и 31.4±2.7%, соответственно. Следует отметить, что в аналогичных условиях для HEPES реакция протекает с РХК 51.3±3.8%. Аналогичная РХК наблюдалась и для хелатора p-SCN-Bn-DOTA-GA. РХК реакций для 9-ти членных циклических БХА p-SCN-Bn-NOTA и p-SCN-Bn-NODA-GA достигает 70-90%, а для SCN-MP-NODA – 50-70% для DEA солей и 20-30% для BIS-TRIS солей. Помимо этого, в среде DEA солей ациклические хелаторы *p*-SCN-Bn-DTPA, p-SCN-Bn-DFO и HBED взаимодействовали с [^{68}Ga]$GaCl_3$ с РХК до 80%, в то время как для BIS-TRIS солей конверсия была незначительна. Таким образом, можно сделать вывод, что DEA и BIS-TRIS соли обладают потенциалом для применения в качестве буферных агентов в реакциях ^{68}Ga-радиомечения. В дальнейшем планируется исследовать буферы в реакциях мечения биомолекул.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00033)

1. D. Antuganov, et. al, *ChemistrySelect*, 2019, **4(43)**, 12524-12527.
2. D. Antuganov, et. al, *ChemistrySelect*, 2020, **5(35)**, 10953-10957.
3. Y.A. Kondratenko, et. al, *J. Mol. Liq.*, 2021, **324**, 114717.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ ЛАНТАНОИДОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ КОНТРАСТИРУЮЩИХ АГЕНТОВ ДЛЯ МУЛЬТИЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ

Шашурин Д.А.[1], Суслова Е.В.[2], Козлов А.П.[2], Рожков В.А.[3],
Черепанова Е.А.[3], Расторгуев Д.Д.[3], Савилов С.В.[2], Шелков Г.А.[3], Медведев О.С.[1]
[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной медицины, Москва, Россия*
[2] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*
[3] *Объединённый институт ядерных исследований, Дубна, Россия*
shashurin@mail.ru

Мультиэнергетическая компьютерная томография (МКТ) представляет собой уникальный рентгенологический метод, основанный на применении гибридных пиксельных детекторов на основе микросхемы считывания Medipix, которые позволяют получить не только координатную информацию, но и данные об энергии каждого зарегистрированного фотона. В отличие от традиционных рентгенографических методов, МКТ позволяет проводить дифференциальную регистрацию рентгеновской плотности различных химических элементов, входящих в состав исследуемого объекта, что открывает принципиально новые возможности для экспериментальных исследований и медицинской диагностики.

Для наиболее полного использования всех возможностей МКТ при проведении биомедицинских исследований необходимо использование контрастных агентов, содержащих элементы с атомным числом более 28. Кроме того, современные энергочувствительные томографы позволяют одновременно определять до 6 различных элементов, что делает возможным одновременное использование комбинаций таких агентов.

В настоящей работе предложен метод прижизненной визуализации специфических высокомолекулярных биополимеров с применением МКТ и контрастирующих агентов, представляющих собой лиганд-активированные композиты Ln с функционализированными углеродными наноматериалами (УНМ). Использование Ln позволяет синтезировать композитные материалы с различными контрастирующими элементами с помощью единой методики. Использование в качестве носителя функционализированных УНМ позволяет связывать композиты с различными низкомолекулярными соединениями, обладающими высокой аффинностью к целевым биополимерам (например, белкам), что позволяет визуализировать их в живом организме.
В работе подробно описаны методы синтеза и результаты физико-химических анализов композитов наночастиц лантана, нанесенных на матрицы из углеродных наночешуек. Представлены результаты калибровочных экспериментов по визуализации данных композитов с помощью МКТ в условиях *in vitro*. Показано, что чувствительность метода достаточна для применения данных композитов как для неспецифического, так и для лиганд-ориентированного контрастирования.

ТЕПЛОСТОЙКИЕ СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА, МОДИФИЦРОВАННОГО ТЕРМОПЛАСТАМИ

Горбунова И.Ю.[1], Полунин С.В.[1], Крючков И.А.[2], Онучин Д.В.[1], Кербер М.Л.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,*
[2]*Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова*
igorbunova@muctr.ru

Эпоксидные смолы являются одними из самых распространенных связующих для композиционных материалов. Это обусловлено их хорошей адгезией к большинству наполнителей, широким выбором олигомеров и отвердителей, позволяющих получать материалы с разнообразными свойствами, высокими эксплуатационными характеристиками в отвержденном состоянии. Известно, что эпоксидные полимеры являются достаточно хрупкими, поэтому широкое распространение получили различные методы их модификации. Для повышения ударной вязкости широкое распространение приобрела модификация эпоксидных полимеров различными каучуками. Однако введение каучуков приводит к значительному снижению теплостойкости и уменьшению модуля упругости и прочности материала, что нежелательно. В последнее время получили распространение термопластичные модификаторы эпоксидных полимеров, добавление которых позволяет существенно повысить прочностные характеристики отвержденных композиций без снижения модуля упругости и температуры стеклования.
В настоящей работе исследовалось влияние теплостойких термопластов: полисульфона, полиэфиримида (ультем 1000), норила, полиариленэфиркетона и полиэфирсульфона на свойства эпоксидных связующих на основе ЭД-20. В качестве отвердителя использовался диаминодифенилсульфон (ДДС).
Температура стеклования ультема равна 220^0С, полисульфона – 190^0С, полиэфирсульфона – 185^0С, норила - 218^0С и полиариленэфиркетона 237^0С. Можно предположить, что наибольшая теплостойкость и прочность будет получена при использовании полиэфиримида, полиариленэифркетона и норила в качестве модификаторов. В то же время полисульфон наиболее широко используется в смесях с эпоксидными полимерами.
Введение термопластов в эпоксидные смолы, существенно увеличивает вязкость полимерной композиции, а, следовательно, ведет к уменьшению подвижности системы, что в свою очередь вызовет замедление реакции отверждения.
При получении композиций на основе эпоксидных полимеров и термопластов сначала растворяют термопласт в эпоксидной смоле. Однако известно, что в процессе отверждения совместимость в системе уменьшается и на определенном этапе происходит выделение полимера в отдельную фазу.
Известно, что применение ДДС позволяет получить связующие с теплостойкостью $\approx 185^0$С. Методом ДМА определяли температуру стеклования отвержденных модифицированных композиций ЭД-20-ДДС. На температурных зависимостях тангенса угла механических потерь наблюдаются два максимума, соответствующих температуре стеклования матрицы и модификатора, что также подтверждает то, что в процессе отверждения полимер-модификатор выделяется в отдельную фазу. Максимальная теплостойкость достигается в зависимости от значения T_c модификатора. Если температура стеклования модификатора ниже, чем у полимера –матрицы, то желательно добиваться максимального фазового разделения в процессе отверждения. Если модификатор более теплостоек, чем эпоксиполимер – оптимальным может оказаться получение однофазной системы.

БИОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКОТОКСИКАНТОВ

Кувичкина Т. Н., Капаруллина Е.Н., Доронина Н.В., Решетилов А.Н.
ФГБУН Федеральный исследовательский центр Пущинский научный центр биологических исследований Российской академии наук обособленное подразделение Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина г. Пущино Московской обл., Россия
e-mail kuv@ibpm.pushchino.ru

К экотоксикантам можно отнести низкомолекулярные органические соединения растворимые в воде, обладающие токсическим действием на человека и животных (алифатические соединения: метанол, тиодигликоль, метиламины, полиаминополиацетаты: этилендиаминтетраацетат (ЭДТА), диэтилентриаминпентаацетат (ДТПА) и моноароматические соединения: фенол, 2,4-динитрофенол, орто-фталат и пара-толуолсульфонат). Можно определять содержание этих соединений с использованием их растворов и подходящих аэробных микроорганизмов. Микроорганизмы могут быть использованы в аналитических целях в качестве биорецепторов амперометрических микробных биосенсоров (биоаналитическое определение). Экотоксиканты, находящиеся в растворе, могут окисляться с потреблением молекулярного кислорода ферментными системами соответствующих микроорганизмов. Потребляемый кислород может измеряться кислородным электродом. Микроорганизмы выращивали в периодических условиях в колбах на качалке. Выращенную биомассу отделяли центрифугированием, ресуспендировали. Аликвоту суспензии помещали на носитель, (иммобилизация методом физической адсорбции). Биорецептор, фиксировали на измерительной поверхности кислородного электрода типа Кларка («Кронас», Россия). Максимальная скорость изменения выходного сигнала dI/dt (нА/с) была связана пропорциональной зависимостью со скоростью изменения концентрации потреблённого микроорганизмами кислорода. Целью работы являлось создание моделей биосенсоров для определения названных выше экотоксикантов с использованием микроорганизмов. Для определения метанола в качестве биорецептора был использован штамм метилотрофных дрожжей *Ogatea polymorpha* ВКМ Y-2559. Для определения тиодигликоля - продукта гидролиза иприта - в качестве биорецептора применяли бактерии *Alcaligenes xylosoxydans subsp. denitrificans* ТД 2, выделенные в Саратовской области из почв, загрязненных ипритом. Для определения метиламинов основой биорецептора могут быть метилотрофные бактерии *Methylopila musalis* ВКМ В-2646. Для определения как ЭДТА, так и для ДТПА в качестве биорецептора был использован бактериальный штамм *Chelativorans oligotrophicus* ВКМ В-2395, выделенный из очистных сооружений г. Пущино Московской области. Для определения фенола применяли бактериальный штамм *Pseudomonas monteilii* Zima, выделенный из почвы промышленной зоны г. Самары. Для определения 2,4-динитрофенола был использован штамм актинобактерий *Rhodococcus erythropolis* HL PM, выделенный из воды реки Рейн (Германия) и любезно предоставленный профессором Кнакмусом из Штуттгарда. Для определения динатриевой соли орто-фталевой кислоты может быть использован штамм *Rhodococcus wratislaviensis* ВКМ Ac-2782, выделенный из прибрежной зоны Азовского моря. Для определения пара-толуолсульфоната может быть использован бактериальный штамм *Comamonas testosteroni* BS1310(pBS1010), выделенный из активного ила аэрируемых биологических очистных сооружений ПО «Новомосковскбытхим» г. Новомосковск Тульской области. Оценка содержания вещества микробным биосенсором не является высоко специфической, однако может быть применена для решения ряда аналитических задач.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ И РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ И ЭКСТРАКТОВ

Медков М.А., Грищенко Д.Н.
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
medkov@ich.dvo.ru

Доклад посвящен получению и изучению свойств материалов, которые могут быть использованы в медицине для замены поврежденных участков костной ткани. Композиция состава, мас. %: 45 SiO_2; 24,5 Na_2O; 24,5 CaO; 6 P_2O_5 известна как «Bioglass 45S5» [1]. Биостекло обладает хорошей остеопроводимостью, биологической активностью и является биодеградируемым. Способность поддерживать биологическую активность при имплантации вызвана образованием на поверхности материала слоя гидроксилированного карбоната апатита, схожего с минеральной фазой кости, что делает его отличным кандидатом для использования в тканевой инженерии.
Пиролизом органических растворов, содержащих олеаты кальция и натрия, а также тетраэтоксисилан и трибутилфосфат получено биоактивное стекло «Bioglass 45S5». Предложены способы его допирования различными элементами для придания материалу дополнительных свойств: рентгеноконтрастных, антимикробных. Эта возможность продемонстрирована на примере введения в стекло оксидов висмута,

вольфрама, тантала, бора. Выполнена оценка биоактивности допированных образцов. Показано, что образцы представляют перспективу для современной медицины в качестве материалов, восстанавливающих костную ткань. Рентгеноконтрастное вещество в составе биоматериала дает возможность контролировать процесс регенерации костной ткани. Метод позволяет получать биоактивные стекла как в форме порошковых материалов, так и в виде покрытий на различных пористых носителях. Использование в качестве прекурсоров органических растворов, содержащих все компоненты стекла, позволяет пропитывать биоинертные пористые керамические материалы, например, из оксидов алюминия, титана и циркония. При последующем обжиге образующееся биоактивное стекло выстилает поры биоинертного носителя делая его биоактивным.

Другим способом повысить биоактивность керамики является создание многофазной керамики, содержащей резорбируемую кальций-фосфатную фазу, которая образуется непосредственно в процессе керамического обжига. Предложен способ получения пористой керамики на основе оксида циркония биосовместимой с живыми тканями за счет введения в объём керамики фосфатов кальция. Полученная керамика характеризуется необходимой прочностью, развитым микрорельефом и наличием пор, в которых присутствуют биоактивные частицы фосфатов кальция. Количество пор, а также их величину можно контролировать, регулируя процентное отношение добавок и качество измельчения компонентов образца. Скорость резорбции биоактивной фазы в организме можно варьировать за счет соотношения Ca/P в порообразующей смеси. Прочность материала можно регулировать на этапе его прессования. Изменяя указанные параметры можно придавать материалу необходимые свойства. Такой метод получения керамики дает возможность для изготовления индивидуальных эндопротезов с заданными характеристиками.

Благодаря уникальному сочетанию необходимых для применения в медицине свойств: химической инертности, стойкости к износу, прочности, циркониевые керамические материалы могут применяться в качестве биологических конструкций для заместительной терапии костной ткани. Оценка мутагенных и канцерогенных свойств ZrO_2 также показала возможность использования материалов для костной инженерии [2].

1. L.L. Hench. *J Mater Sci: Mater Med,* 2006, **17**, 967 – 978.
2. V. Covacci, N. Bruzzese, G. Maccauro, et al. *Biomaterials*, 1999, **20**, 371–376.

ОЧИСТКА ФЛОТАЦИОННЫХ ГРАФИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИФТОРИДА И СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Дмитриева Е.Э.
Институт химии Дальневосточного Отделения РАН, Владивосток, Россия
medkov@ich.dvo.ru

Для использования во многих существующих и новых областях применения требуется очистка природного графита для достижения содержания углерода более 99,9%. В частности, рост популярности электронных устройств и электромобилей вызвал всплеск спроса на литий-ионные аккумуляторные батареи. По всему миру создаются новые предприятия по производству аккумуляторов, что приводит к увеличению спроса на графит высшего качества. Графит является анодным материалом в литий-ионной батарее, и в настоящее время нет экономически выгодной его замены. Материал анода должен быть очищен до содержания основного вещества 99,95%, и для него может быть использован как природный, так и синтетический графиты. В то же время природный чешуйчатый графит по сравнению с синтетическим графитом имеет более упорядоченную кристаллическую структуру, обладает лучшими электропроводностью и теплопроводностью и обеспечивает более низкую стоимость литий-ионных аккумуляторов. Содержание основного вещества во флотационных графитовых концентратах находится на уровне 94-96%, а основными и наиболее трудно удаляемыми примесями являются соединения железа, кальция и кремния. Твердофазная обработка графитового концентрата гидродифторидом аммония приводит к взаимодействию основных элементов-примесей концентрата с NH_4HF_2 с образованием комплексных фтораммониевых солей и простых фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, при этом комплексные фтораммониевые соли и фториды щелочных металлов являются растворимыми в воде соединениями. Установлено, что водное выщелачивание продукта обработки графитового концентрата NH_4HF_2 позволяет перевести в раствор практически полностью примеси кремния и железа, ~90 % алюминия, половину магния и незначительную часть кальция. После очистки графитового концентрата гидродифторидом аммония удаётся получить продукты с содержанием углерода не менее 99.5 %. Основной вклад в остаточную зольность даёт не растворимый в воде фторид кальция. Известно, что флюорит при температурах выше 300^0C взаимодействует с сульфатом аммония [1]. При этом образуются растворимые в воде сульфаты кальция. Обработка сульфатом аммония продукта

выщелачивания профторированного NH_4HF_2 графитового концентрата при температуре 350^0C и последующее выщелачивание полученного продукта водой позволяет получить графит с чистотой 99,96-99,98 % в случае использования 100 %-ного избытка $(NH_4)_2SO_4$. Установлена возможность объединения этих двух процессов очистки графитового концентрата – фторирования NH_4HF_2 и обработки $(NH_4)_2SO_4$. Обработка графитового концентрата смесью, содержащей 15 %-ный избыток NH_4HF_2 и 100 %-ный избыток $(NH_4)_2SO_4$, при температуре 190^0C, а затем при 350^0C с последующей промывкой водой позволяет получить графит с чистотой 99,98 %. Изучено влияние температурных режимов рассматриваемых процессов очистки природного графита на чистоту получаемого графита. Исследована также возможность снижения температуры процесса взаимодействия графитового концентрата с сульфатом и бифторидом аммония с заменой водного выщелачивания на кислотное выщелачивание продуктов термообработки.

1. К. Жумашев, А. Нарембекова, Б.Б. Катренов. Вестник Карагандинского университета. Серия «Химия». 2019. **95**. № 3. С. 83-87.

ПОЛУЧЕНИЕ ПИЩЕВЫХ ПЛЕНОК С МЕХАНОАКУСТИЧЕСКИ ИНКОРПОРИРОВАННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ АДДИТИВАМИ

Липатова И.М.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
i_lipatova@bk.ru

Интерес к биоразлагаемым материалам для использования в пищевой промышленности неуклонно возрастает. Помимо проблемы утилизации упаковки, актуальной остается социально значимая задача продления срока годности пищевых продуктов. В связи с этим активизировались исследования, направленные на разработку защитных съедобных пленок и покрытий. Наиболее часто используемыми материалами для этих целей являются полисахариды, такие как крахмал и хитозан благодаря их биосовместимости, доступности и нетоксичности. Наибольший интерес представляют активные пищевые покрытия, содержащие функциональные аддитивы, такие как антимикробные препараты, фунгициды, антиоксиданты, нутрицевтики. Актуальной является задача ультрадисперсного инкорпорирования труднорастворимых функциональных аддитивов в пленкообразующие растворы. В настоящей работе рассмотрена эффективность использования метода механоактивируемой *in situ* преципитации для получения мезоразмерных частиц труднорастворимых веществ в матрице полисахарида на примере рутина, обладающего антиоксидантным и нутрицевтическим действием и бензойной кислоты, обладающей антимикробной и антимикотической активностью. Кинетические исследования показали, что за счет механической активации в условиях комбинированного действия высоких сдвиговых напряжений и кавитации, реализуемых в роторно-импульсном аппарате, скорость нуклеации в пересыщенных (метастабильных) растворах вводимых веществ возрастает от нескольких часов до нескольких секунд. В результате зарождение дисперсной фазы начинается уже в момент механической активации и в ходе пост-активационной релаксации, что обеспечивает встраивание частиц в структуру полимерной матрицы и, соответственно, их стерическую стабилизацию. Установлено, что размер частиц рутина уменьшался с увеличением его концентрации в пересыщенных растворах, а также с увеличением вязкости раствора полисахарида. В случае инкорпорирования бензойной кислоты в крахмал был использован прием образования наносолюбилизатов с использованием эквимольных добавок хитозана.. Было установлено, что механоакустически инкорпорированные частицы оказывали армирующее действие на пленки, увеличивая их прочность на разрыв на 25-40%. Методами ИК- и электронной спектроскопии доказано отсутствие теоретически возможных механо-химических превращений в инкорпорируемых органических соединениях. Микробиологическими исследованиями подтверждена их биологическая активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант19-03-00085 А)

ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ НЕКОТОРЫХ б-АМИНОКИСЛОТ

Коробов М.А., Моталов В.Б., Дунаев А.М., Кудин Л.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
misha.korobov02@mail.ru

В данной работе представлены результаты исследования термодинамики сублимации L- и DL-метионина (L-, DL-Met), а также L-триптофана (L-Try) методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Эксперименты проводились на серийном магнитном масс-спектрометре МИ1201, переоборудованном для термодинамических исследований. Использовалась молибденовая ячейка Кнудсена с отношением

площадей испарения и эффузии ~ 400. Термическая стабильность препаратов контролировалась с помощью ИК-спектроскопии исходных соединений и остатков веществ в ячейке после эксперимента. В масс-спектре зарегистрированы ионы с *m/z*, приведенными в таблице 1.
Энергии появления ионов определены на основе кривых эффективности ионизации методом исчезающего тока. Пики с максимальными *m/z* отнесены к молекулярным ионам, а пики с меньшими массами – к продуктам диссоциативной ионизации. Полученные масс-спектры согласуются с данными базы NIST [1]

Таблица 1. Основные пики в масс-спектрах (*m/z*) и энергии появления (±0.5 эВ).

L-, DL-Met	149 (9.0), 131 (9.1), 101 (9.4), 83 (10.7), 75 (10.9), 61 (12.6), 56 (11.5).
L-Try	204 (7.7), 130 (9.0).

На основании анализа масс-спектров, энергий появления ионов и температурных зависимостей ионных токов сделан вывод о том, что каждое вещество в изученных температурных интервалах (таблица 2) испаряется конгруэнтно в форме мономерных молекул.
Эффузионным методом Кнудсена определены давления насыщенного пара, объектов исследования, которые в сочетании с данными масс-спектрометрического эксперимента позволили рекомендовать уравнения давления насыщенного пара в форме $\ln p = a/T + b$, приведенные в таблице 2. На основе обработки данных по давлениям в соответствии с методикой 2-го закона термодинамики были рассчитаны энтальпии сублимации при средней температуре эксперимента (таблица 2).

Таблица 2. Давление пара (*p*, Па) и энтальпия сублимации ($Д_{sub}Hє$ (*T*), кДж/моль).

Объект	ln*p*	$Д_{sub}Hє$ (*T*)	$T_{ср}$, K	Д*T*, K
L-Met	– (16905±166)/*T* + (38.156±0.411)	141 ± 2	405	372-432
DL-Met	– (16969±140)/*T* + (38.597±0.350)	141 ± 3	401	369-431
L-Try	– (19943±304)/*T* + (40.568±0.688)	166 ± 2	442	395-493

1. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. https://doi.org/10.18434/T4D303

Научное исследование выполнено при поддержке гранта на выполнение инициативных научно-исследовательских проектов Ивановского государственного химико-технологического университета (№ 04-ISUCT/1-21).

КАПСУЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОВМЕЩЕННОГО ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Липин А.А., Липин А.Г.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
lipin.a@mail.ru

Капсулирование в тонкие полимерные оболочки широко применяется для модифицирования свойств различных дисперсных материалов. Применение растворов полимеров для капсулирования имеет ряд недостатков: высокая вязкость растворов создает определенные трудности при их диспергировании; низкая концентрация полимера в растворе влечет за собой повышенные энергетические затраты на удаление растворителя. От этих недостатков свободен метод химического формирования оболочки путем проведения реакции полимеризации непосредственно на поверхности частиц. При этом, как правило, не возникает проблем с диспергированием капсулянта, так как растворы мономеров – низковязкие жидкости. Применение концентрированных растворов мономеров позволяет уменьшить затраты тепловой энергии на испарение растворителя. Введение сшивающих агентов, пластификаторов, регуляторов роста цепи делает возможным получение полимерной пленки с нужным комплексом свойств. Таким образом, скорость выделения активного вещества из капсулы регулируется не только ее толщиной, но и изменением физико-химических свойств.
Формирование полимерных оболочек в данной работе осуществляется путем проведения реакции полимеризации на поверхности капсулируемых частиц. Водный раствор акриламида с инициатором полимеризации распыливается на поверхность псевдоожиженного слоя гранул и формирует жидкостную пленку. Нагрев материала псевдоожижающим воздухом инициирует протекание реакции полимеризации и испарение растворителя, что приводит к отверждению пленки. При этом поверхность испарения, равная поверхности гранул, закрытых плёнкой, изменяется во времени. Таким образом, процессы тепло-

массообмена оказываются зависимыми от процесса распределения плёнкообразующего вещества по поверхности обрабатываемых частиц.

С целью прогнозирования рациональных режимно-технологических параметров процесса капсулирования было разработано его математическое описание, включающее уравнения массоотдачи, материального, теплового балансов в дифференциальной форме, уравнения кинетики полимеризации, уравнение характеризующее изменение средней степени покрытия частиц во времени и дополняющие соотношения.

При синтезе полиакриламида вода является необходимым компонентом реакционной среды. Поэтому процесс сушки не должен опережать полимеризацию. В противном случае реакция заканчивается при низких степенях превращения. Предложенное математическое описание программно реализовано в пакете MathCAD и позволило путем вычислительного эксперимента подобрать рациональные режимные параметры, при которых процесс протекает с достаточной скоростью и соблюдается указанное выше условие.

Экспериментальная проверка осуществлялась в аппарате лабораторного масштаба с диаметром газораспределительной решетки 0,07 м. Получены образцы капсулированной аммиачной селитры с различной относительной массой защитной полимерной оболочки. Проведенные исследования подтвердили правильность выбора режимных параметров процесса капсулирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (стипендия СП-1951.2021.1).

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ $Bi_4Ge_3O_{12}$ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Веселова В.О.[1], Гайтко О.М.[1], Егорышева А.В.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
ibvarvara@yandex.ru

Монокристаллы $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) является одним из самых популярных сцинтилляционных материалов. Для создания более дешевых керамических и композитных материалов необходима разработка новых методик синтеза высокодисперсного BGO, что является целью данной работы.

Определен диапазон условий синтеза однофазного высокодисперсного BGO в системе GeO_2-$Bi(NO_3)_3$-NH_3-H_2O гидротермально-микроволновым (ГТМВ) и гидротермальным (ГТ) методами. Показано, что при ГТ синтезе для получения однофазного образца требуется значительно большее время (4 сут. для ГТ и 1 ч. для ГТМВ), температура (200˚С для ГТ и 160˚С для ГТМВ) и концентрация минерализатора (18,2% для ГТ и 3,25% для ГТМВ). Морфология образцов, полученных различными методами заметно отличается (рис. 1а,б).

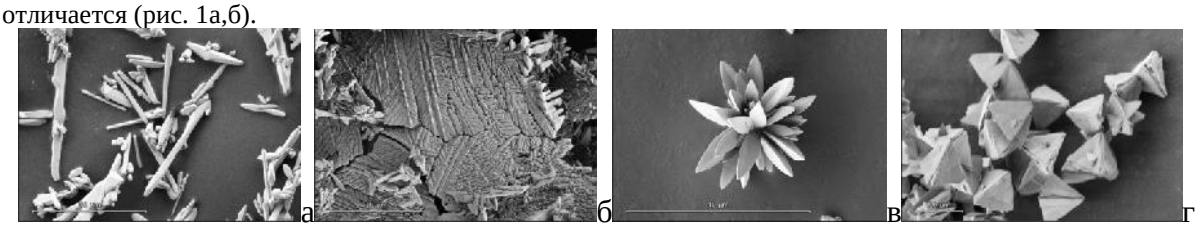


Рис.1. (а) ГТ, 7 сут., 200˚С, 65%NH_3, 50% заполнение автоклава; (б) ГТМВ, 1 ч., 200˚С, 3,25%NH_3, 30% заполнение автоклава; (в) условия аналогичны (а), но использован цитрат висмута; (г) ГТ, 1 сут., 160˚С, 3,25%NH_3, 30% заполнение автоклава, 4 мл этиленгликоля

При использовании цитрата висмута в качестве прекурсора в ГТ условиях формировались кристаллы морфологии “flower-like” (Рис.1в), тогда как при ГТМВ синтезе сохранялся рост дендритов. Это обусловлено высокой скоростью разложения комплексов в ГТМВ условиях, что приводит к существованию высоких градиентов концентраций у поверхности формирующихся частиц и дендритному росту. При введении этиленгликоля в ГТ синтезе морфология также изменялась: формировались тетраэдрические частицы (Рис.1г). В ГТМВ условиях ЭГ не позволил получить такой результат. Морфологии сходной с Рис.1г в ГТМВ условиях возможно добиться при использовании более сильных комплексообразователей, например Na-ЭДТА [1].

Введение дополнительного агента также позволило значительно снизить температуру и продолжительность синтеза, степень заполнения автоклава и необходимое количество минерализатора как для ГТМВ, так и для ГТ синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

1. Veselova V.O. et al. *Adv. Pow.Tech.*, 2021, **32**, №. 1, 175-185.

ЭКСТРАКЦИЯ ХИНОЛИНА И ИНДОЛА В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ 350

Соловьев В.О.[2], Соловьева С.В.[1,2], Заходяева Ю.А.[2], Вошкин А.А.[1,2]
[1]*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
svo@igic.ras.ru

Развитие экстракционных методов выделения, извлечения и концентрирования соединений органической и неорганической природы, соответствующих принципам зеленой химии, в настоящее время становится важной задачей из-за обострившейся экологической обстановки в мире [1, 2]. В связи с этим, замена традиционных органических экстрагентов гетероциклических азотсодержащих соединений, применяемых в процессе очистки легких углеводородных фракций, на экстракционные системы на основе водорастворимых полимеров, которые обладают такими преимуществами, как нетоксичность, пожаробезопасность, биоразлагаемость и доступность, является перспективным решением экологической проблемы [3, 4].

Известен ряд работ [5, 6], в которых рассматривалось применение водорастворимых полимеров в процессах извлечения гетероциклических азотсодержащих соединений из легких углеводородных фракций. Вследствие этого, целью настоящей работы является изучение межфазного распределения хинолина и индола в гетерогенных системах на основе метилового эфира полиэтиленгликоля 350.

В результате экспериментальной работы были получены зависимости степени извлечения хинолина и индола от времени контакта фаз, состава экстракционной системы, объемного соотношения полимерной фазы к органической и начальной концентрации гетероциклических азотсодержащих соединений в н-гексане. Было установлено, что метиловый эфир полиэтиленгликоля 350 является не только эффективным экстрагентом хинолина и индола, но и эффективным разделяющим агентом за счет варьирования объемного соотношения экстрагента к обрабатываемому сырью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06070.

1. M. I. Fedorova, Y. A. Zakhodyaeva, A. A. Voshkin. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2020, **54**, *3*, 425-430.
2. I. V. Zinov'eva, Y. A. Zakhodyaeva, A. A. Voshkin. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2021, **55**, *1*, 101-106.
3. V. O. Solov'ev, Y. A. Zakhodyaeva, A. A. Voshkin. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2020, **54**, *5*, 894-899.
4. Y. A. Zakhodyaeva, V. O. Solov'ev, I. V. Zinov'eva, D. G. Rudakov, A. V. Timoshenko, A. A. Voshkin. *Theor. Found. Chem. Eng*., 2019, **53**, *4*, 550-555.
5. S. Zhu, J. Xu, H. Cheng, J. Gao, X. Jiang, C. Li, W. Yang. *Energy & Fuels*, 2019, **33**, *10*, 10380-10388.
6. X. Jiang, S. Zhu, J. Gao, Y. Yu, C. Xiong, C. Li, W. Yang. *Fuel*, 2019, **254**, Article 115626.

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ ИЗ ПРОДУКТОВ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА КОЛЬСКОЙ ГМК

Касиков А.Г., Дьякова Л.В., Багрова Е.Г.
Обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, Россия
cobaltag@yandex.ru

В последнее время никель все больше стал применяться на практике в виде солей и, особенно, сульфат никеля. В первую очередь это связано с его использованием в производстве электродных материалов [1]. Однако, в Кольской ГМК, являющейся крупнейшим в России никелевым комбинатом, производится только металлический никель по электролизной и карбонильной технологии. В данной работе рассматриваются варианты получения сульфата никеля из металлического никеля и промежуточных продуктов никелевого производства.

При получении сульфата никеля использовали растворы кобальтоочистки сульфатно-хлоридного никелевого электролита. Данные растворы практически не содержат железа, меди и кобальта, но в них присутствуют макропримеси натрия и хлора, а также примеси кальция, магния и бора. Для получения чистого сульфата никеля опробован способ, основанный на извлечении никеля из сульфатно-хлоридного раствора катионообменным экстрагентом - неодекановой кислотой (Versatic10) в солевой форме с последующей реэкстракцией никеля серной кислотой. Способ конверсии сульфатно-хлоридного раствора в чистый раствор сульфата никеля прошел укрупнённые лабораторные испытаня в непрерывном режиме на лабораторном экстракционном каскаде. При экстракционном извлечении

никеля из сульфатно-хлоридного раствора получен чистый никелевый реэкстракт. Высокая степень разделения никеля и примесей достигалась за счет того, что экстракция никеля велась при его постоянном избытке и в экстракт извлекалось только около 50 % никеля. Из реэкстракта после глубокой очистки на угле и выпарки путем кристаллизации получен сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, содержащий 22.0% Ni и менее 0.01% примесей, соответствующий квалификации х.ч. По другому варианту соли реактивной чистоты получали путем предварительного осаждения из никелевого электролита карбоната никеля, который растворяли в серной кислоте и после предварительной очистки от микропримесей кальция и магния с использованием 2-этилгексилфосфорной кислоты, проводили упарку и кристаллизацию сульфата никеля. Неполное осаждение из исходного раствора карбоната никеля, а также сульфата никеля позволило осуществить глубокую очистку от хлора и натрия и получить чистый сульфат никеля.

Наиболее чистый сульфат никеля получали из тяжелых никелевых порошков карбонильного производства. Карбонильный никель имеет очень высокую степень чистоты по микропримесям за исключением углерода, который содержится в них в виде свободного элемента или карбида никеля. Для получения сульфата порошки растворяли в 2-молярной серной кислоте марки осч, отделяли раствор от углерода и подвергали упарке. В результате был получен сульфат никеля, содержащий менее 0,001% примесей и соответствующий требованиям к высшим маркам сульфата никеля для производства электродных материалов.

1. С.И. Корнеев. Цветные металлы. 2018, 7. 19-26. ISSN 0372-2929

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ ИЗ МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД СО СВЯЗУЮЩИМ КОМПОНЕНТОМ

Фомичев С.В., Кренев В.А., Печенкина Е.Н.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
fomichevsv@yandex.ru

Современные способы добычи габбро-базальтового сырья для получения строительных материалов, каменного литья и минеральных волокон сопровождаются накоплением отходов в виде мелкодисперсного порошка породы, который не используется в основном производстве. Однако этот материал является ценным сырьем для получения т.н. «каменной» керамики (КК), так как требует минимальных подготовительных затрат для начала производства. Главным критерием качества габбро-базальтового сырья является его минеральный состав, который может определяется как экспериментальными методами, так и расчетным путем на основе физико-химической модели образования породы [1].

Необходимым условием получения качественной КК является присутствие в исходной породе калиевых полевых шпатов, плагиоклазов и определенного количества стеклофазы. Как правило, базальты и габбро содержат эти компоненты, но в различных, но не всегда достаточных количествах. Для получения опытных образцов КК были выбраны и исследованы породы: андезибазальт (Уссурийский край); базальт-долерит (Челябинская область); габбро (Карелия) и базальт (Иванова долина, Украина).

Основными технологическими процессами получения керамических изделий самого разного назначения являются формирование тем или иным способом заготовок и их термообработка при температуре спекания. Формование производится со связующим компонентом и без него. В нашем случае в качестве связующего было выбрано калиевое жидкое стекло. Преимущество этого выбора в том, что благодаря свойствам жидкого стекла заготовки могут формироваться при комнатной температуре с последующей сушкой при 70°С, а при спекании калиевое жидкое стекло превращается в полевые шпаты повышая эффективность и качество спекания. Эти предположения были подтверждены компьютерным физико-химическим моделированием процесса нагрева системы порода-жидкое стекло-вода от комнатной до температуры спекания массы, которое подтвердило образование полевых шпатов.

Наилучшие результаты были получены с двухфракционным порошком габбро (Карелия) с размерами фракций, мм: (-1.0+0.25) и (-0.125+0.063), где знак «-» указывает на размер ячейки верхнего сита, а «+» нижнего. Формование проводилось под прессом при давлении 600 атм, спекание при температуре 1250°С, 1.5 часа.

Полученные образцы в виде цилиндров (d=30, h=15ч20 мм) имели следующие параметры: пикнометрическая плотность 2.96 г/см^3; пористость 13%, твердость по Бринеллю 750 НВ.

В ходе дальнейших исследований предполагается расширить ряд исходных пород и оптимизировать их минеральный состав и условия получения КК.

1. В.А.Кренев, С.В.Фомичев, А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов. / Научные и прикладные проблемы комплексной переработки магматических горных пород. *Химическая технология*, 2018. **19**. 621-623.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПОВ ЖИДКОСТЬ - ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Костанян А.Е., Вошкин А.А., Белова В.В., Милевский Н.А., Клычевских Ю.А., Царева Ю.В., Апостолов А.Г., Янков Д.С.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
voshkin@igic.ras.ru

Методы жидкостной экстракции и жидкость-жидкостной хроматографии (ЖЖХ) довольно широко используются в химической технологии для выделения компонентов из растворов, их разделения и очистки. В отличие от непрерывных процессов противоточной экстракции, в ЖЖХ процессы разделения проводятся в нестационарном режиме и одна из фаз не выводится из хроматографического устройства. По сравнению с процессами экстракции ЖЖХ обладает следующими преимуществами: в процессах хроматографии можно получить продукты более высокой чистоты; они более экологичны, поскольку используются относительно малые объемы экстрагентов и органических растворителей; хроматографические процессы разделения менее материало- и энергоёмки, так как позволяют разделить большое число компонентов в одной технологической операции, при этом сокращается количество используемых реагентов. В ИОНХ им. А.С. Курнакова РАН разрабатываются гибридные экстракционно-хроматографические процессы, сочетающие преимущества хроматографии и экстракции на основе применяемого в промышленности экстракционного оборудования [1 – 6]. Ранее [2], была установлена возможность работы каскада центробежных смесительно-отстойных экстракторов в режиме хроматографии. Однако центробежные аппараты из-за дороговизны и сложности конструкции не нашли такого широкого применения в гидрометаллургии, как обычные смесительно-отстойные экстракторы. Поэтому применение каскада смесительно-отстойных экстракторов в качестве хроматографического устройства является более простым и экономичным.

В настоящей работе рассматриваются возможности применения каскада смесительно-отстойных экстракторов в качестве хроматографического устройства для проведения экстракционно-хроматографическиих процессов разделения в промышленном масштабе. Проведена оптимизация работы экстракторов, включающая в себя минимизацию уноса органической фазы и реализацию устойчивого гидродинамического режима. С использованием метода импульсного ввода трассера исследовано распределение времени пребывания потока водной фазы в каскаде. Проведенные исследования подтверждают возможность работы каскада смесительно-отстойных экстракторов в режимах хроматографии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Национального научного фонда Болгарии № 20-53-18007

1. А.А. Ерастов, М.М. Мартынова. *Хим. технология*. 2017, **18**, 4, 157–161.3.
2. Ж.Н. Галиева, А.А. Семенов, А.Е. Костанян, А.В. Алдушкин. *Хим. технология.* 2020, **21**, 12, 565–73.
3. A.E. Kostanyan, A.A. Voshkin, N.V. Kodin. *J. Chromatogr. A.* 2011, **1218**, 6135–43.
4. A.E. Kostanyan, A.A. Voshkin. *J. Chromatogr. A.* 2009, **1216**, 7761–6.
5. A.E. Kostanyan, A.A. Voshkin. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011, **45**, 1, 68.
6. А.Е. Костанян. *Хим. технология.* 2018, **19**, 14, 646–9.

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОФЕНА В СИСТЕМЕ ПЭГМЭ-350 - ГЕКСАН - ВОДА

Соловьева С.В.[1,2], Соловьев В.О.[2], Заходяева Ю.А.[2], Вошкин А.А.[1,2]
[1]*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
svo@igic.ras.ru

Экстракционные методы обессеривания жидких топлив, получаемых после глубокой переработки нефти, являются приоритетными в сравнении с классическими, которые характеризуются высокими значениями температуры и давления проведения процесса, а также использованием дорогостоящих катализаторов [1, 2]. Кроме того, продукты, получаемые после обессеривания моторных топлив традиционными методами, не соответствуют требуемому качеству [3]. Однако, традиционные экстрагенты хоть и являются эффективными, но из-за острой экологической обстановки в мире, их использование постепенно сводится на нет, так как они являются токсичными и пожароопасными [4].

Использование же «зеленых» экстракционных систем на основе водорастворимых полимеров является перспективным в процессе обессеривания моторных топлив. Известны работы [1-4], в которых

используют водорастворимые полимеры, такие как полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон и другие, в процессах экстракционного обессеривания моторных топлив.
Вследствие этого, целью настоящей работы является рассмотрение возможности применения метилового эфира полиэтиленгликоля 350 (ПЭГ МЭ-350) в процессе извлечения тиофена из н-гексана.
В результате экспериментального исследования, было изучено влияние времени контакта фаз, состава экстракционной системы, объемного соотношения экстрагента к обрабатываемому сырью и начальной концентрации тиофена в н-гексане на эффективность извлечения тиофена. Как показали результаты, ПЭГ МЭ-350 проявляет эффективные экстракционные свойства по отношению к тиофену в процессе его извлечения из н-гексана.
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06070.

1. V. O. Solov'ev, Y. A. Zakhodyaeva, A. A. Voshkin. *Theor. Found. Chem. Eng*., 2020, **54**, *5*, 894-899.
2. Y.A. Zakhodyaeva, V.O. Solov'ev, I. V. Zinov'eva, D.G. Rudakov, A.V. Timoshenko, A.A. Voshkin. *Theor. Found. Chem. Eng*., 2019. **53**. *4*. 550-555.
3. J. Gao, S. Zhu, Y. Dai, C. Xiong, C. Li, W. Yang, X. Jiang. *Fuel*, 2018, **233**, 704-713.
4. M. Królikowski. J. Chem. *Thermodynamics*, 2019, **131**, 460-470.

СИНТЕЗ АЛГОРИТМА УПРАВЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОЙ ГРАНУЛ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИАМИДА-6

Лабутин А.Н., Алексеев Е.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
alekseev_ea@isuct.ru

Конструкционный термопластичный полимер полиамид-6 благодаря своим свойствам находит широкое применение в различных отраслях промышленности: пищевой, станкостроительной, химической (целлюлозно-бумажной, нефтехимической), судостроительной, металлургической, при изготовлении подъемно-транспортных механизмов и сельскохозяйственной техники.
Синтез полиамида-6 по новой технологии предусматривает введение дополнительной стадии твердофазного дополиамидирования. В результате этого существенно снижается температура полимеризации и содержание низкомолекулярных соединений в готовом полимере и, следовательно, повышаются физико-химические свойства готового продукта.
Стадия дополиамидирования является сложным гетерофазным процессом, который протекает в реакторе типа «труба в трубе» в среде азота. В рубашку (внешняя труба) подаётся жидкофазный теплоноситель. Твёрдая фаза перемещается по длине аппарата посредством вращающегося многолопастного ворошителя.
Цель работы заключалась в синтезе алгоритма регулирования температуры гранул на выходе из аппарата.
С учётом конструктивных особенностей реактора разработана математическая модель процесса, отражающая структуру гидродинамических потоков, процессы в твёрдых частицах полимера, взаимодействие твёрдой и парогазовой фаз. Ячеечная математическая модель представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений и состоит из 490 уравнений. Использование данной математической модели для решения задач синтеза системы управления невозможно ввиду её высокой размерности.
В результате проведения вычислительных экспериментов с использованием данной модели определены динамические каналы регулирования и возмущения, а также получена формализованная математическая модель объекта по указанным каналам в форме передаточных функций.
Наиболее перспективными с точки зрения качества и эффективности управления считаются алгоритмы на базе регуляторов состояния. Для решения задачи синтеза алгоритма управления формализованная модель реактора по каналу управления была преобразована в модель пространства состояний. Параметры регулятора состояния были определены методом модального управления. Это один из эффективных методов параметрического синтеза регуляторов состояния, который обеспечивает желаемое расположение корней характеристического уравнения системы стабилизации и, следовательно, желаемый характер и показатели качества переходного процесса управления.
Исследование работоспособности предложенного алгоритма регулирования заключалось в исследовании свойств инвариантности системы к возмущениям и ковариантности с заданием при сформированных требованиях к точности в статике и динамике, а также к времени регулирования. Результаты компьютерного моделирования подтвердили работоспособность предложенного алгоритма на базе регулятора состояния. Применение алгоритма регулирования температуры приведёт к улучшению свойств готового продукта.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ *БИС*(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИДА ТРИГЕКСИЛТЕТРАДЕЦИЛФОСФОНИЯ

Решетько С.С., Архипова Е.А., Иванов А.С.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
reshetko.chem@gmail.com

Ионные жидкости (ИЖ) благодаря широкому диапазону электрохимической устойчивости, высокой термической стабильности, низкому давлению насыщенных паров активно применяют в составе электрохимических источников тока, в органическом синтезе и катализе. Так как в подавляющем числе случаев ИЖ эксплуатируются при повышенных температурах, термическая стабильность является ключевым свойством для большинства промышленных применений ионных жидкостей.

В данной работе методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) в сочетании с масс-спектрометрией (ТГА-МС) изучены процессы термического разложения ИЖ *бис*(трифторметилсульфонил)имида тригексилтетрадецилфосфония ($[P_{66614}][NTf_2]$) в атмосфере аргона (Рис. 1). Обнаружено, что термическая деструкция $[P_{66614}][NTf_2]$ начинается при температурах выше 600 K и протекает через несколько последовательных стадий. В начале наблюдается деалкилирование $[P_{66614}]^+$ с дальнейшим разрушением триалкилфосфинов в протонированных формах. Выделяющиеся при этом алкиламины образуются в результате нуклеофильной атаки реакционноспособного радикала NH_2• как продукта распада аниона $[NTf_2]^-$ по триалкилфосфинам.

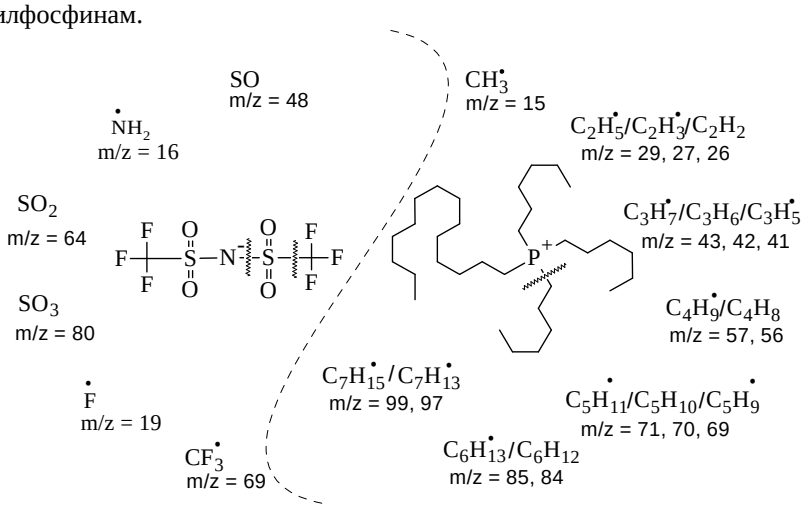


Рисунок 1. Основные продукты термического разложения [P66614][NTf_2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00713 А).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПИРОЛИЗА ЦИТРАТНО-НИТРАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ K_2O-TiO_2-Fe_2O_3

Морозов Н.А., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В.
Институт химии силикатов Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
morozov.na@iscras.ru

Полититанаты щелочных металлов – крупный класс соединений, с общей формулой $Me_2O{:}nTiO_2$, где Me –Na, K, а в зависимости от *n* образуются слоистые (*n* = 2–4) или туннельные (*n* ≥ 5) структуры. Во всех случаях они образованы из слоев титан-кислородных октаэдров и ионов щелочных металлов, располагающихся в пространстве между ними. Благодаря подобному строению данные соединения могут использоваться в качестве адсорбентов, фотокатализаторов, твердотельных электролитов и электродов в топливных элементах.

Используя гидротермальную обработку, твердофазный синтез или кристаллизацию в расплаве солей, а также варьируя состав получают нано- и микростержни, нанотрубки, нанопроволки и вискеры. Так как морфология и состав получаемых наночастиц сильно влияет на функциональные свойства конечного материала изучение процесса формирования данных материалов в ранее не применяемых условиях цитратно-нитратного синтеза - актуальная задача, которая и является предметом данного исследования.

Легирование полититанатов металлами для изоморфного замещения части ионов титана на другие металлы переменной валентности в титан-кислородных октаэдрах [1] позволяет изменять морфологию и

кристаллическую решетку конечного материла. При допировании железом, металлом с переменной валентностью, его атомы занимают октаэдрические позиции титана, но при избытке – может наблюдаться и замещение позиций калия [2]. В работе [3] приводятся данные по фазообразованию и изучению электрофизических характеристик получаемых титанатов при различных частотах и температурах. Большинство последующих статей по изучению материалов в системе K_2O – TiO_2 – Fe_2O_3 посвящено исследованию титанатов калия со структурным типом голландита [4]. Также имеются данные и о других формах титанатов калия с добавлением железа, в них авторы исследуют как каталитические свойства данных соединений, так и электрофизические в области температур до 300°C. [5].

В нашей работе получены образцы полититанатов калия различного фазового состава, исследованы их фотокаталитические свойства в отношении органических красителей. Электропроводящие свойства исследованы в интервале температур 150–700 °C и произведен расчет энергии активации получаемых фаз.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90108 «Аспиранты».

1. M.V. Reddy, N. Sharma, S. Adams, R. Prasada Rao, V.K. Peterson, B.V.R. Chowdari. *RSC Adv.*, 2015, **37(5)**, 29535-29544.
2. T. Endo, H. Nagayama, T. Sato, M. J. Shimada. *Cryst. Growth*, 1986, **78**, 423-430.
3. K.N. Marimuthu, L.E.Smart, F.J. Berry, U.V. Varadaraju. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **82**, 672-678.
4. Q.U. Hasan, D. Yang, J.P. Zhou, Y.X. Lei, J.Z. Wang, S.U. Awan. *Inorg. Chem.*, 2018, **57(24)**, 15187-15197.
5. S.O. Kang, H.S. Jang, Y.I. Kim, K.B. Kim, M.J. Jung. *Mater. Lett.*, 2007, **61**, 473-477.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Ni(II), Zn(II) И Al(III) В СИСТЕМЕ С ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕМ И ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТОМ ТРИОКТИЛМЕТИЛАММОНИЯ

Левина А.В.[1], Федорова М.И.[1], Заходяева Ю.А.[1], Вошкин А.А.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
levinaarina95@gmail.com

С каждым годом все больше растет количество образуемых электронных отходов, к которым могут быть отнесены смартфоны [1], аккумуляторы [2] и др. Их неправильная утилизация ведет к загрязнению окружающей среды ионами металлов (Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Al(III) и др.), а также влияет на здоровье человека. В то же время содержание отдельных металлов в подобных техногенных отходах сопоставимо с их количеством в рудах [1]. Важной задачей на сегодняшний день является не сколько утилизация отработанного электронного оборудования, сколько вторичная переработка с целью выделения отдельных металлов или их групп для дальнейшего использования.

Наименее энергозатратными методами переработки техногенных отходов являются гидрометаллургические, состоящие из этапов: 1) растворения твердого материала [3], 2) экстракции ионов металлов из водных растворов выщелачивания с использованием ионообменных и нейтральных экстрагентов [3-5], 3) получения из экстрактов металлов или их соединений. Важной характеристикой выбираемых подходов к извлечению ионов металлов из водных растворов является их соответствие принципам «зеленой» химии. На сегодняшний день широкое распространение получила экстракция в двухфазных водных системах (ДВС) на основе водорастворимых полимеров, объединяющая в себе высокую эффективность и экологическую безопасность [3-5].

Таким образом, целью данной работы стала разработка экстракционной системы на основе полипропиленгликоля 425 и ионной жидкости (ди(2-этилгексил)фосфата триоктилметиламмония) для разделения ионов Ni(II), Zn(II) и Al(III), содержащихся в растворах выщелачивания электронных отходов. В ходе проведенного исследования были подобраны состав экстракционной системы, кислотность солевой фазы, соотношение солевой и полимерной фаз, позволяющие произвести последовательное разделение ионов исследуемых металлов в ДВС.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24170.

1. B. Bookhagen, D. Bastian, P. Buchholz, M. Faulstich, C. Opper, J. Irrgeher, T. Prohaska, C. Koeberl. *Resources Policy*, 2020, 68, 101750.
2. S. Maroufi, R.K. Nekouei, R. Hossain, M. Assefi, V. Sahajwalla. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, 6, 11811-11818.
3. M.I. Fedorova, Y.A. Zakhodyaeva, A.E. Baranchikov, V.A. Krenev, A.A. Voshkin. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2021, 66, 266-272.
4. M.I. Fedorova, Y.A. Zakhodyaeva, A.A. Voshkin. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2020, **54**, 425-430.
5. Y.A. Zakhodyaeva, I.V. Zinov'eva, E.S. Tokar, A.A. Voshkin. *Molecules*, 2019, **24**, 4078.

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЛ-ИОНА В СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ 1500 – НИТРАТ НАТРИЯ – ВОДА

Левина А.В.[1], Федорова М.И.[1], Заходяева Ю.А.[1], Вошкин А.А.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
levinaarina95@gmail.com

Область применения ванадия и его соединений весьма обширна. Он используется в качестве легирующего компонента при производстве сталей и сплавов [1], в производстве аккумуляторов [2], катализаторов [3,4] и др. Поскольку ванадий является рассеянным элементом, он не образует собственных месторождений, и его добыча ведется попутно [5]. Ввиду увеличения спроса на столь ценный металл, первичные сырьевые источники в скором времени не смогут обеспечить необходимые объемы поставки металла. Вследствие чего, разработка вторичных сырьевых источников ванадия весьма актуальная и важная задача. Одним из перспективных сырьевых источников ванадия могут быть растворы обезвоживания сырой нефти. Известно, что содержания ванадия в такого рода нефти сопоставимо или превышает его содержание в рудах [6].

Жидкостная экстракция является одним из наиболее применяемых методов выделения ионов металлов из растворов. К сожалению, традиционные экстракционные методы связаны с применением органических экстрагентов, которые, в свою очередь, неразрывно связаны с органическими неполярными разбавителями (керосин, толуол, синтин и тд.). Использование последних зачастую не соответствует 12 принципам «зеленой химии» [7]. Экологически безопасной альтернативой могут выступать двухфазные водные системы. Данные системы, на основе водорастворимых полимеров, уже показали свою перспективность в экстракции ионов металлов [8].

Предшествующие исследования были связаны с исследованием межфазного распределения ванадил-иона из нитратных растворов с применением двухфазных водных систем [9]. Целью данной работы являлось изучение возможности извлечения ванадия из обогащенной ванадием полимерной фазы, полученной после экстракции ванадил-иона из растворов обезвоживания сырой нефти. Полученные данные показывают возможность извлечения ванадил-иона и регенерации экстрагента.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-80015.

1. B. Yin, F. Maresca, W.A. Curtin. *Acta Materialia*, 2020, **188**, 486-491.
2. Z.H. Zhang, L. Wei, M.C. Wu, B.F. Bai, T.S. Zhao. *Appl. Energy*, 2021, **289**, 116690.
3. I.I. Mishanin, V.I. Bogdan. *Mend. Commun.*, 2019, **29**, 455-457.
4. L. Wu, C. Dai, H. Wang, J. Wang, Y. Dong. *J. Mater. Res. Technol.*, 2021, **11**, 905-913
5. E. Romanovskaia, V. Romanovski, W. Kwapinski, I. Kurilo. *Hydrometallurgy,* 2021, **200**, 105568
6. J.E. Zuliani, T. Miyata, T. Mizoguchi, J. Feng, D.W. Kirk, C.Q. Jia. *Fuel*, 2016, **178**, 124-128.
7. Y. Zhang, T.-a. Zhang, G. Lv, G. Zhang, Y. Liu, W. Zhang. *Hydrometallurgy*, 2016, **166**, 87-93.
8. Y.A. Zakhodyaeva, I.V. Zinov'eva, E.S. Tokar, A.A. Voshkin. *Molecules*, 2019, **24**, 4078.
9. M.I. Fedorova, A.V. Levina, Yu.A. Zakhodyaeva, A.A. Voshkin. *Found. Chem. Eng.*, 2020, **54**, 604-609

СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ОКСИДА ЦИНКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ МОЧЕВИНЫ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СМЕСИ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Федоров А.Я.[1], Зиновьева И.В.[1], Заходяева Ю.А.[1], Вошкин А.А.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
alfed@igic.ras.ru

Актуальной задачей в отрасли переработки электронных отходов является переход на методы, отвечающие требованиям принципов «зеленой» химии [1]. Хотя на сегодняшний день существует большое количество технологических решений, которые частично им соответствуют [2,3], но вопрос о полноценной замене концентрированных неорганических кислот, которые повсеместно применяют при экстракции оксидов металлов в системах твердое-жидкость все еще остается открытым [4]. Одним из решений поставленной задачи является использование глубоких эвтектических растворителей [5].

Так как электронные отходы, в частности, отработанные литий-ионные, никель-металлгидридные и другие аккумуляторы, магниты, флуоресцентные лампы, являются альтернативным источником множества металлов, а выработка природных ресурсов все больше приводит к необратимым экологическим проблемам и колоссальным экономическим затратам, то необходимость в переработке

становится очевидной [6]. Кроме этого, учитывая влияние принципов «зеленой» химии, необходимо модернизировать существующие технологические схемы для уменьшения экологического следа.
В данной работе был изучен новый глубокий эвтектический растворитель на основе мочевины и салициловой кислоты в разных соотношениях доноров и акцепторов водородных связей. Оценена возможность его применения в качестве экстрагента для извлечения ионов Co(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III), Ni(III) в системе твердое–жидкость. Данный экстрагент показал себя эффективным для селективного извлечения ионов цинка.
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00387).

1. J.C. Anastas, P.T. Warner, *Oxford Univ. Press.* 1998.
2. M.I. Fedorova, Y.A. Zakhodyaeva, I. V. Zinov'eva, A.A. Voshkin, *Russ. Chem. Bull.*, 2020, **69**, 1344–1348.
3. V.V. Belova, A.A. Voshkin, A.I. Kholkin, A.K. Payrtman, *Hydrometallurgy*, 2009, **97**, 198–203.
4. J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, K.R. Lum, J. Wang, B. Liang, *J. Power Sources*, 2008, **177**, 512–527.
5. A.P. Abbott, G. Capper, S. Gray, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 803–806.
6. L. Li, W. Qu, X. Zhang, J. Lu, R. Chen, F. Wu, K. Amine, *J. Power Sources*, 2015, **282**, 544–551.

О МОДЕЛИ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Фоменко Ю.А.[1], Скобля Е.С.[1]. Михайловский В.Ю.[2]
[1]*ОАО «Пластполимер, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*МРЦ "Нанотехнологии", Научный парк СпбГУ, Санкт-Петербург, Россия*
ftorlon@plastpolymer.org

При моделировании процессов изготовления изделий из полимеров важно учитывать их морфологию. Предлагаем ее рассмотреть на примере гранулы фторполимера, однородном микрообъекте (рис. 1з) цилиндрической или чечевицеобразной формы, размерами от 2 до 4 мм, применяемой для изготовления других изделий. Локальный элементный состав гранулы определяют методом рентгеновского микроанализа при помощи приставки к сканирующему электронному микроскопу (СЭМ), это первый уровень морфологии, представим его сферами атомов (рис. 1 а). Второй уровень задается кристаллическими (рис. 1б) или аморфными фрагментами (рис. 1в) молекул, формируемыми мономерами, вступающими в реакцию полимеризации. При сохранении порядка присоединения молекул мономеров формируются кристаллиты, при нарушении порядка – аморфные фрагменты, которые исследуют ИК- и рентгеноструктурными методами. Молекула (рис. 1г) является третьим уровнем морфологии полимеров, при этом на СЭМ наблюдаются объекты (рис. 1д), называемые глобулами [1], первичными [2] или суб- частицами [3], это четвертый уровень морфологии. Такие частицы склонны к образованию конгломератов[1] (рис. 1е) с соседями, в виде гроздьев (кластеров[2]) – пятый уровень морфологии. Часто наблюдаются несколько уровней агрегации, в результате которой образуется частица порошка (рис. 1ж), шестой уровень структуры полимеров. Седьмой уровень представлен гранулой (рис. 1з), изготовленной из порошка экструзией, при этом первичные частицы порошка (рис. 1д) деформируются [4].

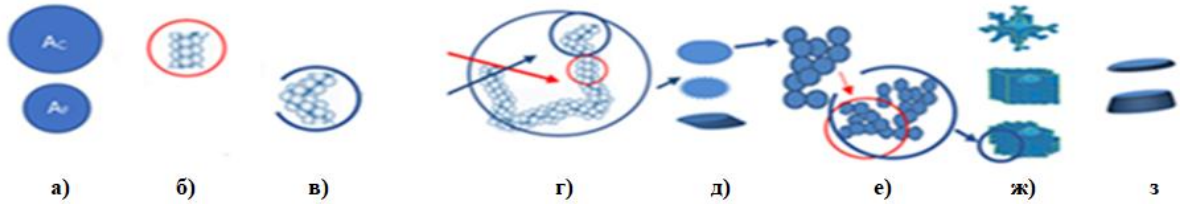


Рис. 1. Уровни строения полимеров: а) атомы, б) кристаллический фрагмент молекулы, в) аморфный фрагмент молекулы, г) молекула, д) первичная частица, е) конгломерат, ж) частица порошка, 3) гранулы. Масштаб объектов одного уровня соизмерим, соседних уровней не соизмерим.

1. Г.П. Гладышев, В.А. Попов. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения М.: Наука, 1974, 243.
2. Ю.А. Смирнова, Н. К. Подлесская. *Хим. пром,*. 2019, **96**, №4, 171-177.
3. Д.В. Лебедев, Е.М. Иванькова, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, V. Seydewitz. *Физика твердого тела*, 2009, **51,** № 8, 1645-1652.
4. Y. A. Smirnova. *Fluoropolymers: research, production problems, new applications*, 2019, Kirov, 76.

[1] от английского conglomerate и латинского conglomeratus – скученный, уплотненный.
[2] от английского cluster гроздь, скопление, пучок.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА НА СВОЙСТВА ЕГО КОМПОЗИТОВ С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Суров О.В., Воронова М.И., Титов В.А., Захаров А.Г.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
ovs@isc-ras.ru

Поликапролактон (ПКЛ) – синтетический полукристаллический полимер, имеющий линейно-разветвленную структуру, относится к алифатическим сложным полиэфирам, мономером является ε-капролактон. Обладает хорошими биосовместимыми, биорезорбируемыми, биодеградационными свойствами, применяются в качестве материала для изготовления полимерных изделий медицинского назначения, имплантатов для заместительной хирургии, в тканевой инженерии, в системах доставки лекарственных средств. Применение чистого ПКЛ ограничено его высокой гидрофобностью, низкой температурой плавления, невысокой механической прочностью. Для улучшения полезных свойств материалов на основе ПКЛ и расширения области его применения используют различные наполнители и армирующие добавки, в том числе нанокристаллическую целлюлозу (НКЦ). Присутствие НКЦ в полимерном композите увеличивает его гидрофильность и механическую прочность за счет образования водородных связей, в которых участвуют поверхностные гидроксильные группы целлюлозы. В свою очередь, улучшенная смачиваемость и поверхностные функциональные группы способствуют минерализации биоактивных солей (фосфаты, карбонаты кальция) и пролифирации клеток (разрастания ткани организма) в пористых полимерных каркасах, используемых в биоинженерии.
В работе с целью улучшения совместимости гидрофильной НКЦ с гидрофобной матрицей полимера проведена модификация ПКЛ плазмохимической обработкой его поверхности. Для этого пленки ПКЛ обрабатывали в плазме тлеющего разряда в воздухе при пониженном давлении. Обработку в плазме осуществляли при токе разряда 500 мА, время обработки составляло в разных экспериментах от 6 до 25 минут. Для плазмохимической обработки были приготовлены пленки ПКЛ диаметром 6 см, толщиной 10-20 мкм. Обработка пленки осуществлялась с двух сторон.
Изменения химического состава поверхности пленок ПКЛ, обработанных в плазме, оценивали на основании данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).
Элементный состав поверхности образца ПКЛ, обработанного в плазме, свидетельствует о снижении содержания углерода и повышении содержания кислорода (увеличении отношения O/C). Плазмохимическая обработка увеличивает содержание поверхностных карбонильных групп, кроме того, в РФЭС-спектре дополнительно появляется сигнал азота. Т.о., обработка в плазме вызывает образование на поверхности пленок ПКЛ полярных групп, содержащих кислород и азот.
Поучены композиты на основе НКЦ и обработанных в плазме образцов ПКЛ; изучены некоторые их свойства. Показано, что увеличение концентрации поверхностных полярных групп в ПКЛ способствует равномерному распределению НКЦ в составе композита, что значительно улучшает его прочностные характеристики: увеличивается предел прочности при растяжении и модуль Юнга.
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-13-01240-П.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИХ СОЛЕЙ

Ерохина Е.В., Дымникова Н.С.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук Россия, г. Иваново,
erochina2007@yandex.ru

Значительный интерес у исследователей вызывают наночастицы металлов, применение которых всё увеличивается в различных областях науки и техники. Перспективным металлом для получения и изучения свойств в наноразмерном состоянии является медь, проявляющая бактерицидное и бактериостатическое действие, обладающая пониженной токсичностью по сравнению с солями меди, что находит применение в медицине. Наночастицы меди при введении в организм стимулируют механизмы регуляции микроэлементного состава и активность антиоксидантных ферментов.
Целью работы является разработка способа получения стабильных наноразмерных частиц меди из её различных солей и выявление наиболее перспективного для синтеза стабильных наночастиц, обладающих антимикробной активностью. При изучении условий получения нанодисперсных систем нами были использованы методы оптической спектроскопии, потенциометрического титрования и динамического рассеяния света.

Наночастицы меди получали методом химического восстановления тетрагидроборатом натрия в растворе. Источники ионов меди (II) в работе: сульфат меди пятиводный, водный ацетат меди и хлорид меди. Все соли имели квалификацию «х.ч.» и не подвергались дополнительной очистке. В качестве стабилизатора коллоидов был использован желатин и органический комплексообразователь – нитрилотриметиленфосфоновая кислота. Процесс проводили в интервале температур 25-60^{0}C. Необходимое значение pH достигалось введением в раствор гидроксида натрия.

Оптические спектры поглощения снимались на приборе Agilent 8453 в диапазоне длин волн от 300 до 750 нм. Все полученные золи меди имели характеристическую плазмонную полосу поглощения в области 560-590 нм. На приборе «Zetasizer Nano ZS» измерен гидродинамический радиус частиц меди, который изменяется в пределах 23-36 нм в зависимости от вида соли. Установлено, что наночастицы с наиболее высоким выходом и узким диапазоном распределения по размерам образуются при использовании в качестве источника катионов ацетата меди $(CH_3COO)_2Cu*H_2O$ в указанном диапазоне температур.

В ходе эксперимента были проведены кинетические исследования процесса восстановления меди. Показано постепенное повышение оптической плотности в области полосы плазмонного резонанса (560-565 нм) в течение суток, что свидетельствует о накоплении наночастиц меди, ответственных за появление данной полосы. Полученные результаты характерны для всех исследуемых солей меди.

Показана высокая антибактериальная активность наночастиц меди в отношении штаммов золотистого стафилококка и кишечной палочки, что позволит применять синтезированные золи для защиты целлюлозосодержащих текстильных материалов от биоразрушения. При контакте в течение 10 суток с почвенной микрофлорой разрывные нагрузки модифицированных тканей уменьшаются на 23-25 %, в то время как материалы незащищенные в этих условиях разрушаются полностью.

ПРИДАНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ ПОЛИЭФИРНОЙ ТКАНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ТРИМЕТИЛХЛОРСИЛАНЕ

Кумеева Т.Ю., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П.
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия
tyk@isc-ras.ru

Проблема придания тканям высокой гидрофобности стоит перед многими группами исследователей. Результаты опубликованных в последние десятилетия работ обобщены в работах [1,2]. Исследователи, работающие в данной сфере отмечают, что к настоящему времени разработаны научные основы целого ряда новых перспективных способов придания текстильным материалам водоотталкивающих свойств. Но отмечается, что во многих работах не учитываются особенности тканей, связанные с их структурой, назначением и условиями эксплуатации. Кроме того, значений краевого угла смачивания недостаточно для полной характеристики степени гидрофобности текстильных материалов.

В данном исследовании оценивается эффективность гидрофобизирующего действия на полиэфирную ткань теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ), полученных с помощью радиационной теломеризации в триметилхлорсилане (ТМХС) [3]. Полученный текстильный материал характеризуется хорошими гидрофобными свойствами – низким водопоглощением (до 5%), высоким краевым углом смачивания (до 125 град.). Методом атомной силовой микроскопии изучена морфология покрытия для разных способов нанесения.

Характеристики шероховатости полиэфирной ткани с покрытиями
на основе теломеров ТФЭ, синтезированных в ТМХС

Кратность нанесения теломеров	Средняя квадратичная шероховатость R_q, нм	Шероховатость по 10 максимальным высотам и впадинам R_z, нм	Средняя арифметическая шероховатость R_a, нм
Покрытия на основе теломеров ТФЭ			
2	31.7	208.4	21.9
4	52.4	400.7	40.1
Покрытия на основе теломеров ТФЭ подвергнутые промежуточной термообработке			
2	22.3	197.3	16.5
4	35.4	267.4	26.2

Оценена устойчивость покрытий к истирающим воздействиям. Показано, что наиболее низким водопоглощением обладают ПЭФ ткани при одно- и двукратном нанесении покрытия. Следовательно, такие покрытия являются равномерными и бездефектными.

Охарактеризованы гигиенические свойства модифицированной полиэфирной ткани. При модифицировании эти показатели практически не меняются.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта р_центр_а № 18-48-370005.

1. S. Park, J. Kim, C. Park. J. Eng. Fiber Fabr. 10 (2015) 1-18. http://www.jeffjournal.org
2. S. Li, J. Huang, Z. Chen, G. Chena, Y. Lai. J. Mater. Chem. A 5, 2017, 31–55. doi: 10.1039/c6ta07984a
3. G.A. Kichigina, P.P. Kushch, D.P. Kiryukhin. High Energy Chem. 2017, **51**, 96-100. doi: *10.1134/S0018143917020060*

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЦЕТОНИТРИЛА И ДМСО

Колмакова А.А.[1], Лермонтов С.А.[2], Баранчиков А.Е.[1]
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка, Россия*
a.k0lmak0va@yandex.ru

Резорцин-формальдегидные аэрогели (РФ-аэрогели) относятся к органическим аэрогелям. По комплексу таких свойств, как низкая плотность, высокая пористость и удельная поверхность, они превосходят пенополимеры. С другой стороны, они превосходят аэрогели диоксида кремния по прочностным характеристикам, что делает их перспективными для применения в качестве звукоизоляционных материалов, носителей катализаторов, эффективных сорбентов, в составе платформ CMOS (комплементарный металлооксидный полупроводник) [1-2]. Кроме этого РФ-аэрогели являются основными прекурсорами для получения углеродных аэрогелей [3].

Целью настоящей работы стало выявление влияния условий получения РФ-аэрогелей с использованием ацетонитрила и диметилсульфоксида в качестве растворителей, на механические характеристики (прочность при сжатии и модуль Юнга) получаемых материалов.

РФ-аэрогели синтезировали путем золь-гель-поликонденсации резорцина с формальдегидом в среде ацетонитрила или диметилсульфоксида. Резорцин массой 1 г, растворяли в 16 мл соответствующего растворителя, добавляли формальдегид (1.5 мл). В качестве катализатора использовали соляную кислоту (0.025 мл). Полученными гелями заполняли герметично закрытые формы, которые нагревали при 60°C в течение 3 сут для завершения процесса старения. Полученные полимерные лиогели промывали изопропиловым спиртом. Сушку лиогелей осуществляли в среде сверхкритического диоксида углерода.

Синтезированные в ацетонитриле РФ-аэрогели обладали более высокими значениями пористости (86%) и удельной поверхности (500 $м^2/г$) и более низкой геометрической плотностью (0.27 $г/см^3$). Соответствующие характеристики для аэрогелей, полученных с использованием диметилсульфоксида, составили 72%, 300 $м^2/г$ и 0,61 $г/см^3$. С другой стороны, аэрогели, полученные с использованием в качестве растворителя диметилсульфоксида, проявили более высокие механические характеристики: предел прочности на сжатие составил 12 МПа, а модуль Юнга 4.2 МПа (соответствующие характеристики для РФ-аэрогелей, полученных в среде ацетонитрила, составили 1 МПа и 0,2 МПа, соответственно).

Работа выполнена в рамках проекта РНФ №19-73-20125.

1. M. Alshrah, M.P. Tran, P. Gong, H.E. Naguib, C.B. Park. J. Colloid Interface Sci., 2017, 485, 65-74.
2. V.P.J. Chung, M.C. Yip, W. Fang. Sensors Actuators B Chem., 2015, 214, 181-188.
3. S.A. Al‐Muhtaseb, J.A. Ritter. Adv. Mater., 2003, 15, 2, 101-114.

МЕХАНО-АКУСТИЧЕСКАЯ КОМПАТИБИЛИЗАЦИЯ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЯ КРАХМАЛА И ЛАТЕКСА АКРИЛАТНОГО СОПОЛИМЕРА

Лосев Н.В.[1], Бурмистров В.А.[2], Родичева Ю.А.[2], Липатова И.М.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
nvl@isc-ras.ru

В настоящее время в теории и практике полимерных материалов большое внимание уделяется биоразлагаемым материалам на основе природных полимеров, в частности на основе полисахаридов. Среди природных полисахаридов для получения таких материалов наиболее широко применяется крахмал, благодаря его доступности и дешевизне. Однако крахмал обладает плохой пленкообразующей

способностью, хрупкостью и низкой устойчивостью к воде. С целью устранения этих недостатков в настоящей работе проведено совмещение крахмального гидрогеля с латексом акрилонитрил-бутилакрилатного сополимера (АБС). Главной проблемой при получении таких смесей является низкая межфазная адгезия высоко гидрофобных частиц АБС к гидрофильным гранулам крахмала, что приводит к выраженной гетерогенности смесей и серьезному ухудшению механических пленок. В докладе приведены данные по использованию комбинации сдвиговых воздействий и кавитации, реализуемых в роторно-импульсном аппарате, для осуществления механо-акустической компатибилизации пленкообразующих смесей на основе крахмала и АБС с улучшенными физико-механическими свойствами. Реологические исследования показали положительное отклонение эффективных вязкостей смесей от аддитивных значений. Максимальная вязкость смесей гидрогеля крахмала с латексом достигается при соотношении крахмал:АБС 20:80. Анализ изображений, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), показал, что совместимость компонентов последовательно улучшается за счет предварительной механоактивации крахмального геля и совместной активации смеси компонентов. Фазовое состояние композитов изучалось методом рентгеноструктурного анализа. Было показано, что совместная активация способствует кристаллизации крахмала и упорядочению аморфной фазы композита. Изучено влияние состава и механоактивации на деформационные и прочностные свойства композиционных пленок при растяжении. Было обнаружено, что увеличение содержания крахмала и совместной активации приводит к увеличению модуля Юнга и прочности на разрыв. В то же время совместная активация обеспечивает повышение эластичности образцов. Оценены кинетические параметры влагопереноса через композитные пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-03-00085 А).

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОБАЛЬТАТОВ ВИСМУТА, ЗАМЕЩЕННЫХ НЕОДИМОМ И ГОЛЬМИЕМ

Семерикова А.Н.[1], Мацкевич Н.И.[1], Зайцев В.П.[1,2], Кузнецов В.А.[1], Ткачев Е.Н.[1], Новиков А.Ю.[1]
[1]*Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*
[2]*Сибирский государственный университет водного транспорта, Новосибирск, Россия*
semerikova@niic.nsc.ru

Смешанные оксиды на основе висмута, редкоземельных и переходных элементов являются перспективными материалами для экологически чистых технологий, новой энергетики, керамических кислородных генераторов и др. [1]. Дельта-форма оксида висмута обладает наиболее высокой ионной проводимостью среди твердых оксидов. Однако недостатком этой формы является то, что дельта-форма устойчива в узком интервале температур (1000-1100 K). Для того чтобы сделать дельта-форму оксида висмута устойчивой в более широком интервале температур, используют замещение редкоземельными и переходными элементами.

В настоящей работе синтезированы новые кобальтаты, замещенные неодимом и гольмием состава $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$, $Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}$, и изучены их термохимические характеристики. Синтез соединений проводили методом твердофазного синтеза по методике, представленной в работе [2]. Идентификация образцов проводилась рентгенофазовым и химическим анализами. Согласно результатам анализов соединения представляли собой индивидуальные фазы, пространственная группа Fm-3m.

Для определения термохимических характеристик был выбран метод калориметрии растворения. Автоматизированный калориметр растворения детально описан в работе [2]. В качестве растворителя использовали 1М соляную кислоту. Термохимический цикл был построен таким образом, что теплоты растворения синтезированных соединений $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$, $Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}$ сравнивалась с теплотами растворения Bi_2O_3, Nd_2O_3, Ho_2O_3, $CoCl_2$. Далее, на основании полученных экспериментальных и литературных данных были рассчитаны стандартные энтальпии образования соединений $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$, $Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}$.

Энтальпии решеток для соединений $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$, $Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}$ были рассчитаны на основании стандартных энтальпий образования с использованием цикла Борна-Габера, как следующие величины: $\Delta_{lat}H^0(Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}, s, 298.15\ K) = -99760$ кДж моль$^{-1}$; $\Delta_{lat}H^0(Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}, s, 298.15\ K) = -100290$ кДж моль$^{-1}$.

Было показано, что стандартные энтальпии образования и энтальпия решетки увеличиваются от $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$ к $Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}$. Это связано с уменьшением ионного радиуса от неодима к гольмию.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 19-19-00095).

1. R. Punn, A.M. Feteira, D.C. Sinclair, C. Greaves. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **126**, 15386 -15387.
2. N.I. Matskevich, D.G. Kellermann, N.V. Gelfond, V.P. Zaitsev, V.G. Martynetz. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, **65**, 720-724.

ИНКОРПОРИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ХИТОЗАНА В КРАХМАЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ *IN SITU* ПРЕЦИПИТАЦИИ И МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Макарова Л.И.[1], Юсова А.А.[1], Смирнова Е.С.[2], Липатова И.М.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет", Иваново, Россия*
i_lipatova@bk.ru

В последнее время активизировались научные исследования, направленные на разработку защитных съедобных пленок и покрытий, предназначенных для сохранения качества продуктов питания и повышения их срока годности. Среди природных полимеров для получения таких материалов наиболее широко применяется крахмал. Одним из способов модификации полисахаридных съедобных пленок является введение субмикронных частиц с целью изменения их барьерных или физико-механических свойств. Для съедобных пленок частицы должны быть биоразлагаемыми и нетоксичными. Разработан способ получения субмикронных хитозановых частиц в матрице крахмала *in situ* в момент механической активации с использованием сульфата магния в качестве ионного кросслинкера. Механическую активацию смесей осуществляли в лабораторном роторно-импульсном аппарате. В таких аппаратах обрабатываемый жидкий материал подвергается действию гидродинамической кавитации и высоких сдвиговых напряжений в узких зазорах между элементами ротора и статора. Механоактивация обеспечивает разрушение набухших гранул крахмала и встраивание одновременно образующихся частиц в гелевую структуру, что предотвращает их агрегацию. Оценено влияние молярного соотношения хитозан:сульфат (1.0 и 0.7) на реологические и пленкообразующие свойства дисперсий. Композитные пленки были охарактеризованы с помощью оптической и АСМ-микроскопии, рентгеновской дифракции, также были изучены свойства при растяжении и влагостойкость. Показано, что механо-акустическое инкорпорирование субмикронных хитозановых частиц в крахмальный гидрогель позволяет в несколько раз увеличить относительное удлинение без снижения предельной разрывной нагрузки, однако при содержании частиц свыше 15% наблюдается значительное снижение их прочности. Композитные пленки были гладкими, равномерно прозрачными и имели более низкое поглощение влаги и проницаемость для водяного пара, чем пленки, изготовленные только из крахмала.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант19-03-00085 А)

СОЛЬВАТАЦИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Алистер Д.А., Кушнир Р.А., Куранова Н.Н., Тукумова Н.В., Усачева Т.Р.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
oxt@isuct.ru

Во всем многообразии химических процессов, протекающих в растворах, значительная роль принадлежит сольватации. Растворитель, выступая в роли среды и реагента, способен изменять сольватное состояние реагирующих веществ и таким образом, смещать равновесие реакции. Количественно влияние растворителя на процесс комплексообразования можно оценить, используя сольватационно-термодинамический подход, основанный на анализе сольватационных вкладов реагентов в изменение термодинамических параметров изучаемого процесса.
Гидрофобные полифенольные молекулы природного происхождения – флавоноиды – известны благодаря своей антиоксидантной активности, антибактериальным и терапевтическим свойствам. Рутин (RU) и кверцетин (QCT) относятся к классу флавоноидов и представляются перспективными при терапии нейродегенеративных и сердечно-сосудистых заболеваний. Рутин объединяет в своей структуре молекулы кверцетина и дисахарид рутинозы. В качестве структурного фрагмента RU и QCT может рассматриваться бензойная кислота (BA) – простейшая ароматическая карбоновая кислота, которая с успехом используется в медицине и пищевой индустрии. Сложность фармацевтического использования рутина и кверцетина связана с их малой растворимостью в воде. К решению этой проблемы можно отнести добавление неводного сорастворителя, а также процессы молекулярного комплексообразования с циклодекстринами. В связи с этим, в данной работе методом межфазного распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами определены коэффициенты распределения BA в воде и в растворителях H_2O-DMSO состава 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 и 0.3 мольных долей DMSO и рассчитаны изменения энергии Гиббса пересольватации BA ($\Delta_{tr}G$ (BA)). Проведен анализ влияния водно-органических растворителей H_2O-DMSO и H_2O-EtOH на сольватацию RU [1], QCT [2] и BA [3]. Установлено, что при первых добавках DMSO наблюдается усиление сольватации BA. Дальнейшее увеличение содержания DMSO не приводит к значительным изменениям в ее сольватном состоянии.

Соотношение $\Delta_{tr}G(BA)_{H2O\text{-}EtOH} < \Delta_{tr}G(BA)_{H2O\text{-}DMSO}$ свидетельствует о лучшей сольватации BA в водно-этанольных средах по сравнению с растворителями H_2O-DMSO. При переходе от воды к растворителям H_2O-EtOH сольватация биомолекул усиливается в ряду QCT < RU < BA. В растворителях H_2O-DMSO величины $\Delta_{tr}G$ (QCT) ≈ $\Delta_{tr}G$ (BA).

Исследование проведено в Институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ) при поддержке гранта ИГХТУ 16-ISUCT-21.

1. L. Pham Thi, T.R. Usacheva, I.A. Kuz'mina et al., *J. Mol. Liq.*, 2020, **318**, 114308.
2. Н.Н. Куранова, Д.Н. Кабиров, О.В. Кашина и др., *Изв. ВУЗов. Серия Химия и хим. технолог.*, 2020, **63**,10, 23-29.
3. R.S.Razmara, A.Daneshfar, R. Sahraei, *J. Chem.*, 2010, **55**, 3934–3936.

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1,2,3-ТРИАЗОЛ-ПРОИЗВОДНЫХ ФЛУОРЕСЦЕИНА

Артёменко А.А., Фатыхова А.М., Бурилов В.А., Антипин И.С.
[1]*Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия*
alinartemenko25@gmail.com

Использование производных флуоресцеина в качестве детекторов различных молекул и фотокатализаторов является перспективным направлением органического синтеза. Придание структуре амфифильных свойств фрагментов позволило бы использовать данные системы в водных растворах, однако в литературе подобные соединения не представлены.

В ходе выполнения работы реакцией азид-алкинового присоединения, катализируемой CuI, был получен ряд новых триазол-производных флуоресцеина (1-5) с выходами 63-72% (Рис.1). Структуры полученных соединений были подтверждены методами ^{1}H, ^{13}C-ЯМР-спектроскопии и методом масс-спектроскопии высокого разрешения ESI.

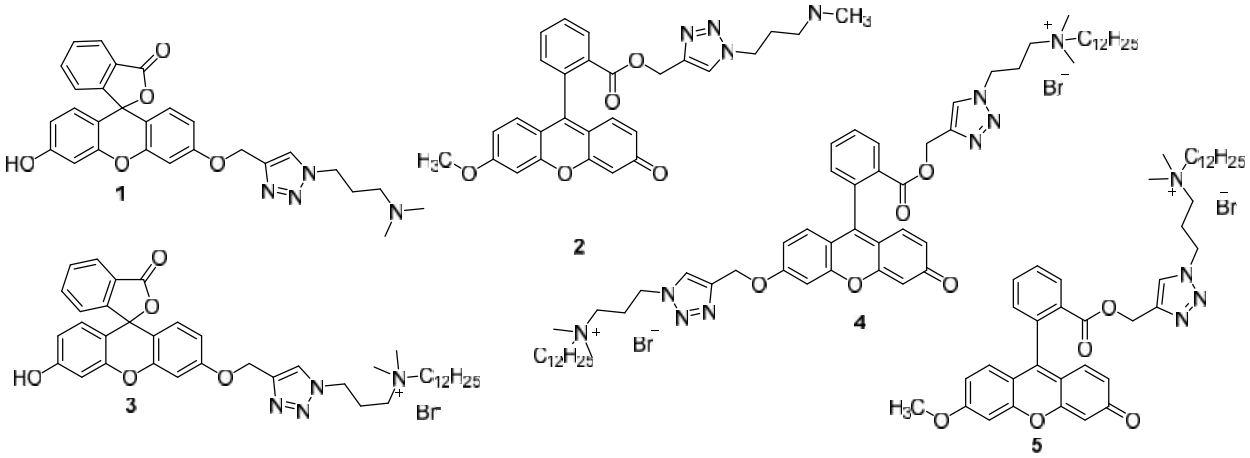


Рис.1. Структуры полученных триазол-производных **1**-**5**.

Было обнаружено, что полученные соединения проявляют флуоресцентные свойства в области видимого спектра. Была исследована зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации водного раствора при pH=7.4. Сначала интенсивность линейно возрастает до определенной концентрации, после этого наблюдается тушение люменисценции. При этом наблюдается батохромный сдвиг, что свидетельствует о снижении полярности красителя за счет агрегации. Методом ДРС были изучены растворы соединений **1**-**5** и обнаружено, что при концентрациях выше концентрации максимальной интенсивности флуоресценции в растворах формируются стабильные субмикронные монодисперсные частицы, размерами от 95 до 530 нм. При более низких концентрациях система нестабильна, поэтому агрегаты не образуются.

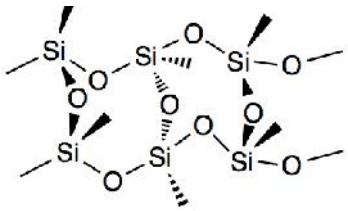
Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0671-2020-0063

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(ФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА)

Глебова И.Б.[1], Вощиков В.И.[1], Соколов Г.С.[1], Хорошавина Ю.В.[2],
Уголков В.Л.[1], Иванова А.Г.[1], Шилова О.А.[1,2]
[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия*
olgashilova@bk.ru

Органосиликатные защитные покрытия (ОСП) широко используются в промышленности в качестве атмосферостойких, термостойких, радиационностойких и антиобледенительных. Однако проблема получения ОСП, которые одновременно были бы и термостойкими, и стойкими при контакте с водой, является актуальной. Чтобы обеспечить комплекс вышеуказанных технически ценных свойств в качестве основного пленкообразующего вещества был апробирован поли(фенилсилсесквиоксан), представляющий собой полимер с лестничным повторяющимся блоком (рис.), отвечающий структурной формуле $[RSiO_{3/2}]_n$, где (R = Ph). Благодаря наличию неорганического кремнеземного ядра и фенильных группп, поли(фенилсилсесквиоксан) (ПФССО) придает получаемым на его основе покрытиям повышенную термостойкость, механическую прочность и инертность к агрессивным средам. В качестве наполнителей в органосиликатных композициях (ОСК) использованы высокодисперсные Cr_2O_3 и его смесь с гидросиликатом – мусковитом $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. ОСК были получены механической обработкой в шаровой мельнице. Методом ИК спектроскопии выявлено химическое взаимодействие полимерной матрицы ПФССО с наполнителями, что является предпосылкой для формирования механически прочных покрытий.

Рис. Структурная формула поли(фенилсилсесквиоксана)



Получаемые покрытия после горячего отверждения при 350°С имели толщину ~300мкм, являлись диэлектриками (удельное электрическое сопротивление ~10^{13} Ом·см), обладали высокими физико-механическими характеристиками: адгезия 1 балл (ГОСТ 15140), прочность при ударе 75-85 см (ГОСТ 4765), твердость 0.4 отн. ед. (ГОСТ Р 52166). Они выдержали многократные резкие колебания температуры от 20 до 400°С, оказались устойчивыми к дистиллированной воде (>60 суток, ГОСТ 9.403) и к морской воде (от –2 до +40°С).

Была исследована эволюция электрофизических свойств ОСП по мере повышения температуры термообработки от 300 до 800°С. Было обнаружено, что после термической обработки ОСП в течении 2 ч, начиная с 400°С и выше, электросопротивление снижалось на 2-3 порядка. Для анализа физико-химических процессов, протекающих при термообработке ОСП на основе ПФССО, был проведен комплексный термический анализ, совмещенный с масспектрометрией.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОАКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕСС СШИВКИ КРАХМАЛА ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ

Юсова А.А., Липатова И.М.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
ayusova1@mail.ru

Пленки и покрытия на основе природных полисахаридов представляют значительный интерес для пищевой промышленности, сельского хозяйства, фармацевтики и других областей. Наиболее широко для этих целей используется крахмал благодаря его доступности и дешевизне. Недостатком крахмальных пленок является их низкая прочность и способность сильно набухать в воде. Химическая сшивка крахмала позволяет в значительной степени улучшить проблемные свойства пленок. Целью исследования было изучение влияния механической активации в роторно-импульсном аппарате на процесс сшивки крахмала лимонной кислотой и свойства пленок, полученных методом литья. Использовано два метода приготовления литейных гидрогелей: с введением химических реагентов до и после механоактивации. Пленки из исходных и механически активированных гидрогелей охарактеризованы с помощью оптической и АСМ микроскопии, рентгеновской дифракции и ИК-Фурье спектроскопии. Также были изучены степень диэтерификации, прозрачность, физико-механические характеристики и влагостойкость пленок. В целом сшивка крахмала лимонной кислотой позволила

увеличить прочность на разрыв на 50% для пленок из исходного гидрогеля и на 70-90% для пленок из механически активированных гидрогелей. Степень набухания сшитых крахмальных пленок в воде снизилась в 1.8 раз для пленок из исходного гидрогеля и в среднем в 3 раза – для пленок из механически активированных гидрогелей. Механоактивация гидрогелей в присутствии сшивающих реагентов обеспечивает наибольшую степень диэтерификации крахмала. Тем не менее, наилучшие характеристики по прочности и влагостойкости были найдены для пленок на основе гидрогелей, механически активированных без реагентов, что может быть связано с их большей кристалличностью. Причиной более высокой кристалличности в последнем случае является механоинициированная ретроградация амилозы, приводящая к образованию зародышей кристаллической фазы в крахмале.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант19-03-00085 А)

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Набойщикова Н.А.[1], Агеева Т.А.[1], Гусев Е.В.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный энергетический университет, Иваново, Россия*
natalina.nn13@gmail.com

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе синтетических смол все большее применение находят для изготовления машиностроительных деталей (шкивов, дисков и др.) вместо металлических аналогов.

Из имеющейся практики сочетание резольных фенолформальдегидных смол с дисперсными волокнистыми наполнителями (асбест, сульфатная целлюлоза и др.) позволяет получить ПКМ с наибольшими прочностными характеристиками по сравнению с другими термореактивными полимерами [1-2].

Целью исследования являлась разработка оптимального состава композиционного материала технического назначения и технологии его изготовления. Основным компонентами ПКМ являются измельченные волокнистые отходы целлюлозной фибры (длина волокна 10÷160 мкм, диаметр 5÷30 мкм.) и связующее в виде твердого резольного феноло-анилино-формальдегидного полимера СФ-342 (с размером частиц 1,0 ÷ 2,5 мм). В качестве технологических добавок использовались химические вещества: окись магния, каолин, стеарат кальция, пигменты.

Технология производства ПКМ начинается с предварительной подготовки компонентов (сушки, измельчения) с последующими технологическими стадиями дозирования, смешения, термической пластификации смеси, получения пресс-порошка (измельчения смеси до размера частиц 1÷2,5 мм), горячего формования (прессования) изделий в обогреваемых металлических формах.

Для пластификация полимерной массы применялся метод вальцевания в обогреваемых вальцам при зазоре между валками 0,8÷1 мм. При этом температура более нагретого валка 120 ^{o}C, холодного 70°C.

Установлены оптимальные технологические параметры горячего прессования изделий на гидравлических прессах: температура (формы) 170-180°C, давление прессования 20÷25 МПа, время изотермической выдержки 0,8÷1 мин на 1 мм изделия.

Испытание полученных образцов ПКМ на физико-механические свойства при оптимальном содержании волокнистого целлюлозного наполнителя (ВЦН) - 40÷50% показали следующие результаты: предел прочности при растяжении 75÷65 МПа; предел прочности при изгибе 56÷58 МПа; ударная вязкость 0,8÷0,9 МПа·м; степень поглощения по влаге 0,3÷0,8%; степень поглощения по минеральному маслу 0,1÷0,18%.

Проведенные испытания показали хорошую текучесть пресс-порошка и высокие физико-механические свойства полимерных изделий с низкими показателями по влаго- и маслопоглощению. Полученные данные исследования позволяют рекомендовать состав и технологию производства ПКМ для конструкционных изделий технического назначения и их применение в сопряженных узлах трения машин.

1. Назаров Г.И. Теплостойкие пластмассы: Справочник / Г.И. Назаров, В.В. Сушкин. М.: Машиностроение, 1980. - 208 с.
2. А.С. Колосова, М.К. Сокольская И.А. Виткалова, А.С. Торлова, Е.С. Пикалов Современные полимерные композиционные материалы и их применение // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2018. - № 5-1. - С. 245-256; URL: https://applied-research.ru/ru/article/view?id=12252.

ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛ МЕЗОПОРИСТЫХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Кузнецова А.С.[1,2], Ермакова Л.Э.[1], Гирсова М.А.[2], Антропова Т.В.[2]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия*
a_kuznetsova95@mail.ru

В настоящее время создание биоактивных наночастиц, обладающих антибактериальным действием, путем допирования стеклообразных материалов ионами серебра, является многообещающим способом решения различных медицинских задач. Перспективность использования высококремнеземного стекла качестве матрицы заключается в их экологичности, химической и биологической инертности и свойстве не набухать в водных растворах электролитов. В настоящей работе серебросодержащие стеклообразные материалы (МИП-Ag и МАП-Ag) получали [1] путем пропитки микро- (МИП, радиус пор 1.5 нм) и макропористых стекол (МАП, радиус пор 20 нм) в течение суток в водном растворе $AgNO_3$, а затем в течение часа водным раствором KI. Для оценки эффективности модифицирования поверхности композитов, контактирующих с водными растворами электролитов, и понимания процессов, происходящих на границе раздела фаз, представляло интерес изучить коллоидно-химическое состояние поверхности при допировании исходных матриц. В связи с этим, в работе проведено исследование и сопоставление электрокинетического потенциала силикатных (КС-8В) и легированных иодидом серебра (КС-Ag) мезопористых стекол в 0.01 М растворах $NaNO_3$ [2], $AgNO_3$ и KI в диапазоне pH 1.5 – 6.

Методом рентгенофлуоресцентного анализ найдено, что относительное содержание Ag_2O в образцах МИП-Ag и МАП-Ag составляет 0.27 и 0.91 мас.%, соответственно. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии – 0.38 и 1.70 мас. %, соответственно. Исследование образцов методом рентгенофазового анализа показало присутствие фаз AgI с кубической и гексагональной кристаллической решеткой. Электрокинетический потенциал (ζ^S) рассчитывали из значений электрофоретической подвижности частиц, найденных методом лазерного доплеровского электрофореза, по уравнению Смолуховского. Обнаружено, что ζ^S – потенциал отрицательный для стекол обоего состава на фоне исследованных 1:1-зарядных электролитов во всем диапазоне pH. Выявлено, что $|\zeta^S|$ – потенциал для пористых стекол, допированых иодидом серебра выше, чем для исходных силикатных матриц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00544. Исследования проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования». Часть работы, касающаяся синтеза исследованных материалов, выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1).

1. М.А. Гирсова, Г.Ф. Головина, Л.Н. Куриленко, И.Н. Анфимова. *Физика и химия стекла*, 2020, **46**, 574–584.
2. А.С. Кузнецова, Л.Э. Ермакова, М.А. Гирсова, Т.В. Антропова. *Физика и химия стекла*, 2021, **47**, В печати.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАЛИЙНО-МАГНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Косвинцев О.К., Тихонов В.А., Лановецкий С.В.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, lsv98@mail.ru

Одной из существенных проблем в процессе переработки и обогащения калийно-магниевых руд галургическим способом является зарастание внутренних стенок трубопроводов и аппаратов кристаллами растворимых солей калия и магния. Образование инкрустаций на поверхностях технологического оборудования при переработке и транспортировке растворимых солей вызвано в первую очередь тем, что у стенок аппаратов и трубопроводов, вследствие температурных перепадов между стенкой и жидкостью, создаются максимальные пересыщения. К тому же наличие твердой поверхности уже само по себе инициирует процесс образования новой кристаллической фазы.

Исходя из литературного анализа установлено, что интенсивность образования кристаллов на внутренней поверхности технологического оборудования зависит от скорости движения среды, температуры насыщенных растворов, химических добавок, конструкционного материала кристаллизационной аппаратуры, методов физического воздействия на технологические потоки (акустическая, ультразвуковая, пневмоимпульсная, электрическая и магнитная обработка).

В тоже время, использовать некоторые из этих методов для борьбы с инкрустацией в технологии кристаллизации калийно-магниевых солей достаточно проблематично. Так, галургический способ переработки руды предполагает достаточно жесткое соблюдение политермического режима кристаллизации, при котором невозможно промежуточное нагревание растворов. Использование непрерывных схем производства с определенными скоростями технологических потоков не дает возможности изменять скоростные режимы технологических операций. Использование химических добавок для снижения инкрустации оборудования также неприемлемо из-за изменения химического состава исходных растворов и возможного негативного воздействия на качество целевого продукта. Замена материала изготовления технологического оборудования на менее инкрустируемые может отрицательным образом отразиться на экономике производства, а пневмоимпульсное встряхивание, акустическая вибрации, ультразвуковое воздействие сводятся всего лишь к устранению уже сформированных солеотложений и не влияют на причины образования инкрустаций.

В связи с этим, целью представленной работы явилось исследование влияние воздействия переменного электрического тока на интенсивность инкрустации технологического оборудования в условиях массовой политермической кристаллизации растворов карналлита.

В ходе проведения исследований установлено, влияние силы и плотности переменного электрического тока, длительности электрообработки растворов, материала изготовления технологического оборудования на кинетику инкрустации анализируемых поверхностей. Предложен механизм влияния переменного электрического тока на интенсивность поверхностной кристаллизации карналлита. Показана принципиальная возможность снижения интенсивности солеотложения на технологическом оборудовании карналлитовой обогатительной фабрики путем электрообработки технологических растворов.

ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ГАЛИТОВЫХ ОТХОДОВ ГАЛУРГИЧЕСКОГО И ФЛОТАЦИОННОГО СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ КАЛИЙНО-МАГНИЕВЫХ РУД

Нисина О.Е., Лановецкий С.В., Косвинцев О.К.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, lsv98@mail.ru

При добыче и обогащении калийно-магниевых руд побочными продуктами производства являются галитовые отходы. Эти отходы представляют собой техногенные галиты, состоящие из хлорида натрия и ряда примесей, таких как сульфат кальция, хлориды магния и калия, алюмосиликаты и т.д. Очищенный галитовый продукт является отличным сырьем в технологии кальцинированной и каустической соды, газообразного и жидкого хлора. Одной из ключевых проблем, препятствующих переработке галитовых отходов, является высокое содержание примесей сульфата кальция, концентрация которого достигает 3%. Перспективным методом очистки галитовых отходов от $CaSO_4$ является ультразвуковая обработка водно-солевой суспензии галита. Однако, в силу того, что механизм формирования примесей сульфата кальция в кристаллах галита во многом зависит от способа переработки калийно-магниевых руд,

необходимо учитывать данную особенность при разработке технологии ультразвуковой очистки галитовых отходов различного генезиса.

В работе представлены исследования кристаллической фазы галитовых отходов галургического и флотационного способов переработки калийно-магниевых руд на предмет локализации примесей сульфата кальция с целью использования выявленных особенностей в технологии переработки калийных солевых отходов.

В результате выполненных исследований установлен фазовый состав сульфатных примесей в галитовых отходах в зависимости от способа обогащения руды и условий хранения галитовых отходов. Показано, что при галургическом обогащении в карьерной соли сульфат кальция представлен в форме ангидрита и дигидрата, а в галитовом отвале только в форме ангидрита. Наличие двуводного сульфата кальция обусловлено открытым способом хранения карьерной соли, который способствует гидратации ангидрита. При флотационном обогащении калийно-магниевой руды сульфат кальция в галите представлен в форме ангидрита вне зависимости от способа складирования отходов благодаря гидрофобной пленке солянокислого амина на поверхности кристаллов, препятствующей гидратации ангидрита.

Доказана зависимость дислокации примесей $CaSO_4$ в галитовых отходах от способов обогащения калийно-магниевой руды. Установлено, что процессы растворения-кристаллизации, непрерывно протекающие в результате галургического обогащения руды, способствуют интенсивном захвату примесей галитовыми агрегатами за счет окклюзии и адсорбции. При флотационном методе обогащения данные процессы не являются доминирующими, что приводит к локализации примесных частиц, в основном, на поверхности галита.

По результатам проведенных исследований предложены технические и технологические решения, направленные на повышение эффективности ультразвуковой очистки галитовых отходов в зависимости от способа их формирования.

$(RCOO)_3Cr$ И $(RCOO)_2Ni$ КАТАЛИЗАТОРЫ В АЭРОБНОМ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ C_{11} И C_{14} ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Алиева А.З., Керимова У.А., Юсифов Ю.Х.
Институт нефтехимических процессов им. ак. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, Баку, Азербайджан
kerimova-ulya@rambler.ru

Катализатор способен изменить механизм химических реакций на энергетическом уровне, снижая энергию активации связей в реагентах, тем самым создавая промежуточные соединения, способствующие ускоренному протеканию реакции. Выбор катализатора с варьированием структуры, содержанием каталитической массы или же с возможностью физического воздействия на субстрат позволяют исследователям регулировать ход реакции.

Нами проведены опыты на лабораторной стеклянной установке барботажного типа, по аэробному окислению парафиновых углеводородов (ундекан, тетрадекан) в присутствии катализаторов - металл нафтенатов $(RCOO)_3Cr$ и $(RCOO)_2Ni$, синтезированных на основе природной нефтяной кислоты (ПНК) [1]. Катализаторы предварительно обрабатывались ультразвуком (УЗК) на кавитационной установке марки «Hielscher» UP200St (рабочая частота - 26 kHz). В процессе кавитации был использован стеклянный санатрод марки s26d40 (d= 40 мм; амплитуда = 9 μм).

Результаты окисления C_{11} и C_{14} углводородов в присутствии $(RCOO)_3Cr$ и $(RCOO)_2Ni$ катализаторов (Т реакции = 135-140 ^oC, УЗК - 1 минута)

RH	Катализатор	Кол-во кат.,%	Прод.р-ции, час	К.ч. оксид. мгКОН/г	Выход СЖК, %	Выход ОСЖК, %
C_{11}	$(RCOO)_3Cr$	0.1	5.5	85.7	6.0	15.3
C_{11}	$(RCOO)_2Ni$	0.1	6.5	42.48	1.5	7.8
C_{14}	$(RCOO)_3Cr$	0.1	5.5	130.7	15.0	41.8
C_{14}	$(RCOO)_2Ni$	0.4	5.5	120.3	9.0	15.9

СЖК-синтетические жирные кислоты; ОСЖК- оксисинтетические жирные кислоты, К.ч.оксид. – кислотное число оксидата.

Для переходных металлов d-подуровня характерен более широкий спектр степеней окисления, а также кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств их соединений. Хром имеет степени окисления (с.о.) (+6, +3, +2, 0) превосходящие никелевые с.о. по количеству (0, +2, +3). Возможно это связано с радиусом атомов в элементах, где r (Cr) = 1.27Å ($T_{кип}$ = 2430^oC), а r (Ni) = 1.24Å ($T_{кип}$ = 3000 ^oC) [2]. В результате анализа образцов катализатора $(RCOO)_3Cr$ и $(RCOO)_2Ni$ на приборе синхронного термического анализа “NETZCSH” (Германия) «STA 449 F_3», определено, что $(RCOO)_3Cr$ катализатор

выдерживает термическую стабильность до 189 ^oC, а $(RCOO)_2Ni$ – до 142 ^oC. Эти уступающие друг другу качества катализаторов показывают себя и в реакциях жидкофазного окисления парафиновых углеводородов, где выявляются преобладающие каталитические свойства $(RCOO)_3Cr$ катализатора над $(RCOO)_2Ni$.

1. А.З. Алиева, Х.Д. Ибрагимов, Э.Г. Исмаилов, Ф.А. Амиров, Н.М. Алиева. Effect of ultrasonic treatment of nanostructured Mn-containing catalyst for the oxidation of petroleum hydrocarbons // *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2019. **V. 55**, № 4, 287-292.
2. http://www2.asu.ru/departments/chemistry/site/ncd/novogenov/nc11.pdf

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА ПЕНТАСИЛА

Гахраманов Т.О.[1], Мамедов С.Э.[1], Искендерова А.И.[1], Керимли Ф.Ш.[1], Мамедов Э.С.[2], Ахмедов Э.И.
[1]Бакинский Государственный университет, Баку, Азербайджан
[2]Бакинский Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, Баку, Азербайджан
taleh_bdu@mail.ru

Одним из перспективных способов получения этилбензола и п-этилтолуола (п-ЭТ) – ценных мономеров, является этилирование бензола и толуола на высококремнеземных цеолитах типа ЦВМ. В связи с этим целью данной работы явилось изучение влияния содержания модификаторов (Sc, La, Gd, Yb) на свойства цеолита ЦВМ в реакции этилирования бензола и толуола.

Для исследования использовали цеолит ЦВМ (SiO_2/Al_2O_3=61), который путем ионного обмена переводили в NH_4-формы при 500° в течение 4ч. Катализаторы, модифицированные 1,0-10,0 мас.% Sc, Gd и 0,5-4,0 мас.% Yb, получали пропиткой Н-форм цеолита растворами нитратов соответствующих металлов.

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора 4 $см^3$ в кварцевом реакторе при атмосферном давлении в присутствии H_2 в интервале температур 300-400°C, объёмной скорости подачи сырья $1ч^{-1}$. Изучение физико-химических и каталитических свойств высококремнозерного цеолита типа ЦВМ показало, что природа металла в цеолитах ЦВМ играет определяющую роль в его селективности и каталитической активности. Максимальный выход этилбензола достигается на цеолите, модифицированном Yb и составляет 40,7 мас.%.

По выходу этилбензола и п-этилтолуола катализаторы располагаются в ряд Yb-НЦВМ>La-НЦВМ>Cd-НЦВМ>Sc-НЦВМ. Наибольшую селективность по этилбензолу проявляет цеолит, модифицированный La. По степени селективности по этилбензолу и п-этилтолуолу катализаторы располагаются в ряд: La-НЦВМ>Cd-НЦВМ>Sc-НЦВМ. Установлено, что возрастание селективности по этилбензолу и п-этилтолуолу связано с уменьшением силы и концентрации сильных бренстедовских кислотных центров, увеличением доли кислотных центров Бренстеда и Льюиса средней силы, а также изменением пористой структуры цеолита в результате его химического модифицирования. Наилучшие результаты обеспечиваются на катализаторе La-НЦВМ, обладающем кислотными центрами средней силы.

СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТИОСУЛЬФАТОВ И ПЕРРЕНАТОВ НАТРИЯ

Исаева Е.А., Егоров Н.Б.
Томский политехнический университет, Томск, Россия
evisaeva89@gmail.com

Сульфиды различных металлов (сурьмы, меди, платины) в качестве соосадителей применяют в технологии технеция для его выделения, концентрирования или очистки. Однако если ^{99m}Tc использовать для визуализации злокачественных опухолей, то для приготовления технеций содержащих наноколлоидных радиофармпрепаратов лучше использовать носитель с низкой растворимостью и токсичностью. Одним из таких носителей является гептасульфид рения (Re_2S_7), который не токсичен, не растворим и легко образует устойчивые наноколлоиды. Для осуществления процесса синтеза наноколлоида Re_2S_7 нами предложено использовать фотохимический способ, в котором водные растворы, содержащие перренаты и тиосульфаты, облучают УФ-излучением.

Для приготовления фоточувствительных растворов использовали тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, ч.д.а.) и перренат натрия ($NaReO_4$, х.ч.). Запись электронных спектров осуществляли на спектрофотометре Evolution 600. Величину pH измеряли на иономере inoLabpH/Ion 740 WTW с

использованием комбинированного электрода Sentix 81. Распределение частиц по размерам определяли с помощью анализатора DelsaMaxPro. Облучение растворов осуществлялось эксимерной лампой KrCl (λ_{max}=222 нм).

В работе представлены результаты экспериментов по определению концентрации растворов, при которых происходит максимальное образование продуктов фотолиза, содержащего $Na_2S_2O_3$ и $NaReO_4$. В результате было определено, что наибольший выход продуктов наблюдается при использовании раствора, в котором мольное соотношение $Na_2S_2O_3$:$NaReO_4$ равно 40. Исходный раствор, содержащий 0,006 моль/л $NaReO_4$ и 0,24 моль/л $Na_2S_2O_3$ имеет pH ~6,8. В процессе фотолиза в растворах происходит накопление ионов водорода и в течение 10 мин фотолиза pH понижается до значения ~ 5,6.

Облучение водных растворов в течение 10 часов не приводит к выделению дисперсной фазы. Это указывает, что в процессе фотолиза образуются коллоидные частицы устойчивые к коагуляции. Для естественного выделения Re_2S_7 из фотолизованных растворов требуется от 6 до 8 суток. Размеры частиц в растворах в этих условиях после 2 суток начинают постепенно увеличиваться и на 6 сутки размеры агрегатов достигают 3-5 мкм. После чего происходит их осаждение из раствора в виде рыхлого осадка. Помимо Re_2S_7 осадок содержит незначительное количество элементной серы. Отмечено, что фотолиз растворов с добавлением гидроксида натрия приводит к уменьшению выхода Re_2S_7, однако, при этом коллоидные растворы получаются более устойчивыми и выделение Re_2S_7 из них происходит в течение от 20 до 22 дней. Смещение pH раствора при фотолизе меньше 5 приводит к протеканию побочной реакции фотохимического разложения тиосульфата натрия с образованием элементной серы. Из таких растворов Re_2S_7 осаждается в течение 3 дней. Полученные осадки в таких условиях содержат значительное количество элементной серы, которая может быть выделена практически полностью только экстракцией.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90217.

ДИНАМИЧЕСКИ ВУЛКАНИЗОВАННЫЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА И ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СЛОИСТЫМ СИЛИКАТОМ

Нигматуллина А.И.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
nigmatullina-al@mail.ru

На протяжении последних десятилетий в ассортименте композиционных материалов имеет место тенденция к непрерывному и опережающему росту потребления термоэластопластов, в том числе динамически вулканизованных термоэластопластов (ДТЭП), получаемых высокоскоростным смешением эластомеров с пластиками и сочетающим свойства термопластов в процессе переработки и вулканизованных каучуков при эксплуатации [1]. Главной причиной этого является возможность создания полностью автоматизированного производства, предусматривающего многократную переработку материала без ухудшения свойств и, следовательно, утилизацию отходов, снижение энергопотребления и себестоимости готовой продукции. Наиболее широкое использование этот способ нашел при создании полиолефиновых ДТЭП на основе различных эластомеров и полипропилена. В последние годы повышенное внимание уделяется композиционным материалам, содержащим в качестве слоистого силиката монтмориллонит (ММТ). Объектами исследования явились термоэластопластичные композиции на основе бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации ДССК-2560 (ТУ2294-015-0014889-2012) и полипропилена 01030 «Бален» (ТУ 2211-074-05766563-2005) при их соотношении 70:30 и 50:50. В работе был использован нанонаполнитель Cloisite 15A, модифицированный четвертичными аммониевыми солями (ММТ). Концентрация модификатора составляла 125 мг-экв/100 г глины. ММТ вводился в количестве 1, 3, 5, 7 масс.ч на 100 масс.ч. полимерной фазы. Приготовление смесей проводили в одну стадию в смесительной камере пластикордера «Brabender».

Таким образом, получены композиционные материалы на основе ДТЭП, состоящих из полипропилена, бутадиен-стирольного каучука и нанонаполнителя ММТ Cloisite 15A. Был определен порядок введения монтмориллонита в компоненты смеси полимеров, а именно, наилучшие свойства композиционного материала достигаются при введении нанонаполнителя в каучук. Физико-механические свойства ДТЭП были определены на разрывной машине Zwick Roel. Показано, что разработанные композиты, содержащие 1-3 масс.ч. ММТ характеризуются по сравнению с ненаполненными ДТЭП существенным улучшением комплекса свойств, а именно, увеличиваются физико-механические характеристики: величина модуля упругости возрастает в 1,3-1,4 раза, прочность при разрыве – 1,2 раза и величина относительного удлинения при разрыве – 1,2 раза. На основании проведенных реологических исследований установлено, что введение 1-7 масс.ч. модифицированного ММТ в расплав смеси

полиолефина и эластомера не приводит к повышению вязкости расплава ДТЭП и не усложняет процесс переработки композитов в изделие.

1. С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина, Р.К. Сабиров, В.В. Власов, Л.В. Трофимов. *Каучук и резина*, 2010, **3,** 11-14.

СФЕРИЧЕСКИЕ ГРАНУЛЫ ИЗ ГИДРОКСИАПАТИТА И ВОЛЛАСТОНИТА

Солоненко А.П.[1], Шевченко А.Е.[1], Чиканова Е.С.[1,2]
[1]*Омский государственный медицинский университет, Омск, Россия*
[2]*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия*
alisa_shevchenko@list.ru

Материалы на основе фосфатов и силикатов кальция довольно широко используются в медицине для восстановления дефектов костной ткани. Однако основой большинства разработанных препаратов является какое-либо одно соединение из названных групп солей. Созданию композитных препаратов на основе нескольких различных по природе веществ посвящены единичные исследования.

В данной работе по суспензионной технологии с использованием желатина в качестве полимера-связки [1] синтезированы сферические гранулы из композитных порошков, содержащих 20 - 80 масс.% гидроксиапатита (ГА) и волластонита (ВТ; до 100 %). Полученные материалы включают частицы с размерами от 0.5 до 5 мм. Их общий вид представлен на рис. 1. Установлено, что гранулы из ГА, ВТ и желатина имеют открытую пористость порядка 50 % (табл. 1). В результате термической обработки гранул при температуре 1250 °С происходит удаление полимера-связки, сплавление частиц исходных порошков, формирование микропористой структуры (рис. 1в), за счет которой значения открытой пористости возрастают на 6 - 8 % для каждого состава (табл. 1).

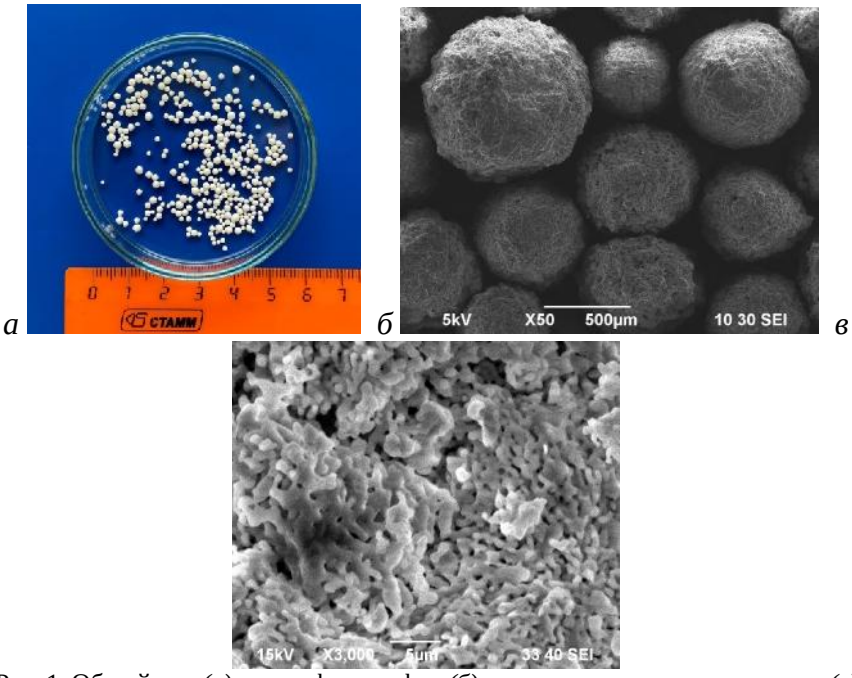


Рис. 1. Общий вид *(а)*, микрофотография *(б)* и внутренняя структура гранул *(в)*

Табл. 1. Пористость гранул

ГА/ВТ, масс.%	80/20	50/50	20/80
$П_1$, %	41 ± 3	59 ± 2	50 ± 4
$П_2$, %	49 ± 3	65 ± 3	58 ± 3

* $П_1$ - открытая пористость гранул из ГА, ВТ и желатина, $П_2$ - открытая пористость прокаленных гранул

Полученные композитные гранулы могут быть использованы для восстановления дефектов костных тканей различной локализации, формы и размеров в хирургической стоматологии, травматологии и ортопедии.

1. A.E. Shevchenko, A.P. Solonenko, A.I. Blesman, D.A. Polonyankin, E.S. Chikanova. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, **1791(1)**, 012119.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ И СОВМЕСТИМОСТИ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ФРАКЦИЙ C_5-C_{10} С КАУЧУКАМИ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Нигматуллина А.И.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
nigmatullina-al@mail.ru

Большинство каучуков обладают недостаточной клейкостью, поэтому для повышения ее в резиновые смеси вводят специальные добавки – смолы (повысители клейкости). В качестве повысителя клейкости резиновых смесей применяются: канифоль, инден-кумароновые и алкилфенолоформальдегидные смолы. Весьма эффективным заменителем природных смол в производстве резиновых смесей может стать нефтеполимерная смола (НПС), получаемая при полимеризации углеводородов фракций C_5-C_{10}. Низкая себестоимость НПС при высоких ценах на заменяемые или дефицитные продукты обуславливает экономическую эффективность производства НПС и их применение. К НПС относятся низкомолекулярные смолы, получаемые из нефтяного сырья. В зависимости от строения получаемые НПС классифицируют: алифатические смолы, содержащиеся во фракции C_5; сополимерные смолы (C_8-C_{10} и C_5); ароматические смолы (C_8-C_{10}). Эффективность действия НПС зависит от их совместимости с каучуками. Термодинамическую совместимость системы эластомер-НПС можно оценить параметром $\beta = (\delta_1 - \delta_2)^2$ [1], где δ_1, δ_2 – параметры растворимости смешиваемого каучука и смолы. Термодинамическая совместимость полимеров характеризуется величиной $\beta = 0 \pm 0{,}5$. Для определения параметра растворимости НПС применен метод с использованием концепции трехмерного параметра растворимости, согласно которому общий параметр растворимости δ складывается из трех параметров, характеризующих дисперсионное δ_d, полярное δ_p и водородное δ_h взаимодействия, определяющие плотность энергии когезии: $\delta^2 = \delta_p^2 + \delta_h^2 + \delta_d^2$ [1]. Была изучена растворимость НПС в 24 растворителях для которых известны дисперсионная (δ_d), полярная (δ_p) и водородная (δ_h) составляющие параметров растворимости. Затем построены объемные модели области растворимости, представляющие сферу с радиусом R_0 на плоскости с осями δ_p - δ_h; δ_p - δ_d и δ_h - δ_d. Центр сферы растворимости различных НПС имеет следующие координаты: алифатические - δ_d = 21 (МДж/м³)½, δ_p = 5,0 (МДж/м³)½, δ_h = 3,95 (МДж/м³)½, R_0 = 5,1(МДж/м³)½), δ = 21,9 (МДж/м³)½; сополимерные – δ_d = 18,3 (МДж/м³)½, δ_p = 5,2 (МДж/м³)½, δ_h = 4,0 (МДж/м³)½, R_0 = 5,4 (МДж/м³)½), δ = 19,44 (МДж/м³)½; ароматические – δ_d = 17,8 (МДж/м³)½, δ_p = 3,5 (МДж/м³)½, δ_h = 3,7 (МДж/м³)½, R_0 = 5,3 (МДж/м³)½), δ = 18,5 (МДж/м³)½. Определенные по формуле 1, общие параметры растворимости НПС сравнены с известными данными по общим параметрам растворимости каучуков общего назначения: СКИ-3 (δ = 18,0 (МДж/м³)½), СКД (δ = 18,8 (МДж/м³)½) и БСК (δ = 18,4 (МДж/м³)½). Проведен расчет параметра совместимости β с этими каучуками. Как следует из экспериментальных данных, для каучуков СКИ-3, БСК и СКД имеет место термодинамическая совместимость с ароматическими НПС на основе фракции C_8-C_{10}.

1. А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, С.В. Крылова. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 2009, **6,** 204-207.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРАЗИДНЫМИ И ДИМЕТИЛГИДРАЗИДНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

[1]Батуева Т.Д., [1]Заболотных С.А., [1]Чеканова Л.Г., [2]Щелокова Е.А., [2]Касиков А.Г., [2]Тимощик О.А.
[1]*«Институт технической химии УрО РАН», Пермь*
[2]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты*
tdbatueva@mail.ru

Исследованы физико-химические свойства четырнадцати сорбционных материалов на основе кремнеземов, выделенных из отвальных шлаков медно-никелевого производства и отличающихся разной величиной удельной поверхности, способом получения и модифицированных гидразидами (ГД) и диметилгидразидами (ДМГД) трет-карбоновых кислот Versatic $CH_3R_1R_2CC(O)OH$ фракций C_{10}, $C_{15\text{-}19}$ или $C_{10\text{-}19}$. Модификация поверхности кремнезёмов осуществлялась методом пропитки при мольных соотношениях – кремнеземная основа : модификатор, равных 1:0,1 и 1:0,01, при двух температурных режимах: 25 и 80 °С.

Структуру образцов исследовали методом ИК-спектроскопии. Методом низкотемпературной адсорбции определены удельная поверхность и пористость исследуемых сополимеров. Определено, что модифицирование при соотношении компонентов 1:0,1 сократило площадь поверхности и объём пор. При уменьшении концентрации модификатора в 10 раз эти характеристики оказались соизмеримы с

исходными кремнеземами. Диаметр пор образцов лежит в интервале 10 – 18 нм, удельная поверхность (60.8 – 147,3 м²/г) ниже, чем у модифицированных кремнеземов с упорядоченной структурой пор, например, МСМ-41. Лучшие по текстурным показателям сорбенты были получены при перемешивании в течение 5 часов при 25 °С.

Исследовано набухание сорбентов в воде, 0,1 моль/л растворах HCl, H_2SO_4, и NH_4OH, в результате которого выбран реагент, прирост массы которого составляет 5 % в течение 8 часов.

Потенциометрическим методом определены значения условных констант ионизации функциональных групп сорбентов, которые отличаются от аналогичных констант реагентов–модификаторов, что может быть обусловлено неоднородностью энергетического состояния и свойств закрепленных лигандов. Сорбенты проявляют амфотерные свойства; возможно использование их для концентрирования как катионов, так и ацидокомплексов металлов.

Изучены термические свойства кремнеземов методом синхронного термического анализа в атмосфере воздуха в интервале температур 25 – 1000°С. Потеря массы модифицированных образцов от 220 до 530 – 580 °С связана с разложением и удалением модификаторов, что подтверждается эндотермическими эффектами на кривых ДСК. При температуре выше 600 °С образцы сохраняют постоянный вес, свидетельствующий о полном разложении органических соединений на частицах матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-69-46066.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН

СОРБЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ

Батуева Т.Д., Горбунова М.Н.
«Институт технической химии УрО РАН», Пермь
tdbatueva@mail.ru

Проблема поиска новых отечественных сорбентов для гидрометаллургии редкоземельных элементов (РЗЭ) является актуальной, поэтому значимым результатом научного исследования может быть синтез азотсодержащих комплексообразующих ионитов, проявляющих большие специфические особенности в процессах сорбции по отношению к ионам РЗЭ.

В работе была исследована сорбционная способность сополимеров – *N,N*-диаллил-*N'*-ацетилгидразина с акрилонитрилом (I) и *N,N*-диаллил-*N'*-неопентаноилгидразина с акрилонитрилом (II) по отношению к ионам легких редкоземельных металлов - лантану(+3), самарию(+3) и церию(+3). По результатам проведенных опытов, оба сорбента не проявляют активности в отношении ионов лантана и церия в кислой и нейтральной среде. В этих условиях превалируют десорбционные процессы, о чём свидетельствуют хорошо выраженные максимумы на кинетических кривых - степень извлечения ионов уменьшается и приближается к нулевому значению при выдержке 24 часа. Сорбционная емкость по отношению к ионам самария у (I) равна 45.12 мг/г в нейтральной и слабокислой среде, а при pH 1 -2 наблюдается снижение сорбционной емкости. У сорбента (II), наоборот, в сильнокислой среде сорбционная емкость равна 37.6 мг/г, в нейтральной среде она уменьшается. Максимальная сорбционная емкость по отношению к ионам лантана(+3), самария(+3) и церия(+3) наблюдается в щелочной среде.

Были рассчитаны константы скорости внешней и внутренней диффузии в определенных интервалах времени (табл.). Показана высокая роль как внешних, так и внутренних процессов диффузии. Из изученных сорбентов более предпочтителен (II), на его кинетических кривых не обнаружено десорбционных ветвей.

Таблица. Значения констант скорости внешней и внутренней диффузии

ион	k [c^{-1}]			k [$c^{-1/2}$]			E^M, ммоль/г	
	временной интервал	(I)	(II)	временной интервал	(I)	(II)	(I)	(II)
La^{+3}	0-200 200-1200	-0.020 -0.001	0.006 0.002	0-1600	$-9*10^{-4}$	$2*10^{-3}$	2.421	2.591
Sm^{+3}	0-60 60-140	0.065 0.006	-	0-40 40-1600	0.04 0.0002	-	3.464	3.705
	0-20 20-140	-	0.045 0.016	0-100 100-900	-	0.023 0.001		
Ce^{+3}	0-20 20-140	0.214 -0.025	0.031 0.003	0-100 100-1600	0.070 -0.0007	0.009 0.0004	1.322	1.414

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-43-590019-р_а.
Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЧЕРНИЛ СРЕДНЕВЕКОВОГО ПЕРГАМЕНТА ПО СПЕКТРАМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Сафронов В.В.[1], Созонтов Е.А.[2]
[1]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*
[2]*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*
victor_safronov@yahoo.com

Имеющиеся в музеях рукописные материалы могут многое рассказать не только посредством запечатленного на них текста, но и состава чернил, или, точнее, их сухого остатка, а также следов веществ, применявшихся при обработке рукописи. В данной работе с помощью рентгеновской флуоресценции, возбуждаемой синхротронным пучком, изучался элементный состав материала пергамента и чернил надписей красного цвета. Данный метод является неразрушающим, что очень важно при изучении подобных ценных объектов искусства.

Объектом нашего исследования являлся фрагмент манускрипта (см. Рис.1) из коллекции Государственного исторического музея, Москва. Материал пергамента датируется XI–XV веками, в то время как текст на нем приписывается XVI или XVII веку. Измерения проводились на Станции рентгенофлуоресцентного элементного анализа РЕФРА Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения. Диаметр коллимированного пучка составлял 0.4 мм. Численные значения содержания элементов определялись моделированием выхода флуоресцентного излучения посредством пакета Geant4. Измеренные (точки) и рассчитанные (линии) спектры чистого и покрытого чернилами участков показаны на Рис.2. Более подробно метод и результаты описаны в работе [1].

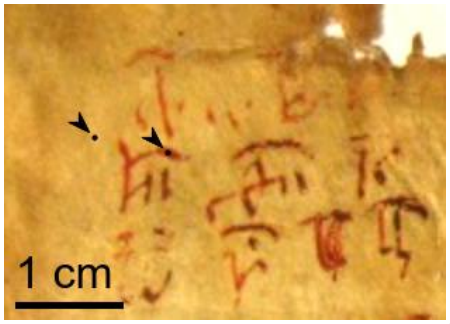


Рис.1. Фрагмент пергамента с обозначением исследованных точек.

В целом можно заключить, что основным элементом пигмента чернил является свинец, содержащийся в количестве около 150 μг/см^2, что, скорее всего, означает присутствие широко применявшегося в то время свинцового сурика (Pb_3O_4). Также в заметном количестве чернила содержали ртуть (30 μг/см^2), которая, вероятно, входила в состав киновари (HgS). Легкие элементы, такие как O и S, в нашем эксперименте не обнаруживаются. Другие обнаруженные элементы (Ca, Fe, Cu и Br) содержатся на чистом и покрытом чернилами участках в соизмеримых количествах.

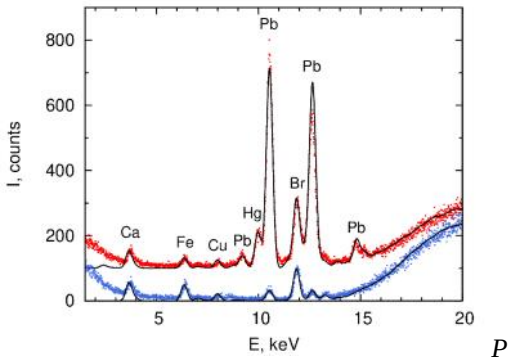


Рис.2. Спектры рентгеновской флуоресценции чистого и покрытого чернилами участков.

1. V.V. Safronov, E.A. Sozontov. *Results in Physics*, 2020, **17**, 103106.

СПЕКТРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ La ИЛИ Er, НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Антропова Т.В.
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
girsovama@yandex.ru

В работе исследованы спектрально-оптические и люминесцентные свойства новых серебросодержащих композиционных материалов (КМ), легированных ионами лантана либо эрбия на основе силикатных пористых стекол (ПС). Матрицы ПС-8В-НТ-120 изготовлены путем сквозного выщелачивания пластин двухфазного стекла 8В-НТ заводской варки в водных растворах минеральных кислот с последующей сушкой при 120 °С. Часть образцов ПС была дополнительно подвергнута тепловой обработке (ПС-8В-НТ-650). Образцы КМ получены путем пропитки ПС-матриц в водных растворах $Ag(NO_3)_3$, в том числе,

в присутствии $La(NO_3)_3$ либо $Er(NO_3)_3$ с разным соотношением солей (Ag/La либо Ag/Er) в растворе. Часть образцов КМ была дополнительно подвергнута тепловой обработке при температурах от 400 до 600 °С на воздухе по специально разработанным температурно-временным режимам в соответствии с [1].
Исследования КМ методом люминесцентной спектроскопии (получены спектры люминесценции) проведены на спектрофлуорметре RF 6000 (SHIMADZU Corp.; источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт, спектральная ширина щели: 1.5–3.0 нм). Исследования КМ методом ближней ИК спектроскопии в области частот 11000–4000 $см^{-1}$ выполнены с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 («ИНФРАСПЕК», Россия) со спектральным разрешением 2 $см^{-1}$. Исследованы спектральные зависимости оптической плотности КМ в спектральном диапазоне 250–1100 нм (спектрофотометр СФ-2000, наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм). Исследования КМ указанными методами проводили на образцах толщиной 1.50 ± 0.15 мм при комнатной температуре. В качестве образцов сравнения использованы матрицы ПС-8В-НТ-120 и ПС-8В-НТ-650. Установлено влияние соотношения Ag/La либо Ag/Er в водном растворе, состава КМ (концентрация введенного серебра и лантана; серебра и эрбия), режима термообработки ПС-8В-НТ и КМ на их спектрально-оптические и люминесцентные свойства.
Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1).

1. Т.В. Антропова, М.А. Гирсова, И.Н. Анфимова, Г.Ф. Головина, Л.Н. Куриленко, С.В. Фирстов. *Патент РФ*, 2016, № 2605711.

ПОСТРОЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ КИНЕТИКИ СУШКИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рудобашта С.П.[1], Зуева Г.А.[2], Кокурина Г.Н.[2], Митрофанова А.А.[2], Зайцева П.А.[2]
[1]*Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева, Москва, Россия*
[2] *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
zueva_galina15@mail.ru

Сушка – широко распространенный в различных производствах процесс, характеризующийся большими материальными и энергетическими затратами. Одной из центральных задач проектирования сушильных установок является определение габаритов сушильного аппарата, обеспечивающего заданную производительность. Уравнение, связывающее рабочий объем аппарата с его производительностью, содержит τ - необходимое время пребывания материала в аппарате. Методы, применяемы для его расчета, можно разбить на три группы: теоретические, полуэмпирические и эмпирические. В последние годы активно развиваются и внедряются в инженерную практику теоретические методы кинетического расчета сушилок, что объясняется развитием теории сушки, накоплением данных по коэффициентам тепло-и массопереноса, необходимым для этих расчетов. Теоретические методы расчета кинетики сушки материалов основаны на решениях взаимосвязанных дифференциальных уравнений массо-и теплопроводности влажного высушиваемого тела.
Рассмотрены два теоретических метода кинетического расчета кинетики сушки. Первым из них является универсальный зональный метод [1], в соответствии с которым весь диапазон изменения среднеобъемного влагосодержания материала в теле разбивается на *m* концентрационных интервалов (зон) и по решению линейного дифференциального уравнения массопроводности, записанного для регулярного режима, находится время τ_i, необходимое для изменения влагосодержания от начального до конечного. Общее время пребывания материала в сушилке равно $\tau = \sum_{i=1}^{m} \tau_i$.

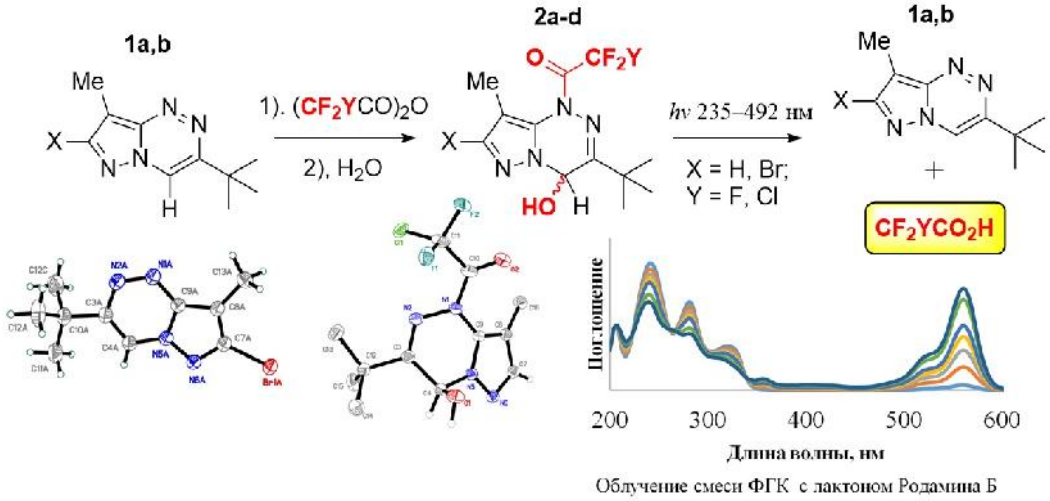
При сушке капиллярно-пористых и коллоидных капиллярно-пористых материалов, содержащих крупные поры, можно принять, что капиллярный поток влаги в теле отсутствует, а испарение влаги происходит с некоторой поверхности, непрерывно отступающей вглубь тела. Таким образом, в каждый момент времени в высушиваемом теле существуют две области, разграничиваемые поверхностью испарения: внешняя высохшая область материала и внутреннее влажное ядро. Записывая дифференциальное уравнение нестационарной теплопроводности для высохшего внешнего слоя тела и решая его при граничном условии теплообмена третьего рода для поверхности тела и второго граничного условия, выражающего движение поверхности испарения (задача Стефана), получаем вторую теоретическую модель кинетики конвективной сушки. Ее особенностью является отсутствие необходимости иметь данные по коэффициенту массопроводности, поскольку расчет кинетики сушки осуществляется только по уравнению теплопроводности [2].

1. С.П. Рудобашта. *Массоперенос в системах с твердой фазой*. М.: Химия, 1980, 248 с.
2. В.А. Падохин, Г.А. Зуева, Г.Н. Кокурина, Н.Е. Кочкина, С.В. Федосов. *ТОХТ*, 2015, **49(1)**, 54-64.

ФОТОГЕНЕРАТОРЫ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ 1-(4-ГИДРОКСИПИРАЗОЛО[5,1-*c*][1,2,4]ТРИАЗИН-1(4*H*)-ИЛ)-2,2-ДИФТОРЭТАНОНОВ

Иванов С.М.
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
sergey13iv1@mail.ru

Фотогенераторы кислоты (ФГК) широко применяются в качестве инициаторов катионной полимеризации различных мономеров, как компоненты фоторезистов в фотолитографии, при обработке полупроводников, в составах для оптической записи информации [1]. На сегодняшний день, остаётся актуальным поиск новых классов соединений со свойствами ФГК. Среди существенных недостатков известных неионных ФГК [2] отмечаются высокая химическая устойчивость, препятствующая биоразлагаемости, склонность к накоплению выделяющихся сульфокислот в биообъектах.
Нами разработан новый тип неионных ФГК на основе 1-(7-R^1-3-*трет*-бутил-4-гидрокси-8-метилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-1(4*H*)-ил)-2-R^2-2,2-дифторэтанонов **2a-d** (R^1 = H, Br; R^2 = Cl, F) [3,4]. Соединения **2a-d** синтезированы в несколько стадий исходя из ароматических предшественников **1a,b**.



Облучение смеси ФГК с лактоном Родамина Б

ФГК **2a-d** представляют собой бесцветные кристаллические вещества, структура которых подтверждена совокупностью данных ИК-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и монокристального РСА. Соединения **2a-d** при УФ-облучении в области 235–492 нм обеспечивают образование не склонных к биоаккумуляции фторированных уксусных кислот, эффективны как ФГК в водных средах, в оптически прозрачном органическом растворителе (ацетонитриле) и полимерной плёнке (ПММА) [3,4].

1. Н.А. Кузнецова, Г.В. Малков, Б.Г. Грибов. *Успехи химии*, 2020, **89**, 173-190.
2. Y. Zhang, D. Campo, R.B. Sharma, M. Kunz. Патент US 20200089110 A1, 19.03.2020.
3. С.М. Иванов, К.А. Лысенко, В.Ф. Травень. *Изв. АН Сер. Хим.* 2020, **69**, 731-738.
4. С.М. Иванов, В.Ф. Травень, И.В. Иванов, С.М. Долотов. Заявка на изобретение №2020138817 РФ с приоритетом от 26.11.2020 г.

ВЛИЯНИЕ НАНОДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЭПОКСИУГЛЕПЛАСТИКОВ

Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Малаховский С.С.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
nkostromina@muctr.ru

Углеродные волокна получают из подготовленных специальным образом и обработанных гидратцеллюлозных волокон, сополимеров акрилонитрила (ПАН-волокна), нефтяных и каменноугольных пеков. Углеродные волокна сохраняют надмолекулярную структуру исходных волокон-прекурсоров – включают фибриллярные образования с чередованием аморфных и кристаллических областей и характеризуются высокой пористостью, вследствие чего им присуща высокая хрупкость. Она проявляется при их изгибе, как и в случае многих неорганических волокон с высокой температурой стеклованиях [1]. В результате углеродные волокна и филаменты разрушаются с поперечным прорастанием трещин. Кроме того, отвержденные эпоксиполимеры имеют серьезные недостатки: низкую пластичность и трещиностойкость. Поэтому при получении композитных

материалов на основе углеродных волокон и эпоксисодержащего связующего необходимо особое внимание уделить вопросу повышения трещиностойкости [2].
Введение углеродных наночастиц в ЭД-20 осуществляли методом интеркаляции. Порошкообразные наночастицы (алмаз и алмазографит) диспергировали в смеси растворителей (30 мас.% этилового спирта +70 мас.% орто-ксилола при массовом соотношении 2:8. После этого полученную суспензию подвергали интенсивному перемешиванию (800 об×мин$^{-1}$) в течение 30 минут, а затем в течение 15 минут воздействию ультразвука.
При исследовании накопления повреждений при растяжении в слоистых нанокомпозитах, изготовленных из традиционных углеродных волокон и эпоксидных связующих, наполненных углеродными нанотрубками, было обнаружило замедление растрескивания матрицы и накопления трещин по сравнению с обычными эпоксидными углепластиками. Установлено, что дисперсия углеродных нанотрубок улучшает вязкость разрушения и снижает остаточные термические напряжения в эпоксиуглепластиках. Определены оптимальные степени наполнения эпоксидной матрицы наночастицами: от 0,20 до 0,30 об. % – для связующих, модифицированных частицами алмаза; для связующих, модифицированных частицами алмазографита, подтверждено наличие двух оптимумов – от 0,10 до 0,20 об. % и от 0,50 до 0,70 об. %.
При введении углеродных наночастиц в оптимальных пропорциях увеличиваются следующие характеристики эпоксидного связующего: прочность на сжатие (на 18-22 %), ударная прочность (на 26-32 %), температура стеклования (на 2-10 %), прочность при статическом изгибе (на 13 %), жесткость (на 20-30 %). Прочность на растяжение снижается на 20 % для связующего, модифицированного частицами алмаза, на 30 % – частицами алмазографита. Установлено, что при использовании наночастиц основным является механизм сопротивления образованию трещин за счет снижения дефектности и неоднородности эпоксидной матрицы.

1. С.С. Малаховский, А.Н. Панафидникова, Н.В. Костромина, В.С. Осипчик, Успехи в химии и в химической технологии, 2019, **33**, 62-64.
2. Д.В. Онучин, И.С. Сиротин, И.А. Сарычев, Н.В. Борносуз, В.В. Киреев, И.Ю. Горбунова, Ю.А. Горбаткина, *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, 2019, **61**, 195-203.

УНИКАЛЬНОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ВНУТРЕННИХ СИЛ СЖАТИЯ И РАСТЯЖЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ОКИСЛЕНИЯ АЗОТА

Лаптев В.И.,[1] Соловьев С.Н.[2]
[1]*Российский Новый университет, Москва, Россия*
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
vilap@rosnou.ru

В рамках теоретических основ химической технологии рассмотрено химическое действие внутренних сил сжатия и растяжения в изолированной сплошной среде: предложено разбивать однородную и изотропную среду на два сорта достаточно малых объемов произвольной формы в количестве пропорциональном числу Авогадро с тем, чтобы классифицировать их по признаку внутреннего напряжения сжатия и растяжения.
Действие внутренних сил сжатия и растяжения рассмотрено в комбинации, когда газообразная среда в целом находится в ненапряженном состоянии. В газе нет касательных напряжений, поэтому малые объемы воображаемы, но могут быть индексированы по двум направлениям нормальных напряжений как две фазы.
Соприкосновение и чередование малых объемов среды удовлетворяют двум условиям. Во-первых, фазы сосуществуют без расслоения. Во-вторых, физическое действие сил сжатия или растяжения различают по знаку давления. Этих условий достаточно, чтобы составить устойчивое термодинамическое равновесие множества малых элементов среды, механическое состояние которых различается по внутреннему равностороннему сжатию и растяжению. Согласно второму началу термодинамики, сумма давлений малых объемов сжатия и растяжения должна быть равна нулю.
Когда внутренние силы сжатия и растяжения компенсированы, состояние среды соответствует точке нулевой изобары. Объем и энтропия независимы в изобарном квазистатическом процессе на отрезке нулевой линии. Тогда двухфазное равновесие как чередование малых областей сжатия и растяжения уникально в том, что внутренняя энергия среды минимальна для выбранной температуры.
Состояние среды с нулевым давлением возможно достигнуть путем изотермического дросселирования, например воздуха. Разграничение в пространстве действия внутренних сил сжатия и растяжения обеспечивает альтернативные знаки изменения термодинамического потенциала Гиббса взаимопроникающих фаз среды. Поэтому одна из фаз химически инертна, но в другой становится допустимой локальная химическая активация среды внутренними силами растяжения.

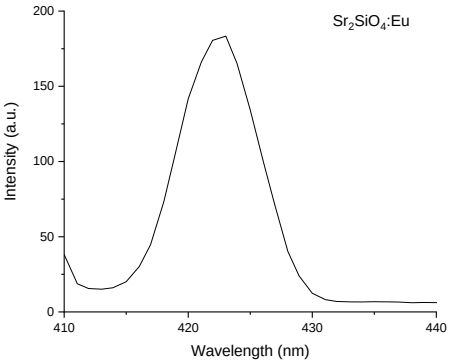
Окисление азота до сих пор признается актуальной задачей химической технологии. Наиболее эффективная химическая активация азот-кислородной смеси (до 5%) была достигнута прохождением ударной волны как следование внешнего растяжения реакционной газовой смеси за внешним сжатием (Я. Б. Зельдович, 1938 г.). Выход оксидов азота за одни цикл дросселирования может составить 50%. С этой точки зрения, затраты на технологический переход от внешних сил сжатия к внутренним силам растяжения в проблеме окисления азота удачно можно компенсировать отказом от ударной волны в пользу дросселирования. В технике охлаждения широко используется адиабатическое дросселирование. Теоретические основы использования изотермического дросселирования в химической технологии авторами не найдены.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНОФОРА ДОПИРОВАНИЕМ ИОНОМ Eu^{3+} ОРТОСИЛИКАТА СТРОНЦИЯ, СИНТЕЗИРУЕМОГО ИЗ ГИДРОСИЛИКАГЕЛЯ, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ СЕРПЕНТИНИТОВ

Исаакян А.Р.[1], Терзян А.М.[1], Казанчян А.М.[1], Бегларян А.А.[1,2], Зулумян Н.О.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Армения, Ереван, Армения*
[2]*Ереванский государственный университет, Ереван, Армения*
Isahakyananna@yahoo.com

С помощью термокислотной обработки серпентинитов удается выделить из структуры серпентиновых минералов $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ гидросиликагель, содержащий до 7% аморфного SiO_2. Наличие в структуре данного SiO_2 готовых орто- и метасиликатных единиц, связанных друг с другом относительно непрочными связями, делает его перспективным реагентом, для получения различных орто- и метасиликатных соединений. Исследования показали, что при соблюдении определенных условий гидросиликагель может не только заменить тетраэтоксисилан (ТЭОС) $(C_2H_5O)_4Si$, традиционно используемый в золь-гель процессах для получения различных ортосиликатных соединений, включая ортосиликат стронция Sr_2SiO_4 и люминофоры на его основе, но и значительно упростить всю технологию синтеза [1]. Для предотвращения поликонденсации ТЭОС, предварительно гидролизованного, применяются дополнительные органические реагенты и ПАВ, что, в свою очередь, усложняет весь технологический процесс получения силикатов, поскольку для обеспечения чистого продукта требуются дополнительные процедуры.

Монофаза наноразмерного Sr_2SiO_4 (20-40 нм) обеспечивается получасовой термической обработкой при 700–750 °C гидросиликата стронция $Sr_3Si_2O_7{\cdot}3H_2O$, для осаждения которого достаточно пятиминутное перемешивание кипящей суспензии, приготовленной добавлением $SrCl_2$ к раствору силиката натрия, заранее полученного из данного гидросиликагеля и NaOH, соблюдая мольное соотношение S:Na:Sr = 1:8:4 [1]. Добавлением в исходную смесь незначительного количества $EuCl_3$ (S:Na:Sr:Eu=1:8:4:0.0001) синтезируется допированный $Sr_2SiO_4:Eu^{3+}$, обладающий люминесцентными свойствами (Рис.), которые определялись на универсальном Cary Eclipse Fluorescence спектрофотометре.



Итак, вовлечение гидросиликагеля в процесс осаждения, позволяет без применения дополнительных органических соединений сократить не только длительность осаждения от 2-5 часов до 5 мин, но и уменьшить время и температуру термообработки от 1-2 часов до 15-30 мин и от 900–1200 °C до 750-800 °C соответственно.

1. N.H. Zulumyan, A.R. Isahakyan, H.A. Beglaryan, S.A. Melikyan, A.M. Terzyan. *J Therm Anal Calorim*, 2019, **137:4,**1471-1481.

Рис. Спектр излучения $Sr_2SiO_4:Eu^{3+}$, λ=412 н м

СИНТЕЗ ВИЛЛЕМИТА НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАГЕЛЯ, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ СЕРПЕНТИНИТОВ

Исаакян А.Р.[1], Терзян А.М.[1], Овсепян Т.А.[1], Авалян Р.С.[1], Зулумян Н.О.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Армения, Ереван, Армения*
Isahakyananna@yahoo.com

Благодаря таким свойствам, как высокая диэлектрическая проницаемость, химическая инертность, термостойкость, виллемит Zn_2SiO_4 применяется в качестве составляющего в композиционных материалах для изготовления конденсаторов, керамик для микроволновых устройств, антикоррозионных покрытий. Кроме этого, допированием Zn_2SiO_4 ионами марганца синтезируется неорганический фосфор

зеленого свечения Zn_2SiO_4:Mn. Среди различных способов получения виллемита (гидротермальный, твердофазный высокотемпературный синтез (1200-1400 °C) посредством взаимодействия стехиометрических смесей исходных оксидов и карбонатов) золь-гель метод обладает рядом преимуществ. Он менее энергоемкий, обеспечивает получение нано-размерных частиц и их равномерное распределение по размерам. Почти во всех золь-гель процессах в качестве прекурсора SiO_2 предлагается тетраэтоксисилан (ТЭОС) $(C_2H_5O)_4Si$. Однако его применение, с одной стороны, связано с вовлечением дополнительных реагентов и длительных стадий, обусловленных тенденцией ТЭОС к поликонденсации, а с другой, не позволяет значительно понизить температуры (1000-1200 °C) продолжительного отжига для получения конечного продукта [1, 2].

Исследования показали, что использование в качестве источника SiO_2 гидросиликагеля (SiO_2 до 7%), выделенного выщелачиванием из серпентинитов [3], позволяет значительно упростить процедуры синтеза и понизить температуру образования Zn_2SiO_4 до 800 °C.

На основе результатов РФА установлено, что пятнадцати-минутное перемешивание при атмосферном давлении кипящей водной суспензии, приготовленной из гидросиликагеля, NaOH и $ZnCl_2$ в мольном соотношении 2:1:4, образуется осадок, термическая обработка которого при 800 °C сопровождается образованием монокристаллической фазы наноразмерного виллемита (Рис.).

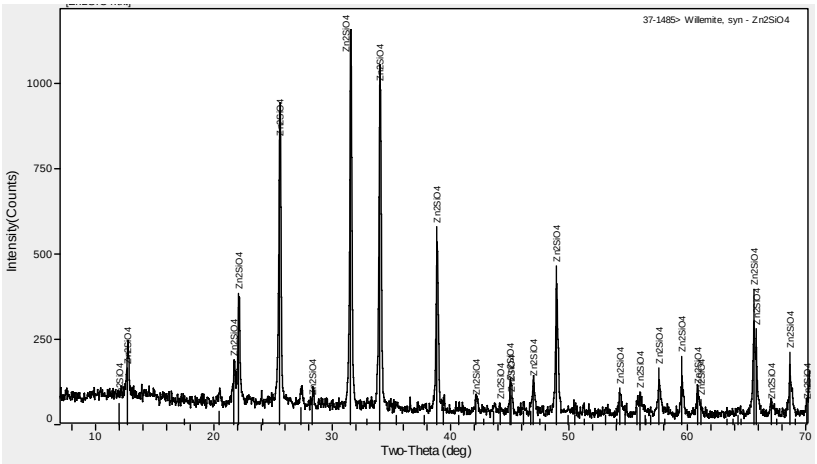


Рис. Дифрактограмма синтезируемого из гидросиликагеля Zn_2SiO_4

1. B.B. Chandra, B.V. Rao, M. Ravi, S. Babu. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1127, 6-14.
2. P.S. Mbule, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini. *Journal of Luminescence*, 2017, 192, 853-859.
3. Н.О. Зулумян, А.Р. Исаакян, З.Г. Оганесян. *ЖПХ*, 2007, 6, 1045-1047.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ МОНОКАРБОКСИЛАТОВ ЖЕЛЕЗА (III) - ПРЕКУРСОРОВ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Семенов С.А.[1], Глаголева Е.В.[1], Сапрыкин Р.В.[1], Джардималиева Г.И.[2]
[1]*МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия*
[2]*Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., Черноголовка, Россия*
srg.semenov@gmail.com

Карбоксилаты металлов находят широкое применение, как в повседневной жизни человека, так и в различных отраслях промышленности. Интерес к исследованию термического разложения карбоксилатов металлов связан с широкой областью применения продуктов термолиза в качестве катализаторов реакций основного органического синтеза, керамических материалов, неорганических пигментов, показана биологическая активность наноматериалов. Значительный интерес к наночастицам d-элементов обусловлен особенностями их магнитных свойств, а также возможностью создания магнитных носителей с высокой плотностью записи информации на их основе.

Целью настоящей работы был синтез карбоксилатов железа (III) муравьиной, уксусной, масляной, валериановой, капроновой, энантовой и каприловой кислот, исследование их термических свойств, получение в результате термолиза железосодержащих нанокомпозитов и исследование их характеристик. Формиат и ацетат получали в результате реакции гидроксида железа с карбоновой кислотой. Синтез остальных карбоксилатов железа проводили посредством реакции раствора натриевой соли карбоновой кислоты с раствором сульфата железа. Результаты элементного анализа, ИК-спектроскопии и ДСК показали, что полученные соединения имеют следующий состав: формиат, энантат и каприлат железа

(III) – $FeA_3 \cdot H_2O$; ацетат и капроат железа $FeA_2(OH) \cdot nH_2O$, где n=4 в случае ацетата, n=0 в случае капроата; бутират и валерат железа $FeA(OH)_2 \cdot mH_2O$, где m=1 в случае бутирата, m=0.5 в случае валерата, где А – кислотный остаток карбоновой кислоты.

В ИК-спектрах карбоксилатов железа имеются широкие полосы поглощения в области 1517-1598 $см^{-1}$ и 1319-1446 $см^{-1}$, обусловленные асимметричными ($\nu_{as}(COO^-)$) и симметричными ($\nu_s(COO^-)$) валентными колебаниями бидентатного карбоксилат-иона.

Синтез нанокомпозитов железа проводили в изотермических условиях при температуре 320±1 ^{0}C в течение 9 часов в атмосфере азота. Скорость пропускания газа составляла 101-109 мл/мин.

Полученные продукты охарактеризованы методами РФА, ИК, энергодисперсионного и элементного анализов, мёссбауэровской спектроскопией. Микроструктура продуктов термолиза исследована методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результаты РФА и мёссбауэровской спектроскопии показывают, что композиты содержат маггемит и гематит. Композит, полученный термолизом каприлата железа, содержит также 3.9 % сидерита.

Для автоматической обработки электронных фотографий использовали программу LabVIEW 8.5.1. Определены распределение по размерам и средний диаметр наночастиц. Проведены магнитные исследования полученных нанокомпозитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00237).

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА, ПО ОТНОШЕНИЮ К ЦИАНИДНЫМ КОМПЛЕКСНЫМ ИОНАМ Fe

Копкова Е.К., Майоров Д.В., Кондратенко Т.В.
ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, Россия
d.maiorov@ksc.ru

Техногенное загрязнение цианид-ионами окружающей среды обусловлено широким их использованием в ряде технологий: при обогащении руд цветных и благородных металлов, в гальванических производствах, в ходе обезвреживания $(CN)^{-1}$-содержащих жидких отходов и других [1-3] . Цианид-ионы отличаются высокой токсичностью и, относятся к II классу опасности (ПДК в воде составляет менее 0.035 мг/л [4]). Наиболее эффективным методом очистки водных растворов от этих ионов является сорбционный [5], поэтому поиск новых эффективных материалов, обладающих высокими сорбционными свойствами по отношению к ним, является актуальным. Одним из перспективных материалов для этих целей являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ) со структурой гидроталькита [6].

В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработан гетерогенный способ получения магний-алюминиевого СДГ ($Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$), основанный на взаимодействии кристаллогидратов $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и карбоната аммония ($(NH_4)_2CO_3$) [7].

В лабораторных условиях исследованы сорбционные свойства полученного образца по отношению к комплексным цианидным комплексным ионам Fe (II, III). Проведена обработка экспериментальных данных по уравнениям сорбции Фрейндлиха и Ленгмюра. Установлено, что процесс сорбции $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ионов адекватно описывается уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (коэффициенты детерминации R^2 линейных форм уравнений равны 0.989 и 0.990 для $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ионов соответственно и протекает в смешанно диффузионном режиме (в процесс сорбции вовлекается не только внешняя поверхность материала, но внутренняя поверхность зерен). Рассчитаны емкости сорбционного монослоя синтезированного образца Mg-Al СДГ по отношению к $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ионам и константы сорбционного равновесия, которые составили: 0.7217 ммоль/г и 0.6349 л/моль соответственно для $[Fe(CN)_6]^{4-}$; 0.6354 ммоль/г и 0.5986 л/моль для $[Fe(CN)_6]^{3-}$. На основании полученных данных проведена оценка различных вариантов сорбционной очистки сточных вод гальванических производств от $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ионов до нормируемых значений ПДК.

1. Б.В. Комогорцев, А.А. Вареничев. ГИАБ, 2016, **2**, 204-218.
2. URL:http://kvantmineral.com/stati/reagentnaya-ochistka-ciansoderzhashhix-stochnyx-vod-obezvrezhivanie-cianidov.html. Дата обращения 19.03.2021 г.
3. Б.Р. Ракишев. *Горный журнал*, 2013, **7**, 65-70.
4. ГН 3.1.5.689-98 (с изменениями на 13.06.2017). М.: Минздрав России, 1998.
5. Г.А. Аветисян. *Химический журнал Армении*, 2016, **3**, 81-85.
6. K. Yang, L. Yan, Y. Yang, S. Yu, R. Shan, H. Yu, B. Zhu, B. Du. *Separation and Purification Technology*, 2014, **124**, 36-42.
7. Пат. РФ 2678007 (2019). Способ получения слоистого гидроксида магния и алюминия.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ Mg-Al ДЛЯ ОЧИСТКИ КОММУНАЛЬНЫХ СТОКОВ ОТ ФОСФАТ-ИОНОВ

Копкова Е.К.[1], Горбачева Т.Т.[2], Фокина Н.В.[2], Майоров Д.В.[1]
[1]*ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, Россия*
[2]*ИППЭС КНЦ РАН, Апатиты, Россия*
d.maiorov@ksc.ru

В последнее время особое внимание уделяется проблеме извлечения фосфора из сточных вод, обусловленное двумя основными причинами – эвтрофикацией водоемов, являющихся источниками питьевого водоснабжения, и истощением мировых запасов фосфора, признающихся не возобновляемыми, а также тем, что превышение концентрации наиболее лабильной формы фосфора – фосфатной – более 100 мкг/л является фактором риска нарушения экологического равновесия в поверхностных водах [1]. Для снижения фосфора в стоках до минимальных нормативных значений (а в некоторых странах это 10 мкгР/л) одним из наиболее эффективным методом является адсорбционный, в том числе с использованием слоистых двойных гидроксидов (СДГ) [2]. СДГ относятся к аналогам природных соединений гидроталькитной природы, поэтому их применение в процессах водоочистки соответствует принципам современного направления «зеленая химия», детально рассмотренных в работе [3].

В качестве объекта исследований был использован образец магний-алюминиевого СДГ ($Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3{\cdot}3H_2O$), полученный гетерогенным взаимодействием кристаллогидратов $AlCl_3{\cdot}6H_2O$, $MgCl_2{\cdot}6H_2O$ и карбоната аммония ($(NH_4)_2CO_3$) [4].

Полученный образец Mg-Al СДГ испытан в лабораторных условиях для сорбции фосфат-ионов из модельных растворов и иловой смеси канализационных очистных сооружений регионального предприятия ВКХ (КОС-3 г. Апатиты). В результате проведенных работ установлено, что процесс сорбции PO_4^{3-}-иона на Mg-Al СДГ наиболее точно описывает кинетическая модель псевдо-первого порядка и протекает в смешаннодиффузионном режиме – в процесс сорбции вовлекается не только внешняя поверхность материала, но и внутренняя поверхность зерен. Сорбционная емкость синтезированного Mg-Al СДГ достигает 49 мгР/г, что соответствует среднему уровню извлечения фосфора из сточных вод, достигнутому в мировой практике для синтезированных аналогов [2, 5, 6] и позволяет использовать его для извлечения фосфора из коммунальных стоков и последующего получения мелиоранта, обладающего пролонгированным удобрительным эффектом.

1. P.S. Kumar, L. Korving, M.C. van Loosdrecht, G.-J. Witkamp. *Water Research*, 2019, **X 4**: 100029.
2. K. Kuzawa, Y.J. Jung, Y. Kiso, T. Yamada, M. Nagai, T.G. Lee. *Chemosphere*, 2006, **62(1)**, 45–52.
3. P.T. Anastas, J.B.Zimmerman. Innovations in Green Chemistry and Green Engineering: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. Springer: New York, 2013, 336 p.
4. Пат. РФ 2678007 (2019). Способ получения слоистого гидроксида магния и алюминия.
5. J. Das, B.S. Patra, N. Baliarsingh, K.M. Parida. *Applied Clay Scence*, 2006, **32**, 252–260.
6. K. Dox, M. Everaert, R. Merckx, E. Smolders. *Science of the Total Environment*, 2019, **682**, 437–446.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИАМИДА-6 В КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Баранников М.В., Кривенко К.А., Кукушкина Е.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: newmichael2014@gmail.com

Полиамид-6 – аморфно-кристаллический полимер. Его структура изменяется в процессе подготовки гранулята полиамида-6 к переработке. Степень кристалличности полимера увеличивается за счет «отжига», а в процессе переработки происходит разрушение его кристаллической структуры. Подтверждением изменений степени кристалличности полимера в ходе данных процессов является изменение энтальпии его плавления.

Таблица.

Температуры (Тпл) и энтальпии (ΔН) плавления гранулята полиамида-6 до и после проведения процессов переработки

образец	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пол}$, Дж/г
1	224,3	60,95
2	227,9	66,72
3	225,7	55,47

В приведенных данных:
образец 1 – образец высоковязкого гранулята ПА-6;
образец 2 – образец после проведения процесса подготовки гранулята ПА-6 к переработке;
образец 3 – образец высоковязкого гранулята ПА-6 после проведения процесса его переработки
Таким образом, в работе определены и доказаны изменения кристаллической структуры полимера в ходе проведения процесса переработки ПА-6.
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370008

ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОУГЛЕРОДА ЗА СЧЕТ МОДИФИЦИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

Пономарева Д.В., Тимощук Е.И., Зейналова С.З.
АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита», Москва, Россия
DVPonomareva@rosatom.ru

Углеродные пористые материалы являются альтернативой биологическим и синтетическим скаффолдам для использования в качестве остеопластических материалов и тканево-инженерных конструкций (ТИК) в зависимости от их вариантов исполнения благодаря своей биоактивности и уникальной структуре, напоминающей структуру трабекулерной кости. Кроме того, данные материалы, способствуют адгезии на своей поверхности мезенхимальных остеогенных клеток, их пролиферации и дифференцировке, с последующей интеграцией костного матрикса в пористую структуру.
Несмотря на указанные преимущества, прочность на сжатие коммерчески реализуемых углеродных пористых материалов на основе стеклоуглерода (RVC Duocel®– 0,10-0,52 МПа) существенно ниже прочности трабекулярной кости, в связи с чем требуется проведение модификации с целью повышения физико-механических характеристик. Один из вариантов реализации модификации – нанесение углеродного, керамического или металлического покрытия.
В АО «НИИграфит» был проведен комплекс работ по получению упрочненных пористых материалов на основе стеклоуглерода, который включал нанесение покрытий на основе пироуглерода и тантала методом CVD при 1000 °С из метана и пентахлорида тантала, соответственно, в результате которого удалось повысить прочность на сжатие более чем в 5 раз – с 0,6 МПа для карбонизованного углеродного пористого материала до 3,5-4,0 МПа для материалов с покрытием, сохраняя при этом открытую пористость до 92 %. На микрофотографиях СЭМ (рис. 1) видно равномерное покрытие танталом (рис. 1 б) толщиной около 5 мкм и пироуглеродом (рис. 1 в), имеющим глобулярный механизм роста.
Таким образом, установлена возможность значительного повышения физико-механических характеристик углеродных пористых материалов за счет осуществления процессов нанесения упрочняющих покрытий, состоящих из тантала или пироуглерода.

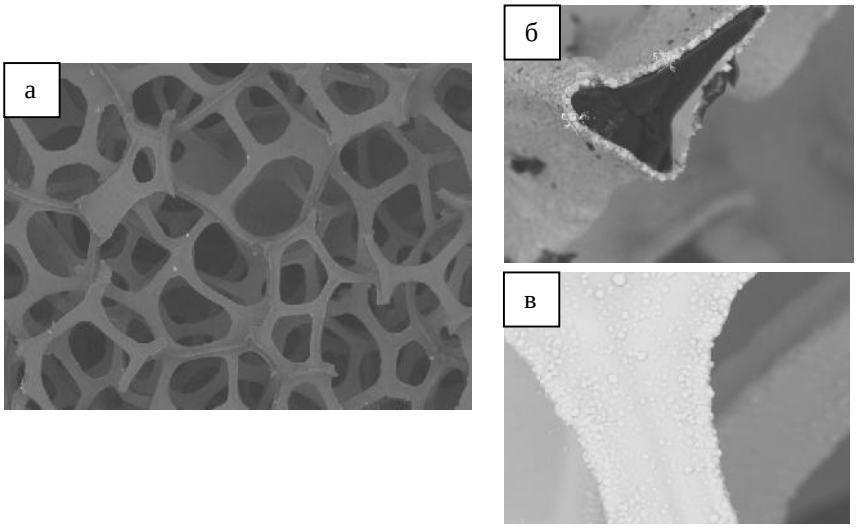


Рис. 1 Микрофотографии углеродного пористого материала:
а) карбонизованного,
б) с покрытием на основе тантала;
в) с покрытием на основе пироуглерода

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ

Голуб Н.А., Плетнева М.В., Белова Л.О., Кирилин А.Д.
МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия
golub-n.a@mail.ru

Ранее азотсодержащие кремнийорганические продукты - производные аминоспиртов удавалось синтезировать лишь постадийно, а именно: взаимодействием исходного аминоспирта с силилирующим реагентом, выделением О-триметилсилилпроизводного и последующим введением силильной группы по атому азота.

Однако в случае 2-(2-аминоэтокси)этанола этот метод оказался не приемлемым.

Установлено, что силилирование 2-(2-аминоэтокси)этанола (I) гексаметилдисилазаном по гидроксильной группе проходит достаточно легко, в результате чего был получен ранее неизвестный 2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}этиламин (II).

$$\underset{\text{I}}{HOCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2} + HN(SiMe_3)_2 \xrightarrow{\text{кат.}} \underset{\text{II, 84\%}}{Me_3SiOCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2}$$

Однако попытки введения триметилсилильной группы по атому азота с помощью доступных силилирующих агентов не увенчались успехом.

$$\underset{\text{II}}{Me_3SiOCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2} + HN(SiMe_3)_2 \xrightarrow{\text{кат.}} \not\rightarrow \underset{\text{III}}{Me_3SiOCH_2CH_2OCH_2CH_2NHSiMe_3}$$

$$\underset{\text{II}}{Me_3SiOCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2} \xrightarrow{Me_3SiCl/\ Et_3N} \not\rightarrow \underset{\text{III}}{Me_3SiOCH_2CH_2OCH_2CH_2NHSiMe_3}$$

И лишь применение в качестве силилирующего реагента смеси: гексаметилдисилазан/триметилхлорсилан позволило получить N-(триметилсилил)-N-(2-{2-[(триметилсилил)окси]- этокси}этил)амин (III).

$$\underset{\text{II}}{Me_3SiOCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2} + HN(SiMe_3)_2 + Me_3SiCl \longrightarrow \underset{\text{III, 81\%}}{Me_3SiOCH_2CH_2OCH_2CH_2NHSiMe_3}$$

Таким образом был разработан двухстадийный технологически приемлемый метод синтеза ранее неизвестного N-(триметилсилил)-N-(2-{2-[(триметилсилил)окси]- этокси}этил)амин.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Y_2O_3-Al_2O_3 ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ДВОЙНЫХ АММОНИЙСОДЕРЖАЩИХ КАРБОНАТНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Яковлев К.А., Матвеев В.А., Майоров Д.В.
ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, Россия
k.iakovlev@ksc.ru

Иттрий-алюминиевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$) (YAG) является широко востребованным материалом в промышленности для производства оптики, лазерной техники, получения люминофоров и др. [1]. Известно, что на активность оксидных порошков к спеканию существенное влияние оказывает структура исходных соединений. Согласно данным работы [2] одним из наиболее перспективных прекурсоров YAG считается смесь гидроксокарбоната алюминия и аммония ($NH_4AlCO_3(OH)_2$) и карбоната иттрия ($Y_2(CO_3)_3{\cdot}3H_2O$), которые при термическом разложении образуют тонкокодисперсные порошки оксидов алюминия и иттрия соответственно.

Исследования, выполненные ранее в Институте химии КНЦ РАН, показали возможность синтеза гидроксокарбоната алюминия и аммония $NH_4AlCO_3(OH)_2$ и двойного карбоната иттрия и аммония ($NH_4Y(CO_3)_2{\cdot}H_2O$) при взаимодействии раствора карбоната аммония ($(NH_4)_2CO_3$) с гидратированными оксидами алюминия ($Al_2O_3{\cdot}nH_2O$) и иттрия ($Y_2O_3{\cdot}nH_2O$) [3, 4].

В результате проведенных исследований установлено, что прокаливание при 1000°С порошкового компакта оксидов Al и Y, полученных предварительной термообработкой смеси исходных $NH_4AlCO_3(OH)_2$ и $NH_4Y(CO_3)_2{\cdot}H_2O$ (смесь 1) или их гидратированных оксидов (смесь 2) при 900°С, приводит к образованию $Y_3Al_5O_{12}$ с незначительным содержанием примеси моноклинного $Y_4Al_2O_9$. Однако, последующее повышение температуры термообработки до 1400°С приводит в случае использования смеси 1 к образованию монофазного YAG, в то время как использование в качестве

исходного прекурсора смеси 2 приводит к трансформации $Y_4Al_2O_9$ в алюминат иттрия ($YAlO_3$), который сохраняется даже после повышения температуры прокаливания до 1600°С.
Выявленные проведенными исследованиями различия в процессе фазообразования в указанных образцах (смесях) могут быть следствием значительной разницей в размерах кристаллитов и агломератов частиц, которые по данным сканирующей электронной микроскопии выполненной на приборе SEM LEO-420, для порошков смесей 1 и 2, обработанных при 900°С, составляют 10÷12 и 20÷40 мкм соответственно.

1. С.Г. Гаранин, А.В. Дмитрюк, А.А. Жилин и др. *Оптический журнал*, 2010, **9**, С. 52-68.
2. Г.Б. Тельнова, Т.Ю. Коломиец, А.И. Ситников, К.А. Солнцев *Неорганические материалы*. 2015, **2**, С. 184-192.
3. В.А. Матвеев, Д.В. Майоров. *ЖНХ*, 2019, **4**, С. 357-364.
4. В.А. Матвеев, К.А. Яковлев, В.Я. Кузнецов, О.А. Залкинд *Неорганические материалы*. 2020, **12**, С. 1328-1335, doi: 10.31857/S0002337X20110081

СТРУКТУРНО-ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ГЕТЕРОФАЗНОЙ АММОНИЗАЦИЕЙ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

Яковлев К.А., Майоров Д.В.
ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, Россия
k.iakovlev@ksc.ru

Оксид алюминия (Al_2O_3) находит широкое применение во многих отраслях промышленности: для изготовления различных видов катализаторов и носителей катализаторов, адсорбентов и осушителей, наполнителей для резинотехнических и пластмассовых изделий и др. [1, 2]. В каталитических процессах большую роль играет пористая структура катализаторов и их носителей, поэтому исследования, направленные на повышение их структурно-поверхностных характеристик, таких как удельные поверхность ($S_{уд.}$) и объем пор ($V_{пор.}$), являются актуальными.
Из литературных источников известно, что свойства различных модификаций Al_2O_3 в значительной мере определяются свойствами исходных гидроксидов [3], поэтому при разработке методов получения оксидов алюминия с заданными структурно-поверхностыми свойствами большое значение уделяется и получению исходных гидроксидов (гидратированных оксидов (ГОА)) алюминия ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$), в частности, на стадии их сушки, в процессе которой существенное влияние на эти свойства оказывает поверхностное натяжение находящейся внутри пор жидкости [4].
Получение ГОА осуществляли обработкой кристаллических алюмоаммониевых квасцов газообразным аммиаком по методике, описанной в [5]:
$(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O + 6NH_3 \rightarrow Al_2O_3 \cdot nH_2O + 4(NH_4)_2SO_4 + (21-n)H_2O$.
По завершении процесса полученный ГОА промывался водой, после чего делился на две части. Одна часть в неизменном виде сушилась при 105°С до постоянной массы (образец 1). Другая часть подвергалась 3-х кратной репульпации в ацетоне для замещения воды, находящейся в порах ГОА, на ацетон, после чего также сушилась при 105°С (образец 2). Структурно-поверхностные характеристики образцов определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и BJH (таблица).

Таблица – Удельные поверхность и объем пор образцов ГОА

Показатель	№ образца	
	1	2
1. Удельная поверхность по методу БЭТ, $м^2/г$	124.5	462.9
5. Удельный объем пор (1.7 нм ≤d≤ 300 нм) по методу BJH, $см^3/г$	0.181	0.869
8. Средний. диаметр пор по методу BJH (десорбция), нм	3.91	5.66

Полученные данные свидетельствуют, что замена воды, поверхностное натяжение которой (п.н.) при температуре сушки составляет 57.87 мН/м, на ацетон (п.н. – 13.19 мН/м) позволяет практически в ~4 раза повысить как $S_{уд.}$, так и $V_{пор.}$.

1. А.С. Иванова. *Промышленный катализ в лекциях*, 2009, **8**, 7-61.
2. Н.Н. Гаврилова, Т.И. Круглая, М.А. Мячина и др. *Стекло и керамика*, 2018, **1**, 29-35.
3. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО “Принта”, 2010. 288 с.
4. Т.Ф. Кузнецова, С.И. Еременко. *Коллоидный журнал*, 2014, **3**. 356-362.
5. В.А. Матвеев. *Химическая технология*, 2009, **8**, 449-453.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КАК РЕГУЛЯТОР НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИЙ ЖЕЛАТИН-ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Дабижа О.Н.[1,2], Михайлова Т.А.[2], Шилова О.А.[1]
[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия,*
[2]*Забайкальский государственный университет, Чита, Россия*
dabiga75@mail.ru

Применение механической обработки – одного из технологических приемов модификации свойств полимеров и материалов на их основе, является актуальным для протекания структурных превращений. Механическая обработка полимерной смеси в вибрационном истирателе позволяет ожидать не только увеличения площади поверхности и накопления дефектов в структуре, но и сшивания полимеров.
Композиции желатин-поливиниловый спирт с различным соотношением исходных компонентов: 1:1 (a), 1:2 (b) и 2:1 (c) получали смешением пищевого желатина ($\overline{M_{¦}}$ = 15·10^3, ГОСТ 11293-89, Россия) и поливинилового спирта ($\overline{M_{¦}}$ = 44·10^4, лот 1799, Китай) и механической обработкой в вибрационном истирателе ИВЧ-3 в течение 1; 3 и 5 минут (доза подведенной механической энергии 0,72; 2,16 и 3,60 кДж/г; отношение массы стальных размольных тел к массе полимерной смеси – 32 : 1). Надмолекулярную структуру полимерных композиций с концентрацией 5 г/100 см^3 в водных растворах исследовали методом спектра мутности с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2 в кюветах толщиной 1 см. Оптическая плотность при 440 нм (D_{440}), величина достоверности аппроксимации (R^2), параметр α и среднемассовый радиус надмолекулярных образований ($\overline{r_\mu}$)в водных растворах желатин-поливиниловый спирт приведены в таблице.

Экспериментальные данные композиций желатин-поливиниловый спирт

Образцы	D_{440}	R^2	α	$\overline{r_\mu}$, нм	Образцы	D_{440}	R^2	α	$\overline{r_\mu}$, нм
b	0,09	0,9740	1,2	64	b3	0,28	0,9871	28,2	1497
a	0,09	0,9556	1,2	64	a3	0,36	0,9150	14,0	743
c	0,13	1,0000	1,0	53	c3	0,38	0,9995	6,0	318
b1	0,17	0,9854	27,2	1444	b5	0,71	0,9477	20,6	1093
a1	0,16	0,9974	26,4	1401	a5	0,80	0,9784	17,4	924
c1	0,19	0,9877	3,2	170	c5	0,70	0,9385	10,6	563

Выявлено, что среднемассовый радиус надмолекулярных образований в водных растворах композиций желатин – поливиниловый спирт можно уменьшать, повышая содержание желатина до 67 % (образцы c) и увеличивать, повышая длительность механической обработки в вибрационном истирателе (образцы b3, a1, c5). Полученные композиции образуют эластичные прозрачные пленки и представляют научный и прикладной интерес как перспективные полимерные пролонгаторы в медицине, а также в других отраслях промышленности (кинофотоматериалы, реставрация).

BOUNDARIES OF HOMOGENEITY OF Cu-S MELTS CRYSTALLIZING ON NANOPARTICLES $Cu_{2-x}S$ and CuS

Mustafajeva A.N.[1], Ahmedova N.Ya.[2], Gulujeva S.A.[3]
[1]*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, NAS of Azerbaijan*
[2]*Azerbaijan Technical University*
[3]*Azerbaijan State Pedagogical University*
demirtitan2015@gmail.com

The phase diagram of the system Cu-S is used to determine the synthesis conditions $Cu_{2-x}S$ and CuS by crystallization of liquid alloys [1]. In this system, there are wide areas of immiscibility for liquid alloys. The fluid has a miscibility gap two: between L_1 and L_2 liquids at temperatures above 1105 C in formulations rich in copper, and between the liquids L_2 and L_3 at a temperature above 813 C for compositions with a higher content of S (Figure). However, in the literature there are no reliable data on the immiscibility limit of liquid alloys in the Cu-S system. In this work, this problem is solved by thermodynamic calculations using some experimental data

available in the literature. The calculation technique described in [2] was used. For the critical parameters of the regions of non-displacement of liquid alloys of the Cu-S system, we obtained: from the sulfur side: t^{kr} = 1610C (at P^{kr} = 510 atm), x_S = 0.7 and from the copper side: t^{kr} = 1810C, x_{Cu} = 0.85(Fig. 1).

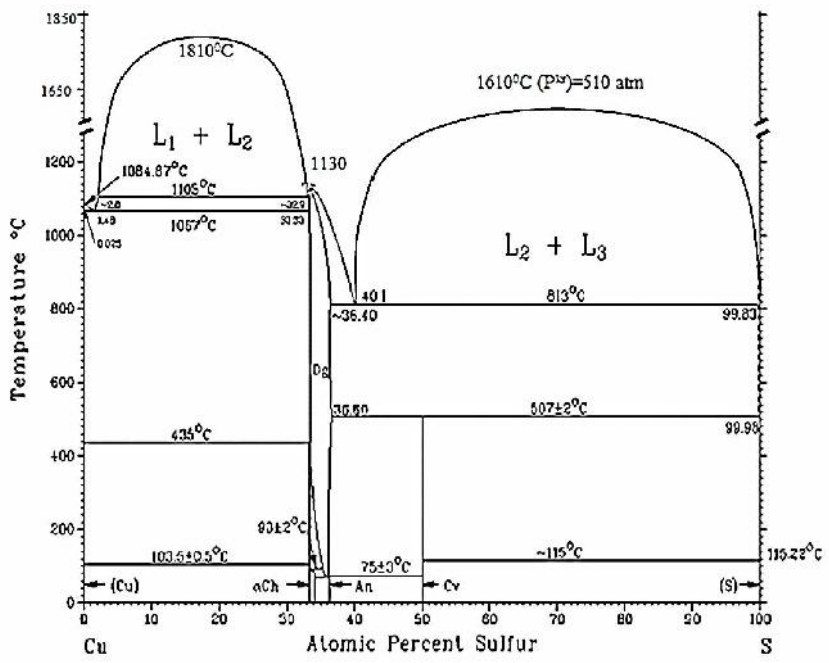


Fig. 1. Phase diagram of the Cu-S system [1]. The boundaries of the separation of liquids are determined in this work.

The compositions and rates of cooling of homogeneous liquid copper–sulfur alloys are selected to produce nanoparticles of $Cu_{2-x}S$ and CuS sulfides.

1. http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Cu-S.php
2. G.R.Gurbanov G.R.,Adygezalova M.B., Mamedov A.N., Gulieva S.A. Moscow Univ. Chem. Bull. 2019,74, 134-137

SURFACTANT MODIFIED ARMENIAN ZEOLITES AS EFFECTIVE SORBENTS FOR REMOVAL OF METAL-IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Harutyunyan L.R.[1], Tangamyan L.S.[1], Harutyunyan R.S.[2]
[1]*Armenian National Agrarian University, Yerevan, Armenia*
[2]*Yerevan State University, Yerevan, Armenia*
l.harutyunyan@anau.am

One of the actual problems of modern world is the pollution of environment by metal-ions due to the increasing of industrial activities. The mining industry is widely developed in the Republic of Armenia, the largest deposits of Cu and Mo are exploited the accompanying metals of which are Fe, Zn, Mn, Pb, Au and so on [1]. Due to the mining processing, a huge quantity of metals is emitted in environment. Armenia is rich by zeolites, which are characterized as clinoptilolite [2]. The effectiveness of raw zeolites as metal-ions sorbents is not very high, but their modified samples show high sorption ability to metal-ions. The anionic surfactant sodium dodecylsulfate (SDS) modified zeolites have been suggested as effective sorbents for removal of metal-ions from aqueous medium. It is found that due to the modification of raw zeolite by SDS specific surface area increases about 4 times, microporosity increases about 5 times and values of mesoporous and microporous volumes increase about 4 times. The modification of zeolite by SDS occurs mainly by layer formation on external surface and the modified surface has negatively-charged exchange sites which increase sorption ability of cations. The adsorption of SDS on zeolite may be predominated by the hydrophobic interaction between the SDS and zeolite surface.

The sorption of Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} metal-ions on SDS modified zeolite has been studied both for single-component solution and multicomponent solution. The Langmuir maximum sorption capacity of metal ions (Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}) in single-component solution was 141.12 mmol/kg, 244.13 mmol/kg, 133.85 mmol/kg and 76.78 mmol/kg, respectively. The analogue behavior is obtained by Freundlich and Dubinin-Kaganer-Radushkevich model.

The optimal conditions for competitive sorption of Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} metal-ions on SMZ are $[Me^{2+}]$=120 mg/l, sorbent amount- 0.1 g, contact time- 45 min, pH≈5.2. The sorption effectiveness in case of competitive sorption of metal-ions decreases in order $Co^{2+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}>Mn^{2+}$. The effectiveness of sorption at optimal sorption conditions is 82.8 % Co^{2+}; 76.1 % Cu^{2+}; 29.4 % Zn^{2+}; 25.8 % Mn^{2+}, respectively.

1. World Bank 2016. Armenia: strategic mineral sector sustainability assessment. Washington, D.C.: World Bank Group, 2016.
2. I.Kh. Petrosov, R.T. Jrbashyan, A.M. Mnatsakanyan. Main zeolite deposits of Armenia. Yerevan: Armenian Academy Edition, 1999, 190 p.

MODELİNG OF CRYSTALLIZATION SURFACES OF BiSI, BiTeI AND Bi_2Te_2S COMPOUNDS IN THE BiI_3-Bi_2S_3-Bi_2Te_3 SYSTEM

Ahmadov E.J.[1], Mamedov A.N.[1,2], Babanly M.B.[1]
[1]*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, NAS of Azerbaijan*
[2]*Azerbaijan Technical University*
asif1947a@gmail.com

Chalcohalides of arsenic subgroup elements, in particular, bismuth chalcoiodides have been the focus of attention of researchers as valuable ferroelectric, thermoelectric, photovoltaic, magnetic, and optical materials [1]. In [2] phase equilibria in the quasi-ternary system Bi_2S_3–Bi_2Te_3–BiI_3 were studied by differential thermal analysis, X-ray powder diffraction analysis, and scanning electron microscopy. In this work, analytical 3D modeling of crystallization surfaces of BiSI, BiTeI and Bi_2Te_2S was carried out. The following dependencies were obtained for 3D modeling of the liquidus surfaces of the BiSI, BiTeI and Bi_2Te_2S phases, respectively (equations are presented in computer variation):

T,K=(634+800*(1-y)-860*(1-y)^2)*x^0.2: x=0.4-1; y=0.6-0.945

(14+5095*y-11667*y^2+11783*y^3-4545*y^4)*(1-x)^0.2;
x=0-0.3; y=0.4-1

(809+973*x-4653*x^2+13416*x^3-16304*x^4)*(1-y)^0.25
x=0.06-0.41; y=0-0.25

In eq. 1-3: $x= y(Bi_2S_3/[y(Bi_2S_3)+ y(Bi_2S_3)]$; $y=y(BI_3)$;
y_i=mole fractions BiI_3,Bi_2S_3,Bi_2Te_3.

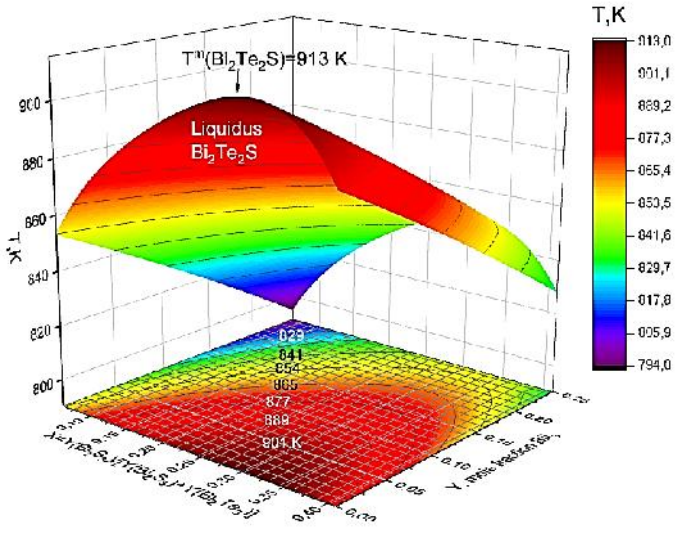


Fig. 3D model of crystallization surface Bi_2Te_2S, visualized by the equation (809+973*x-4653*x^2+13416*x^3-16304*x^4)*(1-y)^0.25.

The figure approximates the experimental data with sufficient accuracy.

1. W.Khan, S.Hussain, J.Minar and S.Azam. *J.Elec.Materials*, 2017, **47**, 1131-1139.
2. E.Dzh. Akhmedov, Z.S.Aliev, M.B Babanly et al.. *Russ. J. Inorg. Chem*. 2021, **66**. 538–549

ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕНСИФИКАТОРОВ ТЕПЛООБМЕНА В КОЖУХОТРУБЧАТОМ ТЕПЛООБМЕННИКЕ УСТАНОВКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Гужель Ю.А., Родина Т.А.
Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия
t-rodina@yandex.ru

Большинство основных процессов химической технологии связаны с необходимостью подвода или отвода теплоты, в связи с чем доля теплообменного оборудования на предприятиях химической промышленности составляет до 20 %, в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности – до 40–50 % [1]. К наиболее распространенным аппаратам относятся кожухотрубчатые теплообменники, которые характеризуются надежностью конструкции и большим набором вариантов исполнения для различных условий эксплуатации. Недостатком таких аппаратов является возникающий у стенки ламинарный пограничный слой, имеющий большое термическое сопротивление среды. Это приводит к снижению коэффициента теплоотдачи и эффективности работы теплообменного аппарата.

Одним из самых простых способов увеличения эффективности теплообмена кожухотрубчатого аппарата, без конструктивного изменения теплообменника, является внедрение интенсификаторов течения трубного потока за счет возникновения и развития вторичной циркуляции в потоке. Предлагается внедрение турбулизаторов потока, выполненных в виде спиральных лент. Результаты технологического расчета теплообменного аппарата, находящегося на блоке дегазации, установки по производству полимера по технологии Spheripol компании LyondellBasell, представлены в таблице.

Таблица. Сравнительная характеристика теплообменника до и после модернизации

Кожухотрубчатый теплообменник без интенсификаторов		Кожухотрубчатый теплообменник с интенсификаторами	
Параметр	Значение	Параметр	Значение
Тепловой поток	501,5 кВт	Тепловой поток	501,5 кВт
Объемный расход воды	0,02 $м^3/с$	Объемный расход воды	0,02 $м^3/с$
Скорость теплоносителя в трубах	0,53 м/с	Скорость теплоносителя в трубах	1,2 м/с
Значение критерия Рейнольдса	11085	Значение критерия Рейнольдса	25214
Коэффициент теплоотдачи	261 $Вт/м^2 \cdot К$	Коэффициент теплоотдачи	577 $Вт/м^2 \cdot К$
Коэффициент теплопередачи	238 $Вт/м^2 \cdot К$	Коэффициент теплопередачи	476 $Вт/м^2 \cdot К$
Поверхность теплообмена	87,8 $м^2$	Поверхность теплообмена	87,8 $м^2$

Таким образом, внедрение интенсификаторов потока в виде спиральных лент в трубное пространство теплообменника позволяет увеличить скорость потока в 2 раза, увеличивая коэффициент теплоотдачи, при неизменных габаритных размерах аппарата.

1. В.Е. Агабеков, В.К. Косяков. Нефть и газ: технологии и продукты переработки. Ростов-на-Дону: Феникс, 2014. 458 с.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЦИРКУЛЯЦИИ СУСПЕНЗИИ В ПЕТЛЕВЫХ РЕАКТОРАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Родина Т.А., Гужель Ю.А.
Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия
t-rodina@yandex.ru

Одним из распространенных способов получения полиэтилена высокой плотности является жидкофазная полимеризация этилена по технологии Innovene™S компании INEOS (Великобритания), которая входит в тройку лидеров мировой нефте- и газохимической промышленности. Процесс полимеризации осуществляется в суспензионном петлевом реакторе с относительно небольшим диаметром. Концы трубы соединены друг с другом, образуя реакционный контур большой протяженности. Образование и рост частиц полимера происходит в среде изобутана при поступлении смеси этилена и сомономеров, водорода, катализаторов и сокатализаторов процесса полимеризации. На установке используется два последовательно расположенных петлевых реактора с перекачиванием суспензии из первого реактора во второй. Непрерывная циркуляция реакционной смеси и сохранение гомогенного состояния дисперсии

твердого полимера в жидкой реакционной среде обеспечивается осевыми лопастными насосами, расположенными в нижних коленах первых секций контуров реакторов.
Основными недостатками осевых лопастных насосов являются низкий напор и трудность перекачивания вязких жидкостей, а также жидкостей, содержащих взвешенные частицы что может привести к нарушению рабочих технологических параметров реактора. Образование хлопьев полиэтилена в реакторе полимеризации сопровождается повышением вязкости суспензии, уменьшением скорости ее потока и появлением застойных зон. Это может стать причиной блокировки реактора вследствие неконтролируемой полимеризации с образованием больших частиц полимера внутри трубопровода. В случае закупорки канала реактора необходимо выполнить полную аварийную остановку установки полимеризации с вытекающими технологическими, временными и финансовыми потерями.
Для обеспечения рабочих технологических параметров процесса и стабильности работы реакторов полимеризации предлагается использование импеллерных насосов, которые характеризуются простотой конструкции и обслуживания, отсутствием застойных зон в рабочей камере, способностью к перекачиванию вязких сред и сред со взвешенными частицами. Использование насоса импеллерного типа обеспечивает эффективную циркуляцию и перенос суспензии в каждом реакторе за счет создания зон турбулентного перемешивания. Импеллер также способствует продвижению суспензии через замкнутую петлю реактора со скоростью, достаточной для поддержания твердых частиц, таких как катализатор или полиолефиновый продукт, во взвешенном состоянии в текучей среде.
В результате технологического расчета применяемого осевого лопастного насоса получены следующие данные: напор, развиваемый насосом – 16,46 м, мощность, потребляемая электродвигателем – 638 кВт при КПД насоса – 70 %. Расчет предлагаемого импеллерного насоса позволил определить напор, развиваемый насосом, равный 15,92 м, мощность, потребляемую электродвигателем – 0,7 кВт при КПД насоса – 80 %. Для организации бесперебойной работы реактора полимеризации и обеспечения циркуляции во всем объеме аппарата обоснована установка дополнительных импеллерных насосов в нижних коленах вторых секций контуров реакторов.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РОССИИ

Мудрук Н.В.[1], Антонов А.А.[2], Николаев А.И. [1,3]
[1] *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, Россия*
[2] *Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики, ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, Россия*
[3] *Центр наноматериаловедения, ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, Россия*
n.mudruk@ksc.ru

По запасам титанового сырья Россия занимает второе место в мире, но по структуре запасов отличается от большинства стран высокой долей нетрадиционных видов сырья – лопарита, перовскита, сфена, титаномагнетита и лейкоксена. На Кольском полуострове в настоящее время разрабатывается Ловозерское месторождение (лопаритовый концентрат, ЛК) и проводятся работы по подтверждению запасов и началу освоения Африкандского месторождения перовскито-титаномагнетитовых руд (перовскитовый концентрат, ПК). Группа эксплуатируемых Хибинских месторождений является потенциальным источником сфенового концентрата (СК) [1]. Сложный состав титансодержащих минералов Арктической зоны России накладывает дополнительные условия на их рациональное использование. В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработаны технологические схемы комплексной переработки титансодержащих концентратов с получением широкого спектра товарной продукции [2,3]. В зависимости от используемой для разложения минеральной кислоты в результате вскрытия получают, как правило, твердый продукт и раствор, которые направляются на дальнейшую переработку.
Для изучения кинетики вскрытия концентратов в работе проводили разложение ЛК, ПК и СК соляной и азотной кислотами в идентичных условиях: фракция концентрата <63 мкм, температура процесса 105 °С, время – от начала кипения до 6 часов, атмосферное давление, $T:V_{ж}$ = 1:4. Проведена оценка степени перехода в раствор основных компонентов – титана, кальция и редкоземельных элементов. Для кинетических кривых всех процессов, кроме извлечения титана из СК азотной кислотой, получены уравнения линейных анаморфоз с коэффициентами детерминации R^2>0.8, а также рассчитаны константы скорости процессов извлечения. При вскрытии концентратов соляной кислотой наблюдается линейная зависимость степени извлечения компонентов от времени, процесс может рассматриваться как элементарная реакция нулевого порядка. При вскрытии компонентов азотной кислотой дробный порядок по извлекаемому компоненту обусловлен усложнением механизма извлечения: помимо реакции нейтрализации кислоты зерном минерала имеет место ещё и, как минимум, окислительно-

восстановительный процесс. Полученные данные необходимы для выбора условий и оценки головной операции технологии переработки нетрадиционных видов титанового сырья.

1. А.И. Николаев, Ф.Д. Ларичкин, Л.Г. Герасимова, Ю.Г. Глущенко, В.Д. Новосельцева, М.В. Маслова, О.А. Николаева. *Титан и его соединения: ресурсы, технологии, рынки, перспективы*, Изд-во КНЦ РАН, Апатиты, 2011. – 152 с.
2. А.И. Николаев, Л. Г. Герасимова, В. Г. Майоров, В. Б. Петров. *Цветные металлы*, 2002, **9**, 65-68.
3. Н.В. Зоц, А.И. Николаев. Цветные металлы, 2005, **5-6**, 124-128.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТЕНОРИТА И МАЛАХИТА В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ

Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Балицкий В.С.
Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Россия
tmb@iem.ac.ru

Методом перекристаллизации основного карбоната меди в растворах гидроокиси аммония получены синтетические аналоги малахита и тенорита. Опыты проводили в кристаллизаторах рециркуляционного типа по методу, разработанному в ИЭМ РАН [1]. В качестве шихты использовали химический реактив $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ квалификации «хч», в качестве кристаллизационного раствора – водный раствор аммиака 2.0 m NH_4OH. Температуру в зоне кристаллизации поддерживали на уровне 70 ± 10 ^oC. В результате проведенных экспериментов на дне кристаллизатора получен плотный нарост, неоднородный по составу. Результаты рентгенофазового анализа показали, что нарост представлен кристаллическими фазами малахита [$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$] и тенорита (CuO) (рис. 1а). Полученный синтетический аналог малахита имеет типичное для природного минерала строение (сферолиты, параллельно-шестоватые агрегаты). Тенорит представлен сфероподобными агрегатами, состоящими из микро- и нанокристаллов. Состав равновесного с твердыми фазами раствора рассчитан с использованием программного комплекса HCh [2]. Как видно из рисунка 1 б, растворение основного карбоната меди в растворах аммиака происходит инконгруэнтно, с образованием тенорита. Повышение температуры от 20 до 100 ^oC в процессе растворения основного карбоната меди в 2.0 m NH_4OH приводит к уменьшению массовой доли малахита и, соответственно, увеличению количества тенорита. Таким образом, теоретические расчеты показывают, что количественное соотношение фаз малахита и тенорита, находящихся в равновесии с раствором, изменяется в зависимости от температуры кристаллизации.

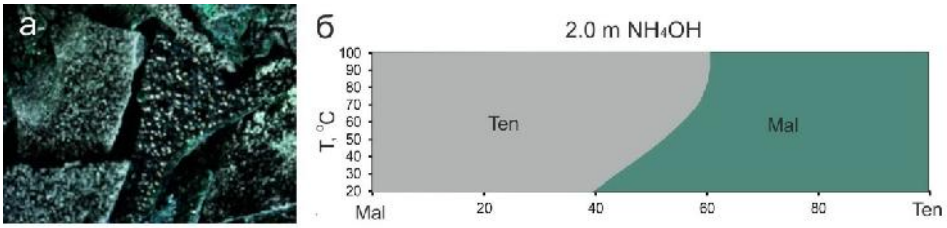


Рисунок 1. а – малахит и тенорит, полученные в процессе перекристаллизации основного карбоната меди в 2.0 m NH_4OH (x5); б – количественное соотношение фаз тенорита (Ten) и малахита (Mal), находящихся в равновесии с раствором в зависимости от температуры.

1. Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Тимохина И.В. *Синтез минералов*, 2000, **1**, Александров, ВНИИСИМС, 662.
2. Shvarov Yu.V., Bastrakov E. *HCh: a Software Package for Geochemical Equilibrium Modeling: User's Guide (AGSO RECORD 1999/y)*, 1999, Canberra: Austr. Geol. Surv. Organisation; Dept. Industry, Science and Resources, 57.

ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Целищев Ю.Г., Кисельков Д.М., Ухин К.О.
Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Пермь, Россия
tselishch@yandex.ru

Исследовано влияние текстурных характеристик и размеров частиц дисперсных компонентов на реологические свойства олигомерной композиции. В качестве дисперсных компонентов использованы диоксид кремния с наноразмерными частицами - аэросил марки А-175 и синтезируемый нами мезопористый SiO_2, и полиметилметакрилат (ПММА) с микроразмерными частицами. Основу

олигомерной матрицы составлял полидиенуретанэпоксид. Частицы диоксида кремния, аэросила и синтезированного нами, по данным микроскопии характеризуются овальной формой с размером 10 - 60 нм, а частицы ПММА сферической формой и средним размером 300 мкм.

Для определения текстурных характеристик дисперсных компонентов – площади поверхности, размеров и объёма мезо- и микропор использованы методы адсорбции - БЭТ, BJH, t-plot, Дубинина-Астахова и Дубинина-Радушкевича. Текстурные характеристики мезопористого SiO_2, синтезируемого темплатным гидротермальным (ТГС) методом, зависят от параметров его синтеза и последующей обработки. Было исследовано влияние на эти характеристики компонентного состава реакционной среды, различных методов синтеза, температурно-временных режимов синтеза и обработки образцов. По результатам исследований определено, что значительными параметрами, влияющими на текстурные характеристики, являются температура и время ТГ-синтеза образцов и их последующей обработки ($T_{ТГС}$, $t_{ТГС}$, $T_{обр.}$, $t_{обр.}$). Значения этих параметров, обеспечивающих хорошие текстурные характеристики, составили ТТГС=110 - 120 ℃, tТГС=40 - 50 ч и Тобр=600 - 700 ℃, tобр=2-3 ч. Площадь поверхности дисперсных материалов, определённая по результатам низкотемпературной адсорбции ими азота, составила ($м^2$/г): SiO_2 - 170 - 800, ПММА – 0,15; объём мезопор SiO_2 – 0,5 - 1,1 $см^3$/г; размер пор SiO_2 – 2,3 – 4,0 нм, ПММА – 50 -100 мкм. Размер и объём микропор всех образцов был небольшим.

Показатели реологических свойств олигомерной композиции с дисперсными компонентами - вязкость, предел текучести, диссипативную и упругую составляющие вязкости, и кривые течения и вязкости при нарастающих и убывающих скорости и напряжении сдвига определялись на реометре при приложении к композиции программно-изменяемых сдвиговых, колебательных и температурных воздействий.

Определено, что кривые течения олигомерной дисперсной композиций с микро- и наноразмерными частицами, различаются. Для последних характерно появление двух специфичных гистерезисных областей, образуемых кривыми течения с нарастающей и убывающей скоростью сдвига, при изменении отношения «скорость сдвига/время» 0,01-0,6 $с^{-1}$/с. Размеры областей связаны с образованием и разрушением микроструктур частиц в олигомерной матрице и зависят от температуры среды и скорости сдвига.

Получено, что приложение колебательных воздействий с изменением амплитуды и частоты к композиции с наноразмерными частицами SiO_2 сопровождается большим, чем с микроразмерными частицами ПМА, увеличением упругой составляющей реологических свойств олигомерной дисперсной композиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №20-03-00861-а.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В Mn-СОДЕРЖАЩИХ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТАХ

Волчёнкова В.А., Казенас Е.К., Андреева Н.А., Пенкина Т.Н., Родионова С.К., Смирнова В.Б., Фомина А.А., Фомина О.Н., Фадеева И.В., Фомин А.С.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия
volch.v.a@mail.ru

Использование трикальцийфосфатных (ТКФ) покрытий на имплантатах позволяет улучшить интеграцию имплантата с окружающей костной тканью. Внедрение ионов марганца (Mn^{2+}) в структуру ТКФ может придать покрытиям антибактериальную активность. При исследовании марганец-замещенных ТКФ необходимо аналитическое обеспечение. Отсутствие набора стандартных образцов состава исследуемых соединений для определения содержаний марганца ограничивает выбор метода анализа. Оптимальными методами являются атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и атомно–абсорбционная спектроскопия (ААС). Исследования проводились на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы «HORIBA JOBIN YVON» – модель «ULTIMA 2» (Франция-Япония) и на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Thermo Fisher Scientific (США), модель iCE 3000.

Используемые методы анализа требуют переведения изучаемых образцов в раствор. Найдены оптимальные схемы растворения образцов и подобран состав кислот. Установлены оптимальные аналитические параметры для АЭС-ИСП и ААС определения марганца (мощность, расход газов, высота зоны наблюдения, скорость подачи раствора). Выбрана свободная от спектральных наложений кальция аналитическая длина волны марганца 257,610 нм. ААС определение марганца проводили в окислительном воздушно-ацетиленовом пламени, где наблюдаются меньшие влияния матричного компонента кальция. Изучено влияние кальция на аналитические сигналы определяемого элемента. Картина влияния матричного элемента не одинакова для используемых методов анализа: АЭС-ИСП и

ААС. Установлено, что в 0,1%-ном растворе фосфата кальция калибровочные графики линейны в интервале концентраций от 0,01 до 4 ppm при определении марганца методом ААС и от 0,01 до 100 ppm при использовании метода АЭС с ИСП и не совпадают с графиками, полученными для растворов, не содержащих матричный компонент. Для устранения матричных помех, обусловленных изменяющейся концентрацией кальция, использовали метод интерактивного согласования матрицы. Проведено сравнение возможностей применения АЭС-ИСП и ААС, которые являются взаимодополняющими методами определения марганца, позволяющими экспрессно, без предварительного отделения матрицы и без использования стандартных образцов состава определять Mn в широком диапазоне концентраций от 0,001 до 10% с хорошими метрологическими характеристиками в материалах на основе трикальцийфосфата. Относительное стандартное отклонение составляет 0,05-0,008 при содержании элементов от 0,1 до 10% и не превышает 0,13 при содержании элементов от 0,005 до 0,1%.
Разработанные методики аналитического контроля обеспечили исследования по созданию материалов, перспективных для использования в ортопедии и стоматологии.
"Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00328-21-00".

УГЛЕРОДНЫЙ АДСОРБЕНТ С МИКРО- И МЕЗОПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ НИЗШИХ АЛКАНОВ

Артамонова С.Д., Прибылов А.А., Фомкин А.А.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
svetlana.artamonova@gmail.com

Природный газ является одним из важнейших энергетических ресурсов во всем мире. В состав природного газа кроме основного компонента метана входят также легкие углеводородные фракции (этан, пропан, бутан), которые являются как ценным энергетическим сырьем, так и широко используются в химической промышленности. Поэтому в настоящее время вырос интерес к проблеме аккумулирования и разделения компонентов природного газа.
Энергия адсорбции легких углеводородов (этан, пропан, бутан) на микропористых углеродных адсорбентах значительно превышает энергию адсорбции основного компонента метана, поэтому актуальной и перспективной является технология адсорбционного выделения и аккумулирования газов. В связи с этим большое значение приобретает задача разработки оптимального адсорбента для эффективного аккумулирования природного газа и разделения углеводородных фракций.
Целью данной работы являлось оценка эффективности супермикропористого углеродного адсорбента ACW с высоким удельным объемом пор (1.44 $см^3$/г) и бимодальным распределением пор по размерам по отношению к легким углеводородам (метан, этан, пропан) в условиях, приближенных к реальному давлению в газопроводе.
Адсорбент ACW получен методом химической активации смеси кукурузного декстрина, этиленгликоля и фенолформальдегидной смолы, импрегнированной гидроксидом калия. Структура адсорбента характеризуется наличием микро- и мезопор и обладает высокой порозностью. Суммарный объем порового пространства адсорбента значительно превышает соответствующее значение для большинства промышленных адсорбентов.
Проведено сравнительное исследование адсорбционного поведения метана, этана и пропана на адсорбенте ACW в широком диапазоне термодинамических условий. Изотермы адсорбции газов измерены объемно-весовым методом при температурах 303, 313, 323 и 333 K в интервалах давлений метана 0.1 – 40 МПа, этана – 0.01 – 3.8 МПа и пропана – 0.01 – 0.9 МПа. При температуре 303 K максимальная величина адсорбции метана достигает 42.4 мас. %, этана – 75 мас. % и пропана - 95 мас. %. В области малых давлений, где происходит наиболее сильный рост адсорбции, адсорбция этана и пропана значительно превышает адсорбцию метана, что позволяет провести выделение примесей этана и пропана из природного газа метана.
Проведена оценка коэффициентов селективности при адсорбции смесей газов метан/этан, метан/пропан, этан/пропан. Рассчитаны дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции метана, этана и пропана. В начальной области адсорбции они составляют соответственно 14, 22 и 28 кДж/моль. Рассчитаны зависимости количества аккумулированного газа от давления и зависимости абсолютной и относительной эффективности адсорбционного концентрирования газов на ACW от давления, на основании которых найдена наиболее предпочтительная область давления работы адсорбционного аккумулятора (3 – 5 МПа).
Полученные данные позволяют сделать заключение о возможности использования данного адсорбента для выделения легких алканов из природного газа.

СОПОЛИЭФИРЫ С ПОВЫШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Хараев А.М. [1], Бажева Р.Ч. [1], Ялхороева М.А., Парчиева М.М. [2], Инаркиева З.И. [2], Конгапшев А.А. [1]
[1]*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173*
[2]*Ингушский государственный университет, г. Магас, ул. пр-кт И.Б. Зязикова, 7*
r.bazheva@mail.ru

В данной работе представлены результаты исследований деформационно-прочностных характеристик сополиэфиркарбонатов на основе 4,4'-диоксидифенилпропана (бисфенол А) и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (бисфенол С-2) от соотношения исходных бисфенолов. Данные сополимеры получены методом акцепторно-каталитической поликонденсации [1, 2].

Для оценки данных механических свойств воспользовались следующими характеристиками: модуль упругости **E** при растяжении, модуль упругости **E** при изгибе, предельная деформация при разрушении (σ_p), высокоэластическая деформация ($\sigma_{в.э.}$), относительное удлинение при разрыве (ε_p).

В ряду сополиэфиров с увеличением содержания мономера 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена значения σ_p, увеличивается. При этом наблюдается повышение относительного удлинения, что хорошо согласуется с предположением изменения плотности упаковки макроцепи в данных сополимерах. Наличие атомов хлора усиливает межмолекулярное сцепление, придавая дополнительную прочность полученным полимерам (табл., рис.).

Таблица. Деформационно-прочностные свойства сополимеров

Соотношение бисфенолов, моль %		ε_p, %	$\sigma_{вэ}$, МПа	σ_p, МПа	E, ГПа
A	C-2				
100	0	90	38	56	2,1
90	10	75	45	67	2,4
80	20	60	58	70	2,5
50	50	45	65	73	2,8
40	60	35	-	75	2,8
20	80	24	-	78	3,7
0	100	20	-	85	3,9

Таким образом, получены сополиэфиры, отличающиеся повышенными деформационно-прочностными характеристиками, которые могут найти широкое применение в качестве конструкционных материалов.

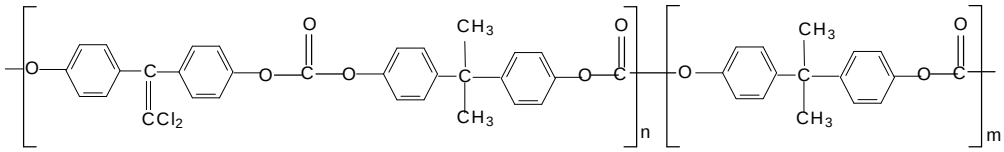
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063

1. Z. Sultigova, Z. Inarkieva, R. Bazheva and etc. *Key Engineering Materials*, 2020, 869 KEM, 21–27.
2. R.C. Bazheva, A.M. Kharaev, M.B.Begieva, and etc. *Fibre Chemistry*, 2018, 49(6), 420–424.

ОГНЕСТОЙКИЕ СОПОЛИЭФИРЫ

Хараев А.М. [1], Бажева Р.Ч. [1], Парчиева М.М. [2], Ялхороева М.А. [2], Инаркиева З.И. [2]
[1]*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173*
[2]*Ингушский государственный университет, г. Магас, ул. пр-кт И.Б. Зязикова, 7*
r.bazheva@mail.ru

В работе представлены данные по горючести сополиэфиров, полученных на основе 4,4'-диоксидифенилпропана (бисфенол А) и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена, следующего строения [1] :



Все синтезированные сополимеры при контакте с пламенем (или при горении) обугливаются по поверхности. При этом, образующийся слой угля действует как барьер, препятствующий переносу тепла от пламени к полимеру, что замедляет выделение газообразных продуктов пиролиза. При горении полученные полимеры не образуют капель воспламенения, т.е. не являются вторичными источниками воспламенения. Анализ полученных результатов свидетельствуют, что характеристики воспламеняемости и горючести полимерных материалов тесным образом связаны с присутствием в цепи

макромолекулы галогенов. Введение в цепь макромолекулы >C=CCl_2-группировок и увеличение их процентного содержания в полимерах способствует линейному повышению кислородного индекса (КИ) (рис.).

Таблица. Значения кислородного индекса сополикарбонатов

Соотношение мономеров, моль %		Содержание хлора, %	Кислородный индекс, %
Бисфенол А	Бисфенол С-2		
100	0	0	25,5
90	10	1,4	26,0
80	20	2,7	28,0
50	50	6,6	29,5
40	60	7,9	30,5
20	80	10,3	32,0
100	0	12,7	34,0

Таким образом, показано, что огнестойкость синтезированных сополиэфиров зависит от соотношения исходных бисфенолов и увеличивается с увеличением содержания галогенсодержащего 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063

3. R.C. Bazheva, A.M. Kharaev, M.B.Begieva, and etc. *Fibre Chemistry*, 2018, 49(6), 420–424.
4. Z. Sultigova, Z. Inarkieva, R. Bazheva and etc. Key Engineering Materials, 2020, 869 KEM, 21–27.

ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БОРСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Крысенко Г.Ф., Медков М.А.
Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия
yarusova_10@mail.ru.ru

Современные тенденции развития химической промышленности предъявляют все более жесткие требования к качеству продукции при неуклонном стремлении к снижению ее себестоимости. Эти факторы приводят к необходимости создания принципиально новых химических технологий, в которых минимизировано количество отходов, а реагенты, с помощью которых производят химический передел, должны подвергаться полной регенерации и возврату в производство. Кроме того, определенные перспективы кроются в возможности вовлечения в разработку уже накопленных техногенных месторождений, представляющих собой отходы горного, обогатительного, металлургического и других производств, и пригодные по количеству и качеству для промышленного использования.

В течение ряда лет в Институте химии ДВО РАН совместно с вузами Дальнего Востока проводятся исследования, направленные на решение проблемы комплексной переработки борсодержащего минерального сырья и отходов производства борной кислоты (борогипса), накопленных на территории Приморского края (г. Дальнегорск), с получением функциональных материалов.

Исследованы процессы вскрытия борсодержащего минерального сырья (датолитовой руды и концентрата) гидродифторидом и сульфатом аммония с получением ряда товарных продуктов (фторобората аммония, кремнефторида аммония, аморфного кремнезема, плавиковошпатового концентрата, охры, гипса, борной кислоты) [1, 2].

Изучены закономерности формирования силикатов кальция, в том числе игольчатого волластонита, из отходов борного производства при различных режимах щелочной обработки [3, 4]. Исследованы функциональные свойства получаемых силикатов кальция и белой сажи в качестве сорбентов, добавок в мелкозернистые бетоны и полимерные композиционные материалы [5, 6].

Исследования выполнены при поддержке гранта Правительства Приморского края (2020 г.).

1. Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, Е.Б. Меркулов, М.А. Медков. *Комплексное использование минерального сырья*, 2017, 26-33.
2. М.А. Медков, Д.Г. Эпов, Г.Ф. Крысенко, Е.Э. Дмитриева. *Патент РФ № 2731225* опубл. 31.08.2020.
3. П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин, В.А. Степанова, И.А. Шабалин, И.Г. Жевтун *Пат. РФ 2595682*, 2016.
4. П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, И.Ю. Буравлев, И.Г. Жевтун. *Ж. физ. химии*, 2021, **95**, 23-27.
5. S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, A.V. Kozin, I.G. Zhevtun, A.V. Perfilev. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2018, **347**, 012041.
6. С.Н. Данилова, С.Б. Ярусова, И.Ю. Буравлев, С.А. Слепцова, Е.Г. Игнатьева, В.Ю. Ягофаров, П.С. Гордиенко, А.А. Охлопкова. *Полимерные материалы и технологии*, 2021, **7**, 71-82.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕЛЕНА И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА СЫРЬЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ, ОБОГАЩЕННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМ СЕЛЕНОМ

Андреева Н.А., Волчёнкова В.А., Казенас Е.К., Пенкина Т.Н., Родионова С.К., Смирнова В.Б., Фомина А.А., Фомина О.Н., Алпатов А.А., Фолманис Г.Э., Федотов М.А.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия
andreeva150388@mail.ru

Формула пищи XXI века предусматривает использование в рационе питания функциональных пищевых продуктов, обогащенных необходимыми микронутриентами, к числу которых относится селен. Для изучения изменения минерального состава растительного сырья при введении наночастиц селена и распределения селена в различных частях растений необходимо аналитическое сопровождение. Наиболее доступными и оптимальными методами анализа являются атомно-абсорбционная (ААС) и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Исследования проводились на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы «HORIBA JOBIN YVON» – модель «ULTIMA 2» (Франция-Япония) и на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Thermo Fisher Scientific (США) – модель iCE 3000. Найдены аналитические параметры определения элементов, оптимизированы операционные условия спектрометров. Подобраны аналитические линии определяемых элементов, свободные от спектральных помех, выбраны методы градуировки и способы пробоподготовки с использованием ступенчатого микроволнового нагрева в автоклавной микроволновой системе Марс 5 – растворение в смеси HNO_3 и HCl с добавлением H_2O_2. Оптимизированы условия микроволнового воздействия и температурно-временные режимы разложения проб. С использованием модельных растворов выявлены потенциальные спектральные влияния, а также учтены влияния не спектрального характера. Проведено сравнение возможностей применения указанных методов. Показано, что метод АЭС-ИСП является доминирующим. Правильность результатов определения элементов контролировали методом добавок, варьированием навески, а также сопоставлением с данными, полученными разными методами анализа.

Использование указанных методов анализа с взаимодополняющими аналитическими возможностями и математическими моделями учета матричного влияния в сочетании с оптимизированными способами пробоподготовки как в открытых системах, так и в автоклавах с микроволновым воздействием, обеспечило проведение контроля содержания селена и минерального состава растительного сырья без использования сертифицированных твердых стандартных образцов с улучшенными метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение составляет 0,05-0,005 при содержании элементов от 1 до 20% и не превышает 0,10 при содержании элементов от 0,001 до 0,1%.

Новые методики аналитического контроля обеспечили исследования по созданию принципиально нового способа обогащения сырья функциональных продуктов питания наноразмерным селеном.

"Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00328-21-00".

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБВОДНЕННЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Никишин Д.В., Пешнев Б.В., Николаев А.И., Куделина Е.А.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
nikishin@mirea.ru

В балансе добываемых в России нефтей с каждым годом возрастает доля вязких, высоковязких и битуминозных нефтей. Добыча таких нефтей связана с необходимостью подачи в пласт водяного пара. Поэтому извлекаемая нефть характеризуется не только высокими значениями реологических характеристик, но и большим содержанием воды. Транспортировка и переработка такого сырья имеет ряд особенностей, связанных с необходимостью больших энергозатрат, совершенствованием существующих технологий и внедрением в производство новых методов воздействия на нефть и нефтяное сырье. Одним из перспективных методов воздействия на углеводородное сырье с целью изменения его физико-химических характеристик является метод, основанный на явлении кавитации. Явление кавитации представляет собой процесс образования, развития и схлопывания (коллапса) парогазовых пузырьков с выделением энергии в локальном объеме, которая тратится не только на нагрев среды, но и на изменение ее углеводородного состава.

Целью проводимых исследования являлось изучение влияния условий кавитационной обработки обводненного нефтяного сырья на изменение его физико-химических характеристик.
Объектами исследования были образцы мазута (образец ММ) и гидроочищенного вакуумного газойля (образец ГВГ), а также их модельные смеси с водой. Содержание воды в образцах варьировалось от 1 до 20 % об. Кавитационную обработку образцов осуществляли на аппарате «Донор-2» при градиенте давления 20-50 МПа и количестве циклов от 1 до 5.
Проведенные исследования показали, что в результате кавитационной обработки обезвоженных нефтепродуктов менялись их физико-химические свойства. Так, плотность, вязкость и температура начала кипения образцов снижалась. Возрастало содержание углеводородов с меньшей, по сравнению с исходным образцом, молекулярной массой. Изменение значений этих показателей было тем больше, чем «жестче» были условия воздействия.
Кавитационное воздействие на обводненные образцы показало, что изменение их физико-химических характеристик аналогично изменению, установленному для обезвоженных образцов. Причем изменением свойств обводненного сырья проявляется более выражено по сравнению с необводненным. Так, например, выход светлых фракций исходного образца ММ составлял 5,0 % масс., после кавитационной обработки – 13,7 % масс., а после обработки обводненного образца ММ с содержанием воды равным 1 % об. – 14,2 % масс. С увеличением содержания воды эффект от кавитационного воздействия увеличивается. Так, на обводненном образце ММ с содержанием воды 5 % об. выход светлых фракций увеличился до 22,0 % масс.
Следует отметить, что не только количество воды в образце оказывает влияние на результаты кавитационной обработки. В зависимости от условий получения модельных смесей, размеры частиц воды различаются дисперсностью. Можно предположить, что чем больше дисперсность, т.е. меньше размер капель воды, тем более выражен будет результат кавитационного воздействия. Результаты, полученные на обводненных образцах ГВГ, показали, что уменьшение размеров капель воды с 0,7 до 0,3 мм в смеси, увеличивает выход светлых фракций на 0,5 % масс.

ПОВЫШЕНИЕ ГЛУБИНЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИЕЙ В АППАРАТЕ С ВИХРЕВЫМ СЛОЕМ

Антонюк С.Н., Торховский В.Н.
МИРЭА - Российский технологический университет
(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Россия
antonyuk2006@yandex.ru

По экспертным оценкам последних лет имеющиеся запасы тяжелых нефтей составляют более 80% нефтяных ресурсов. При этом наблюдается истощение сырьевой базы более легких нефтей. К таким нефтям, включая особо легкие, относят нефти, имеющие при 20°C плотность до 850 кг/м^{3} и вязкость до 20 мм^{2}/сек (ГОСТ 31378-2009). При перегонке таких нефтей выход топливных фракций , выкипающих до 350 ^{o}C, может достигать 67% масс.
В связи с истощением запасов легких нефтей считаем целесообразным и своевременным выяснение возможности повышения их потенциала (увеличение выхода топливных дистиллятов) за счет активации (модификации).
Ранее [1], установлено, что за счет активации с использованием гидродинамической кавитации стало возможным повысить этот показатель с 62,5% масс. до 64,0% масс.
Нами предлагается использовать в качестве более эффективного метода активации обработку исходного сырья в аппарате с вихревым слоем (АВС) [2].
На обрабатываемый в этом аппарате нефтепродукт в течение времени обработки влияет ряд факторов – механическое воздействие, магнитострикционный эффект, кавитация, акустическое воздействие и др. Рабочим телом АВС служат ферромагнитные элементы из углеродистой стали, движущиеся с большой скоростью. Под воздействием перечисленных факторов в аппарате с вихревым слоем нефтепродукт меняет свои свойства в зависимости от температуры и времени обработки, а также объемного соотношения обрабатываемого сырья и ферромагнитных элементов. Обработка нефтяного сырья в АВС приводит к одновременному разрушению дисперсной структуры сырья, частичному крекингу и необратимому упорядочению (под действием ферромагнитных частиц и вращающегося магнитного поля) полярных компонентов сырья с формированием новой структуры.
В результате проведения экспериментов показано, что с увеличением продолжительности обработки (90, 180 и 240 сек.) возрастает суммарный выход топливных дистиллятов (НК - 350 ^{o}C) с 62,5 %масс. до 71,3% масс., что значительно превышает аналогичный показатель процесса активации за счет гидродинамической кавитации.

Это достигнуто за счет превращения не только асфальтенов и смол, но и высокомолекулярных соединений, содержащихся в тяжелых дистиллятных и остаточных фракциях нефти.
Полученные результаты дают возможность эффективнее использовать более дефицитное сырье для компаундирования – особо легкую нефть.

1. В.Н. Торховский, С.Н. Антонюк, Е.В. Чижевская, С.И. Воробьев, М.В. Николаева, В.А. Арнацкий *Технологии нефти и газа,* 2019, **№4**, 3-11.
2. Д.Д. Логвиненко, О.П. Шеляков. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем. Харьков, Техника, 1976, 144 с.

ИННОВАЦИОННЫЙ ПОДХОД ПРИ ФОРМИРОВАНИИИ КОМПАУНДИРОВАННОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Антонюк С.Н.[1], Торховский В.Н.[1], Воробьев С.И.[2]
[1]*МИРЭА - Российский технологический университет*
(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Россия
[2]*Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, Москва, Россия*
antonyuk2006@yandex.ru

При переработке нефти в широких масштабах используют компаундированное сырье. В периодической научной литературе имеется достаточно обширная информация по применению электрических и магнитных полей, кавитации и других методов активации углеводородного сырья (нефтей, газовых конденсатов и мазутов) для повышения выхода целевых продуктов при перегонке. Меньше внимания уделялось исследованиям, в которых для повышения эффективности процесса предусматривается сочетание процессов компаундирования и активации сырьевых потоков.
Нами предложена схема, содержащая два варианта системного комплексного подхода по подготовке тяжелой нефти к переработке. Первый из них предусматривает активацию компаундированного сырья с меняющимся соотношением тяжелой и легкой нефтей [1]. Второй подход предполагает предварительную активацию одного или обоих компонентов с последующим компаундированием при одинаковом соотношении [2].
Первый вариант используют, если нет количественных ограничений в доступности сырьевых потоков и/или отсутствует информация о составе оптимального соотношения между ними. Если же такие ограничения имеются или совместимость смешиваемых потоков диктует необходимость переработки компаунда определенного состава, то целесообразно использовать второй вариант формирования смесевого сырья.
При любом выбранном варианте необходимо руководствоваться требуемыми показателями по количеству и качеству целевых дистиллятных фракций.

Рисунок. Схема проведения экспериментов. СП1, СП2 – сырьевые потоки;
СП1+СП2 – смесь сырьевых потоков; А – активация сырьевых потоков и их смесей.

1. В.Н. Торховский, С.Н. Антонюк, Е.В. Чижевская, С.И. Воробьев, М.В. Николаева, В.А. Арнацкий *Технологии нефти и газа.* **2019**, №4, 3-11
2. В.Н. Торховский, С.Н. Антонюк, А.Б. Голованов, С.И. Воробьев, М.В. Николаева, П.А. Дворецков *Технологии нефти и газа.* **2021**, №2, 3-7

3D MODELING OF CRYSTALLIZATION SURFACES PHASE BASED ON MnTe IN THE MnTe-SnTe-Sb_2Te_3 SYSTEM

Orujlu E.N.[1], Mamedov A.N.[1,2], Babanly M.B.[1]
[1]*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, NAS of Azerbaijan*
[2]*Azerbaijan Technical University*
asif1947a@gmail.com

Many efforts have been directed to manganese contained tetradymite-type layered antimony and bismuth chalcogenides in recent years due to their rich magnetic topological phases and theoretical playground to explore other novel exotic quantum states of matter which remains elusive experimentally so far [1,2]. The phase relationship in the MnTe-SnTe-Sb_2Te_3 system was studied by a combination of powder XRD, DTA, and SEM results of the equilibrated alloys. In this work, for 3D modeling of crystallization surfaces in the MnTe-SnTe-Sb_2Te_3 system, an analytical method was used, and analytical dependencies are determined using the "analysis" option of the OriginLab computer program. The following dependency is obtained for 3D modeling of the liquidus surfaces phase based on MnTe in the system MnTe-SnTe-Sb_2Te_3 (equation is presented in computer variation):

(-190+6990*x-12819*x^2+10983*x^3-3521*x^4)*y+(1272-2444*x+
10388*x^2-14994*x^3+7390*x^4)*(1-y)

In eqution. : x=x(MnTe); y= x(Sb_2Te_3/[x(Sb_2Te_3)+ x(SnTe)];
x_i=mole fractions MnTe,SnTe,Sb_2Te_3

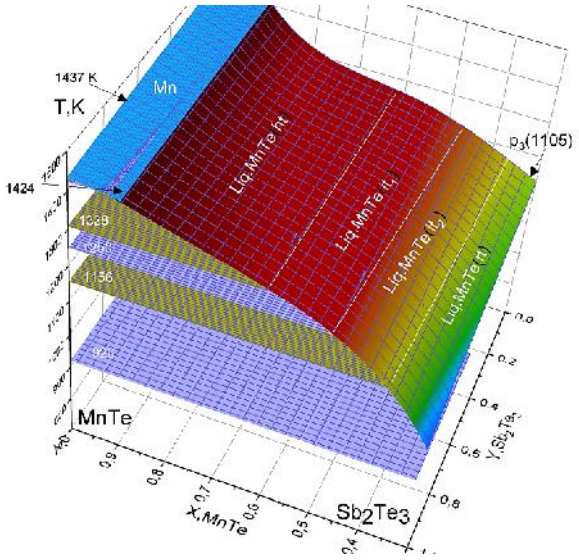


Fig. 3D model of crystallization surface phase based on MnTe, visualized with the above equation

The figure approximates the experimental data with sufficient accuracy.

1. J. Wu, F. Liu et al., Sci. Adv. 2019;**5**: eaax9989
2. I.I. Klimovskikh, M.M. Otrokov et al.. npj Quantum Mater. 2020. **5**, 54

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ КЛИНОПТИЛОЛИТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Байрамова С.С., Рустамова Дж.Т., Иманова Н.А., Мамедова С.Г.
Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАНА
sevinc14@gmail.com

В Азербайджане применение природных цеолитов имеет широкое распространение. Экспериментально изучались ионообменные и сорбционные свойства природных термически и химически обработанных образцов клиноптилолита. В настоящее время известно 40 природных и более 100 разновидностей синтетических цеолитов. Они являются водными алюмосиликатами, бесконечный алюмосиликатный каркас, который образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров SiO_4 и Al_2O_3, в которых имеются сообщающиеся между собой полости, занятые большими ионами и молекулами воды.

Цеолиты Ай - Дагского месторождения представлены преимущественно высококремнистыми разновидностями, содержащими ряд минералов группы цеолитов: клиноптилолит, Na - гейландит, анальцим, Ca - гейландит, морденит и др. породообразующие минералы. Обычно составы природных клиноптилолита представлены набором следующих катионов: Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} и т.д. [1]. Ай-Дагский клиноптилолит и его модифицированные формы обладают достаточно высокой термоспосрбностью (выше 700^0 С), причем наибольшей адсорбционной емкостью обладают образцы Ma^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+} - клиноптилолита, а наименьшей Ba^{2+} - клиноптилолита.

Исследование кислотных свойств поверхности клиноптилолита при различных температурах показало, что повышение температуры приводит к десорбции с поверхности, в первую очередь, молекул воды, связанных с наиболее слабыми кислотными центрами [2]. А изменение десорбции основания с поверхности при различных температурах постепенно увеличивают кислотную силу адсорбциионных центров. Были также исследованы кислотные свойства и ИК- спектры цеолитов и цеолитосодержащих катализаторов.

Таким образом, цеолитосодержащие катализаторы, приготовленные на основе клиноптилолита, как показано в работе, обладают высокой активностью, хорошо работают при высоких температурных интервалах, которые позволили получить новые важные данные, касающиехся процессов дегидратации и регидратации на их поверхности.

1. Аннагиев М.Х., Иманова Н.А., Алиева С.Г, Кулиев Т.М. Сорбенты на основе природного цеолитов. // *Баку: Из-во Элм*, 2007. 108 с.
2. Annagiev M.Kh., Imanova N.A., Aliyeva S.G., Guliev T.M., Sorbents based on natural zeolites. *Monograph. Baku: Elm*. 2007.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ КРЕМНЕКИСЛОТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ефимова М.С., Глебова А.А., Ковалева А.Н.
ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет»,
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
kovaleva_anna79@mail.ru

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят свое применение практически во всех областях человеческой деятельности.

ПКМ характеризуются сложной структурой, состоящей из матрицы, в качестве которой выступает полимер, и дисперсной фазы, наибольшее распространение в качестве которой получил наполнитель, с четко выраженной границей раздела фаз.

Одними из основных параметров при переработке и эксплуатации ПКМ являются показатель течения расплава полимерного материала, его термостабильность и кривые течения.

Данные характеристики будут зависеть не только от соответствующих параметров полимера, но также и от параметров используемого наполнителя, таких как его природа, площадь поверхности, структурность, характер распределения частиц наполнителя в ПКМ.

В работе было исследовано влияние кремнекислотного наполнителя (ККН) с различным размером частиц на свойства получаемого ПКМ на основе ПЭНП 10803-020. Свойства наполнителей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные свойства исследуемых наполнителей

№	Наполнитель	Насыпная плотность, кг/м^3	Размер частиц, нм
1	Ковелос 35/01 ТБ	40	$40*10^2$
2	Ковелос 35/05	60	$70*10^2$
3	БС-50	150-200	50 – 77

В работе были определены максимальные объемные доли φ_m для каждой марки используемого ККН [1]. По полученным значениям φ_m для каждого наполнителя были рассчитаны составы смесей ПКМ и проведены реологические испытания по определению ПТР исследуемых композиций. Значения представлены в таблице 2.

Таблица 2. Объемные доли наполнителя и значения ПТР исследуемых ПКМ

Характеристика	Ковелос 35/01 Т	Ковелос 35/05	БС-50
$\varphi_{m,}$ об.д.	0,15	0,2	0,16
$\varphi_н$, об.д.	0,009	0,01	0,016
ПТР, г/10 мин	0,41	0,5	0,8

По полученным значениям ПТР можно оценить вязкость расплава ПКМ в условиях испытаний. Чем больше значение ПТР г/10 мин, тем меньше вязкость рассматриваемых ДНПКМ. Сравнивая значения ПТР можно сделать вывод о том, что вязкость расплава композиции с наполнителем БС-50 ($\varphi_н$ = 0,016 об.д.) меньше, чем у ПКМ с наполнителем ковелос 35/01 ТБ ($\varphi_н$ = 0,009 об.д.) и 35/05 ($\varphi_н$ = 0,01 об.д.). Это может быть связано с размерностью частиц наполнителей.

1. Симонов-Емельянов, И.Д. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами / И.Д. Симонов-Емельянов, К.И. Харламова // Теоретические основы химической технологии. – 2020. – Т. 54. – № 6. – С. 768-774. – DOI 10.31857/S0040357120060214.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФЕРРЕЦИНИЙ-(ЖЕЛЕЗО) РЕНИЕВЫЕ И ТЕХНЕЦИЕВЫЕ ОКСО- и ГАЛОГЕНО- КОМПЛЕКСЫ – КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Максимов В.Г., Гвоздева И.А.
Всероссийский теплотехнический институт, г. Москва.
vadim_maksimov_1965@mail.ru

Были исследованы твердофазные соединения, образующиеся в сложных (жидких) редокс-системах, типа: [(Fc^0/Fec^+)-TcO_4-(H_2O)$H^+_{aq.}$] (1), [(Fc^0/Fec^+)-ReO_4-(H_2O)$H^+_{aq.}$] (2) [(Fc^0/Fec+)-$TcCl_2$-(H_2O)$H^+_{aq.}$] (3) (где Fc^0/Fec+ - сопряженная редокс-пара «ферроцен/феррециний») , выделенные путем медленного упаривания и кристаллизации, (при 25° С). Вещества классифицированы как комплексы с переносом заряда. Их строение было определено методом рентгеноструктурного анализа. Физические свойства определялись различными методами. Эти данные представлены в таблице. Реакции их образования протекают по ион-радикальному механизму (гидратно-сольватному) и сопровождаются многоэлектронными переносами. Специфика систем (1-3) обусловлена одновременным присутствием двух d-металлов, дающих набор многозарядных катионов, что вносит конкуренцию в процессы окисления-восстановления (3d-орбитали Fe и 4d-орбитали (Tc/Re), при этом, молекулы ферроцена обратимо протонируются с образованием сопряженных (медиаторных) пар и активных (перекисных) ион-радикалов. Структура комплексов представляет собой анионный каркас, в котором статистически распределены феррецениевые катионы. Все исследованные образцы чувствительны к кислороду воздуха, что указывает на присутствие в них кислорода с неподеленной электронной парой. В подобных редокс-системах с макроциклическими бис-лигандами, несущими высокий положительный заряд стабилизируются окислительные состояния, которые неустойчивы в обычных условиях, например (+5),(+6) для Tc и Re (или с дробными значениями заряда).

Таблица. Физико-химические свойства феррециниевых комплексов

Состав комплекса	Параметры элементарной ячейки			Sym,	μ-эфф. при 0°K	μ- эфф. при 300°K	Ne
	a, Ao (α)	в,Ao (β)	c,Ao (γ)				
$(Fec)_4$ $[Fe(ReO_4)]_6$	13.750 (2)	21.265 (4)	-	P 3_121	1.2	1.4	3.5- - 4.2
$(Fec)_4$ $[Fe(ReO_4)_4$ $(H_2O)_2]$	7.676 (3)	12.639 (6)	24.248 (10)	C 2/c	1.6	1.9	2.1- - 3.5
(Fec)$[TcO_4]$	8.967 (3)	8.967 (3)	12.464 (7)	P 3_121	1.8	3.88	1.9- - 3.0
$(Fec)_4$ $[H3O(H_2O)_2]_2$ $[TcCl_2]_3$	14.918 (5)	11.448 (2)	19.915 (4)	P 2_1/C	6.9	6.80	6.0- -5.9

(Fec-феррециниевый катион; *Sym*-группа симметрии кристаллической решетки μ-эфф.–эффективный магнитный момент, N_e-число неспаренных электронов в молекуле).

Все вещества являются высокоспиновыми комплексами и проявляют рях интересных свойств, связанные с проводимостью, что может быть использовано при создании магнитных и проводящих материалов с заданными характеристиками в регулируемых условиях, а также выступать в качестве «модельных», при изучении механизмов реакций.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ДЕЗИНФЕКЦИОННЫХ СРЕДСТВ В КАЧЕСТВЕ СТАНДАРТОВ ПРИ АНАЛИЗЕ СУБСТАНЦИЙ И ПРОДУКЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

Кочетов А.Н.[1,2], Кудряшова З.А.[1,2], Носикова Л.А.[1,2]
[1]*МИРЭА-Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, Россия*
[2]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия*
kochchem@mail.ru

Подавляющее большинство субстанций, задействованных в дезинфекционной деятельности, импортируются на территорию РФ. Ощутимое их количество поставляются в порошкообразной форме достаточно неоднородной консистенции с явными признаками примесных фаз. Последнее обстоятельство постулируется производителями/поставщиками субстанций как норма для технических продуктов. Поставка партий субстанции сопровождается сертификатом, возможно, недостоверного анализа, однако аргументировано оспорить эти цифры представляется сложной задачей. На территории таможенного союза метрологически значимых аналитических стандартов действующих веществ производятся единицы. Между тем, они или другие импортные образцы известных фирм, позиционирующиеся как референс или сертифицированные референс материалы (RM и CRM, соответственно) могут просто игнорироваться в качестве аналитических стандартов, производителями субстанций. Последнее приводит к девальвации результатов любой экспертной оценки. Производитель часто не принимает результатов экспертизы, обосновывая это тем, что при проведении экспертизы были использованы стандарты с более низким содержанием основного(ых) вещества(в), при этом их фазовый статус неясен в отличии от якобы использованного ими. Также предпринимаются попытки списать невоспроизводимость результатов экспертизы на методические отличия в осуществлении как аналитической части определения, так и пробоподготовки.
Уточнение сведений об изомерах, их точная идентификация усложняют экспертную оценку при наличии перераспределения геометрических/оптических изомеров между фазами. Тогда продуктивнее осуществлять экспертизу по сведениям о биологической активности субстанций, что существенно ограничивает число экспертных центров и значительно усложняет и увеличивает стоимость оценки. Примерами таких субстанций являются инсектициды: циперметрин [1] и фипронил [2]. В первом случае - наиболее активны изомерные формы в виде консистентных масел, что нивелирует индивидуальные кристаллические фазы, а во втором – наиболее активные изомерные субъединицы можно идентифицировать только с привлечением хиральных вариантов хроматографического разделения даже при наличии индивидуальных кристаллических фаз определенных оптических изомеров, биоактивность которых для разных объектов может существенно меняться. Подобного рода варианты проведения оценки пригодны, скорее, для арбитражных исследований (например, в случае выявления фальсификата [3]), чем в рутинной аналитической практике.

1. Л.А. Носикова, А.Н. Кочетов. *Тонкие химические технологии*, 2017, **12,** № 1, 76-82
2. Л.А. Носикова, А.Н. Кочетов. *Тонкие химические технологии*, 2018, **13,** № 2, 72-80
3. А.Н. Кочетов, Л.А. Носикова, Л.Г. Кузьмина. *Агрохимия*, 2020, **10**, 89-96

РАСКРЫТИЕ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ГРАНИЦАМ СВЯЗИ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Постникова И.В., Воробьев С.В., Колобов М.Ю., Блиничев В.Н.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
poirvic@mail.ru

Для наиболее полного извлечения ценного компонента из поликомпонентных материалов необходимо сначала отделить его от соседней породы, которая прочно связана многочисленными сростками кристаллических структур разной формы.
Исследования по раскрытию ценного компонента – апатита проводились нами на примере апатит-нефелиновой руды Хибинского месторождения. Апатит-нефелиновые руды представляют собой поликомпонентные материалы, содержащие: фторапатит – 38%, нефелин – 38,2%, эгирин – 12,1%, альбит – 6,8%, титанит – 4,6%. Остальные компоненты – 0,3%. Это прочный материал с пределом прочности на сжатие – 180 МПа. При этом пределы прочности отдельных компонентов существенно различаются: фторапатит – 55 МПа, нефелин – 110 МПа, эгирин – 190 МПа, альбит – 150 МПа, титанит – 130 МПа. При нагружении методом сжатия образец руды разрушается как монолитный материал по случайным дефектам структуры.

Для раскрытия целевого компонента и отделения его от пустой породы необходимо создать локальные напряжения на границах связи компонентов больше предела их прочности.
Для создания таких напряжений сначала было решено использовать термические напряжения, учитывая большую разность коэффициентов теплового расширения и модулей упругости отдельных компонентов руды. При нагреве образцов руды размером более 100 мм на границах связи внутренних компонентов появляются напряжения сжатия, как у жестко закрепленных балок. При нагреве образца выше 800 ^{0}C в нем появляются макротрещины по некоторым границам связи, но общая прочность снижается лишь в 5-7 раз. Используя только разницу в пределах прочности на сжатие, не удается полностью раскрыть целевой компонент – оторвать фторапатит то остальной руды.
Поэтому было решено сменить знак напряжения. При резком охлаждении нагретых образцов водой в них возникают большие напряжения растяжения, превышающие пределы прочности всех компонентов. При такой обработке образцы покрываются сеткой микро- и макротрещин, а их статическая и динамическая прочность снижается в сотни раз. Образцы легко крошатся по границам связи компонентов даже руками.
Исследования разрушившихся образцов руды на сканирующем микроскопе VEGA 3 SHB показывает, что разрушение произошло именно по границам связи компонентов.
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00787.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УЛАВЛИВАНИЯ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ

Чагин О.В., Колобов М.Ю.
Ивановский государственный химико-технологический университет
chagin@isuct.ru

Экспериментальные исследования проводились в цехе разложения аппатита по улавливанию технологических выбросов (оксидов азота) в процессах производства NPK ПАО «ДОРОГОБУЖ». Существующая на предприятии технология очистки газовых выбросов от примесей оксидов азота представляет собой процесс физической абсорбции оксидов азота водой в колонном аппарате с барботажными тарелками в качестве контактного устройства. Проблема качества улавливания оксидов азота связана с недостатком времени контакта фаз, высокой температурой газа и орошающей жидкости и высокой концентрацией растворенных нитрозных газов в воде. Процесс обратного выделения растворенных оксидов азота начинается уже при концентрации 0,1%.
Целевую задачу очистки газовых выбросов от оксидов азота решали путем использования Пакетной вихревой насадки (ПВН), а также увеличения высоты зоны улавливания и снижения температуры в зоне улавливания до 20-25 С. Нейтрализация полученной слабой азотной кислоты производится слабым водным раствором аммиака с получением аммиачной селитры. Конечный жидкий продукт процесса очистки – 16% водный раствор аммиачной селитры, который может быть отправлен на упаривание с получением товарной продукции.
Целевые параметры работы установки по качеству улавливания и производительности достигались за счет существенно большей эффективности взаимодействия газа и абсорбента в объеме ПВН по сравнению с альтернативными насадочными контактными устройствами. Оптимальные режимы массопереноса в ПВН устанавливаются при линейных скоростях газа от 0,5 м/с до 5,5 м/с, что существенно расширяет диапазон значений скорости, рекомендуемых для известных контактных устройств. Контактные устройства представляют собой три секции ПВН, разнесенные между собой. В верхней секции использовалось контактное устройство малого сечения (ПВН.11), в двух нижних секциях – крупного сечения (ПВН.22). Контактные устройства орошались абсорбентом в объеме до 100 м^3/(м^2.ч). В циркуляционный контур установки входил теплообменник охлаждения абсорбента до температуры 20-25 ^{o}C. К теплообменнику был организован подвод охлаждающей воды. Таким образом, диаметр зоны абсорбции может быть существенно уменьшен при сохранении глубины очистки.
С целью снижения отрицательного влияния фторидов и силанов, присутствующих в очищаемом газе, на процесс абсорбции окислов азота, в системе очистки устанавливалась дополнительная колонна, предшествующая основной. На контактное устройство колонны в качестве абсорбента подается 10% раствор NH_4OH, что приводит к абсорбции с фторидов и силанов до их проникновения в основную колонну. Проблема «зарастания» контактного устройства соединениями кремния решена посредством использования псевдоожиженного слоя.
Глубина очистки технологических выбросов от оксидов азота производства NPK ПАО «Дорогобуж» достигалось посредством применения скруббера с ПВН при высоте слоя насадки **9 м** составила **92,23 %**, что полностью соответствует экологическим нормам. Дальнейшее повышение степени очистки может быть достигнуто посредством увеличения высоты насадочного слоя. Испытания показали возможность создания скруббера очистки технологических выбросов от окислов азота цеха производства магнезионной добавки ПАО «Дорогобуж» с использованием насадки ПВН.

ЭФФЕКТ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТА HZSM-5 ЦИНКОМ В ПРЕВРАЩЕНИИ ЭТАНОЛА

Бабаева Б.А.[1], Мамедов Э.С.[2], Ахмедова Н.Ф.[1], Мамедова А.З.[3]
[1]*Бакинский Государственный университет, Баку, Азербайджан*
[2]*Бакинский Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, Баку, Азербайджан*
[3]*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан*
n_akhmed@mail.ru

В настоящее время этанол рассматривается как один из главных заменителей углеводородного сырья. Для процесса конверсии этанола в качестве основного катализатора предлагается использовать цеолиты типа HZSM-5, содержащие переходные металлы.

Целью настоящего сообщения являлось изучение влияние концентрации Zn на физико-химические и каталитические свойства HZSM-5 в превращении этанола в высокооктановые компоненты моторного топлива.

Для исследования структуры и состояния поверхности катализаторов был применён комплекс физико-химических методов: РФА, электронная микроскопия, БЭТ, температурно-программированная десорбция с использованием аммиака и пиридина.

Изучение каталитической активности цеолита Zn/HZSM-5 проводили на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 300^0-500^0C, при атмосферном давлении с объёмной скоростью подачи этанола $1ч^{-1}$.

Установлено, что HZSM-5 проявляет высокую активность в реакциях крекинга и ароматизации. Максимальный выход ароматических углеводородов наблюдается ароматических углеводородов при 400^0-450^0C. HZSM-5 проявляет низкую изомеризуюшую селективность.

Установлено, что концентрация цинка играет существенную роль в изомеризации и ароматизации углеводородов, образующихся при превращении биоэтанола. Увеличение концентрации Zn в цеолите до 2.0% мас. приводит к возрастанию изомеризующей и ароматизирующей селективности. Показано, что катализатор состава 2% Zn-НЦВМ обладает высокой изомеризующей и ароматизирующей селективностью. Наилучшие данные получены при температуре 350˚C. Полученный катализат соответствует стандарту ЕВРО-5 по содержанию бензола (<1,0%) и олефинов в топливе (<2,0%).

С увеличением температуры увеличивается октановое число катализата за счёт увеличения содержания аромтических углеводородов и изоалканов. Наилучший углеводородный состав достигается при 350^0C: изоалканы 22,3мас% и арены 13,1мас%. Октановое число катализата по ИМ составляет 108.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ ГАЗОКОНДЕНСАТА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5

Ширинова С.М.[2], Ахмедова Н.Ф.[1], Мирзалиева С.Э.[1], Мамедов С.Э.[1], Ахмедов Э.И.[1]
[1]*Бакинский государственный университет,*
[2]*Нахичеванский государственный университет*[1]
n_akhmed@mail.ru

Для производства моторных бензинов повышенной экологической чистоты необходимо уменьшение содержания в них ароматических углеводородов и увеличение изопарафиновых углеводородов, также повышающих октановое число топлива, что может быть достигнуто применением катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5.

В настоящей работе изучено влияние природы и концентрации переходных металлов (Cu, Zr, Zn), а каталитические свойства цеолита ZSM-5 в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции.

В качестве исходного был выбран цеолит ZSM-5 с SiO_2/Al_2O_3=33. Катализаторы готовили методом. Концентрация модификаторов (Cu, Zr, Zn) в катализаторе составляло 0,5-3,0 мас.%. Опыты проводили на установке проточного типа с кварцевым реактором со стационарном слоем катализатора при температуре 350-430^0C. Установлено, что модифицирование HZSM-5 медью, цинком и цирконием способствует протеканию низкотемпературной изомеризации при 350^0C. С увеличением концентрации модификатора в HZSM-5 до 2,0 мас.% наблюдается возрастание его изомерующей способности. Наиболее высокой изомеризующей способностью обладают образцы, модифицированные цирконием. При 350^0C на образце HZSM-5, содержащем 2,0 мас.% Zr, селективность изомеризации возрастает с 25,2 до 40,2 мас.%. По возрастанию изомеризующией селективности модифицированные цеолиты располагаются в ряду Zr/HZSM-5>Cu/HZSM-5>Zn/HZSM-5. Селективность изомеризации зависит также от температуры проведения процесса. Повышение температуры реакции до 450^0C приводит к снижению селективности изомеризации до 12,3%. С повышением температуры реакции наблюдается возрастание

содержания ароматических углеводородов в катализате. В интервале температур 450-500^{0}C наибольшую ароматизирующую активность проявляет HZSM-5, модифицированный цинком, а наименьшую HZSM-5, модифицированный цирконием. На этих образцах селективность ароматизации составляет 86,2 и 74.8% соответственно.

Таким образом, среди исследуемых катализаторов, лучшим оказался катализатор состава 2,0% Zr/HZSM-5, который позволяет при температуре 380^{0}C получать компонент бензина с октановым числом, равным 86, и выходом жидкого катализата 78,1%.

ЦИРКОНАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Гречишников Н.В., Никишина Е.Е.
РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
nklgrchshnkv@yandex.ru

С развитием машиностроения, авиации и других технических отраслей возникает потребность в использовании термобарьерных покрытий. В связи с особенностями применения к ним предъявляются высокие требования: низкая теплопроводность, коррозионная стойкость и механическая прочность при высоких температурах. Данными свойствами обладают цирконаты и гафнаты РЗЭ со структурой пирохлора, которая образуется в результате фазового перехода при высоких температурах [1]. Поэтому одной из задач при создании таких покрытий является снижение температуры фазового перехода флюорит–пирохлор при синтезе предшественников.

Цель работы – разработка метода синтеза цирконатов редкоземельных элементов состава $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln-La, Dy, Gd, Sm), предшественников для получения термобарьерных покрытий. Позволяющего снизить температуру фазового перезода

В ходе исследований получены цирконаты $La_2Zr_2O_7$, $Dy_2Zr_2O_7$, $Sm_2Zr_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$ методами совместного осаждения в водной и спиртовой среде с последующей термической обработкой при 950°C в течение 20 часов.

Фазовый состав полученных соединений исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термического анализа (ДТА). Размер частиц установлен методом лазерной дифракции. Результаты РФА и ДТА показали, что образцы $La_2Zr_2O_7$, $Dy_2Zr_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$, имеют однофазный состав со структурой флюорита, которая формируется при 650^{0}C, а полученный цирконат самария $Sm_2Zr_2O_7$ имеет упорядоченную структуру пирохлора.

Средний размер частиц цирокнатов РЗЭ после температурной обработки– 1,07 мкм для цирконата лантана, 1,10 мкм для цирконата самария, 1,12 мкм для цирконата диспрозия, 1,18 мкм для цирконата гадолиния.

В дальнейшем предстоит выяснить, какова температура образования цирконата самария со структурой пирохлора.

Однородность размера частиц говорит о пригодности полученных образцов для получения покрытий.

1. H. Zhang, J. Wang, S. Dong. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **785**, 1068-1076.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Подгорбунский А.Б.[1], Завидная А.Г., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В.
[1]Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия
pab@ich.dvo.ru

В настоящей работе получены и исследованы композитные материалы на основе магния (Mg) и гидроксиапатита (ГА), разрабатываемые в качестве скаффолдов для нужд имплантационной хирургии [1, 2]. В работе использовались порошки магния (чистота ≥99.9%, размер ≤40 мкм, Sigma Aldrich), мочевины (карбамид, чистота ≥99.9%, размер 200-100 мкм, Sigma Aldrich) и гидроксиапатита (50-70 нм), полученного предварительно с помощью микроволнового синтеза из растворов гидроксида кальция и гидрофосфата аммония [3, 4]. Порошок карбамида выступал в роли порообразователя, позволяя формировать в ходе отжига пористый материал с различным типом пор, в т.ч. открытые взаимопроникающие макропоры и небольшие изолированные микропоры, распределенные внутри стенок макропор. Размер больших пор находится в диапазоне 200–400 мкм, меньшие поры составляли несколько микрометров в диаметре. Порошки Mg/Urea/ГА в соотношениях 0,65:0,3:0,05 масс.% были предварительно тщательно перемешаны с использованием планетарной мельницы (Pulverisette 7) при скорости 200 об./мин в течение 30 мин. Далее, полученная смесь прессовалась при давлении 200 МПа в

таблетки, которые затем подвергались двухстадийному отжигу. В ходе нагрева в атмосфере вакуума при 250 °С в течение 4 ч происходит плавление и разложение мочевины с последующим выгоранием. При повышении температуры отжига до 400°С в течение 2 ч полученные пористые магниевые матрицы консолидируются и приобретают прочность. Спектральный анализ полученных компактированных образцов указывает на наличие магния по данным рентгенофазового анализа (РФА); фаз гидроксида магния, а также ГА с помощью РФА обнаружено не было. Тем не менее, из данных, полученных с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния можно указать, что КР-спектры с модами при 254 и 370 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям в кристаллической структуре $Mg(OH)_2$. Также, по данным колебательной спектроскопии показано, что на ИК-спектрах присутствуют адсорбционные полосы 859 и 1406 $см^{-1}$, которые относятся к связям С=О карбонатных групп. Установлено, что в процессе изготовления образцов CO_3^{2-} группы внедряются в местоположение группы PO_4^{3-} гидроксиапатита. Наличие CO_3^{2-} пика при 1400 $см^{-1}$ и полосы 875 $см^{-1}$ на КР-спектрах также указывает на замещение фосфатных групп карбонатными. Таким образом, показано, что для композитных пористых материалов на основе магния с включением биоактивной составляющей (ГА) характерно вступление компонентов в реакцию друг с другом, в результате чего формируется карбонат замещённый гидроксиапатит.

1. Kucharczyk, A., Naplocha J., Krzysztof Kaczmar, J.W. et al. *Advanced Engineering Materials*, 2018, **20**, 1-16.
2. Sezer N., Evis, Z., Koç M. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020.
3. Meejoo S., Maneeprakorn W., Winotai P. *Thermochimica Acta*, 2006, **447**, 115-120.
4. Podgorbunsky A.B., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov, S. *SSP*, 2020, **312 SSP**, 366–371.

НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МЕДНО-ЦИНКОВЫЕ МАНГАНИТЫ $LaMe^{I}_2CuZnMnO_6$ (Me^{I} – Li, Na, K)

Касенов Б.К.[1], Касенова Ш.Б.[1], Сагинтаева Ж.И.[1], Туртубаева М.О.[2],
Куанышбеков Е.Е.[1], Исабаева М.А.[2], Даулет А.К.[1]
[1]*Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан*
[2]*Павлодарский университет им. Торайгырова, Павлодар, Казахстан*
kasenov1946@mail.ru

Соединения на основе переходных 3d- и 4f- элементов, допированных оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, в связи с их уникальными физико-химическими свойствами, представляют большой интерес для современного неорганического материаловедения [1, 2]. В Химико-металлургическом институте им. Ж. Абишева проводятся целенаправленные и систематические работы по синтезу и исследованию физико-химических свойств аналогичных соединений, результаты которых опубликованы во многих публикациях, в т.ч. в монографии [3].

По данному направлению нами методом керамической технологии из La_2O_3, CuO, ZnO, Mn_2O_3, Li_2CO_3, Na_2CO_3 и K_2CO_3 получены поликристаллические образцы $LaMe^{I}_2CuZnMnO_6$ (Me^{I} – Li, Na, K). Измельчением на вибрационной мельнице «Retsch» получены их наноструктурированные частицы, размеры которых определены использованием электронного микроскопа Mira 3 LMU, Tescan. Установлено, что наноструктурированные частицы характеризуются следующими размерами: 226-285 нм ($LaLi_2CuZnMnO_6$), 97-384 нм ($LaNa_2CuZnMnO_6$), 210-650 нм ($LaK_2CuZnMnO_6$). На основании рентгенографических исследований установлено, что все они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $LaLi_2CuZnMnO_6$ – a = 13,94±0,02 Å, V^o = 2708,87±0,06 $Å^3$, Z = 4, $V^o_{эл.яч.}$ = 677,22±0,02 $Å^3$, $\rho_{рент.}$ = 4,31; $\rho_{пикн.}$ = 4,28±0,02 г/$см^3$; $LaNa_2CuZnMnO_6$ – a = 14,82±0,02 Å, V^o = 3254,95±0,06 $Å^3$, Z = 4, $V^o_{эл.яч.}$ = 813,74±0,02 $Å^3$, $\rho_{рент.}$ = 4,13; $\rho_{пикн.}$ = 4,09±0,05 г/$см^3$; $LaK_2CuZnMnO_6$ – a = 15,30±0,02 Å, V^o = 3581,58±0,07 $Å^3$, Z = 4, $V^o_{эл.яч.}$ = 895,39±0,02 $Å^3$, $\rho_{рент.}$ = 3,91; $\rho_{пикн.}$ = 3,88±0,01 г/$см^3$. Пикнометрическую плотность определяли с использованием в качестве индифферентной жидкости толуола.

Выявлено, что с повышением ионных радиусов в ряду $Li \rightarrow Na \rightarrow K$ увеличиваются параметры решеток синтезированных медно-цинковых манганитов.

Работа выполнена согласно договора № 251 от 12.11.2020 г., заключенного между Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан и Химико-металлургическим институтом имени Ж. Абишева по гранту ИРН: AP08855601.

1. Ю.Д. Третьяков, О.А. Брылёв. *Журн. Росс. хим. общества им. Д.И. Менделеева*, 2000, 4, **44**, 10-16.
2. Ю. Ерин. *Химия и химики*, 2009, 1, 16-22. http://chemistry-chemists.com/N1_2009/16-22.pdf.
3. Б.К. Касенов, Ш.Б. Касенова, Ж.И. Сагинтаева, Б.Т. Ермагамбет, Н.С. Бектурганов, И.М. Оскембеков. М.: Научный мир, 2017, 416 с.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФЛОТОРЕАГЕНТА ОКСАЛЬ КАК ПЛАСТИФИКАТОРА СУСПЕНЗИОННОГО ПВХ

Бурмистров В.А., Трифонова И.П., Родичева Ю.А., Шевелева А.Е., Койфман О.И.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, Шереметевский пр-т. 7
E-mail: burmistrov@isuct.ru

Несколько последних десятилетий в русскоязычной литературе активно обсуждается применение в качестве пластификатора ПВХ высококипящего побочного продукта, образующегося при получении 4,4-диметил-1,3-диоксана конденсацией изобутилена с формальдегидом в производстве изопрена. а именно ЭДОСа и флотореагента Оксаль. Флотореагент Оксаль, представляющий собой смесь диоксановых спиртов и их эфиров (около 50%) и формалей, был изучен как пластификатор для суспензионного ПВХ по сравнению с дибутилфталатом (ДБФ) и ди-(2-этилгексил)фталатом(ДОФ).

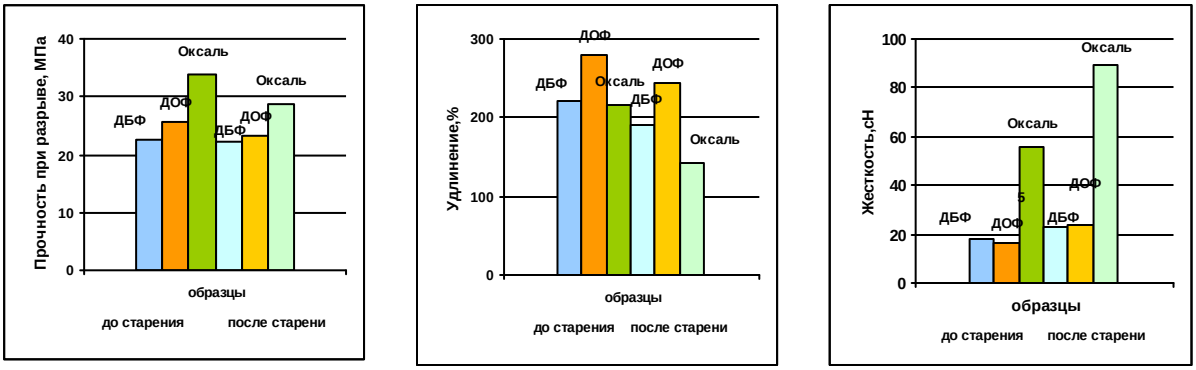
Реологические испытания показали, что динамическая вязкость флотореагента Оксаль (η=65,4мПа·с) ниже, чем у ДОФ (η=70,5мПа·с), но выше, чем у ДБФ(η=39,4мПа·с). Анализ активационных параметров течения указывает на более слабую зависимость вязкости Оксаля от температуры по сравнению с фталатными пластификаторами. Оценка размеров частиц ПВХ после набухания в исследованных пластификаторах позволила выявить высокую гелеобразующую способность Оксаля, сопоставимую с ДБФ.

Сравнительное исследование пластифицирующего эффекта методом динамического механического анализа (ДМА) показало, что снижение температуры стеклования ПВХ при пластификации (ΔTg) уменьшается в ряду

ДБФ (59°C)> ДОФ (55°C) > Оксаль (47°C),

симбатно уменьшению модуля упругости в высокоэластическом состоянии.

Данные по механическим свойствам, представленные на рисунке, показывают более высокую жесткость и более низкую эластичность пленок ПВХ, пластифицированных Оксалем, по сравнению с фталатными пластификаторами. Наибольшую стойкость к ускоренному светотермическому старению демонстрируют образцы, пластифицированные ДБФ.



В результате выполненных исследований получены и обобщены экспериментальные данные, включающие комплекс реологических, теплофизических, физико-механических показателей пластификаторов и ПВХ-пленок, что позволит обоснованно подходить к выбору пластификаторов из продуктов, представленных в настоящее время на рынке.

Финансирование работы *Работа выполнена в рамках Госзадания № FZZW-2020-0008*

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ РОССИЙСКОЙ АРКТИКИ

Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Щукина Е.С.
ФИЦ КНЦ РАН 184209 г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14.Россия
l.gerasimova@ksc.ru

Хибинские месторождения комплексных апатито-нефелиновых руд (АНР) - уникальное природное явление. В настоящее время при обогащении комплексных АНР выделяют апатит и в небольшом количестве нефелин. При этом вопросам возможности попутного извлечения нецелевых на текущий момент минеральных концентратов уделяется мало внимания. Между тем практический интерес представляет извлечение из отходов минерала титанита – $CaTiSiO_5$, содержащего 40% TiO_2. Несмотря на невысокое содержание титана, может являться альтернативой традиционным сырьевым источникам для

получения малотоннажных видов функциональных материалов, используемой в передовых отраслях техники взамен импортной продукции.

Разработана сернокислотная технология с конверсией титана из концентрата в титановое соединение – аммоний титанилсульфат $(NH_4)TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (СТА), которое является универсальным прекурсором для синтеза наполнителя (нанодисперсный TiO_2) для радиационно и химически стойких клеев и герметиков с высокими механическими, термостабилизирующими и диэлектрическими свойствами, что крайне важно для их использования по назначению, а также для получения минералоподобных титаносиликатов каркасной структуры, которые обладают способностью поглощать катионы одно-двухзарядных элементов. Наполнители и сорбенты используются при получении продукции двойного назначения.

Технология наполнителя основана на термолизе СТА, обеспечивающем формирование структуры TiO_2, что устраняет экологические проблемы, присущие жидкофазным процессам. Вначале СТА прокаливается при 600-650^oC с получением порошка анатаза. Затем проводится ультаизмельчение прокаленного порошка в планетарной мельнице в течение 1 ч, вызывающее деформацию структуры анатаза и образование фазы подобной брукиту. Присутствие в активнном порошке метастабильной фазы ускоряет преобразование анатаза в рутил. Причем процесс протекает при температуре 800^oC, что на 100^oC ниже, чем без активации. Наноразмерные частицы наполнителя обеспечивают высокую степень адгезии со связующим и, тем самым повышают эксплуатационные свойства. Новый наполнитель является импортозамещающим химическим материалом. Разработаны ТУ 2321-001-04694196-2006 TiO_2 марки ТРК, предназначенную для изготовления клеев и герметиков специального назначения.

Изучены структурно-морфологические преобразования в условиях МА в твердофазной системе $TiO(OH)_2$-SiO_2-NaOH, характерной для синтеза щелочного титаносиликата. Методами рентгенографии и электронной микроскопии проведен анализ образующихся при этом твердых фаз, а также фаз после обработки в автоклаве. Установлено, что МА позволяет получать кристаллитов размером 10-12 нм (по данным расчета функции псевдо-Фойгта). Микронапряжения, приводят к искажению кристаллической решётки компонентов, что обеспечивает значительное ускорение химических превращений в автоклаве при формировании титаносиликата с кристаллической минералоподобной структурой и соответственно повышает ионообменные свойства материала.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект №18-29-12039).

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ МОЛИБДЕНА С ХРОМОМ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ "Кольский научный центр Российской академии наук", Россия
v.kolosov@ksc.ru

Молибден обладает высокой прочностью и коррозионной стойкостью. Поэтому он и его сплавы широко используются во многих областях техники. Тем не менее, использование молибдена в качестве высокотемпературного конструкционного материала во многом ограничивается окислением при умеренных температурах. Окалина, образующаяся на молибдене, в зависимости от температуры и времени окисления состоит из двух или трех оксидных слоев. Внешним слоем является летучий оксид MoO_3. Внутренние слои состоят из субоксидов, которые имеют состав, близкий к MoO_2. Внешний слой триоксида молибдена не является защитным, поэтому скорость окисления субоксида MoO_2 до MoO_3 на границе раздела субоксид-триоксид равна скорости диффузии кислорода через пленку субоксида к металлу. Одним из способов подавлять окисление молибдена является сплавление его с хромом. В сплаве предпочтительнее окисляется хром, образуя непрерывные слои оксида Cr_2O_3, защищающие молибден от окисления, поскольку свободная энергия Гиббса образования Cr_2O_3 более отрицательна, чем энергия образования оксидов молибдена.

В качестве метода получения порошков сплавов молибдена с хромом обычно используют высокоэнергетический механический размол смеси порошков Mo и Cr в шаровых мельницах [1, 2] или совместное электрохимическое осаждение компонентов из водных электролитов [3, 4]. Недостатком получения сплавов путем размола компонентов является долговременное потребление энергии и загрязнение полученного продукта материалами измельчающей среды [1, 2]. Сплавы Cr-Mo, полученные электрохимическим осаждением, обычно загрязнены водородом [4].

Цель настоящей работы – исследование возможности получения порошка сплава Mo-Cr восстановлением парами магния двойного оксидного соединения, содержащего молибден и хром. В результате проведенных исследований показана возможность получения порошков сплавов Mo-Cr восстановлением молибдата хрома $Cr_2(MoO_4)_3$ парами магния. Процесс восстановления вели в температурном интервале 700-800 °C и при остаточном давлении аргона в реакторе 5-15 кПа. Продукты реакции обрабатывали 15

% раствором азотной кислоты (“х.ч.”), а затем отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили на воздухе при температуре 80 °С. В зависимости от условий восстановления были получены порошки сплава $Mo_{30}Cr_{70}$, смеси сплавов $Mo_{30}Cr_{70}$ и $Mo_{70}Cr_{30}$, а также непрерывный ряд сплавов Mo_xCr_{1-x} ($0 < x < 1$). Удельная поверхность порошков находится в интервале 33-48 $м^2 \cdot г^{-1}$. Полученные порошки сплавов характеризуются мезопористой структурой.

1 J. D. Hahn, F. Wu., P Bellon. *Metall. Mater. Trans. A*, 2004, **35**, 1105–1111.
2 C. Sun, X. Hai, S. Xi et al. *J. Alloys Compd*., 2018, **731,** 667-677.
3 А.А. Едигарян, Ю.М. Полукаров. *Гальванотехника и обработка поверхности*, 2001, **9**, 17-24.
4 *Кузнецов В.В., Матвеев Д.В.. Электрохимия*, 2008. **44**. 796–801.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРБИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Антонюк С.Н., Курганский Д.Р., Наумова Ю.А., Полоник В.Д.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

Для улучшения качества и долговечности автомобильных дорог ведутся исследования по модификации битумов различными полимерами [1-2]. Существенным недостатком всех способов смешения битумов и полимеров является их большая продолжительность - от 30 минут до нескольких часов.

Одним из возможных решений этой проблемы может являться применение при приготовлении полимербитумных композиций кавитационной обработки в аппарате с вихревым слоем ферромагнитных элементов (АВС).

Применение этого аппарата позволяет получить полимербитумные вяжущие различных марок и назначений в зависимости от соотношения компонентов – битума (Б), полимера ДСТ Л 30-01 (П) и сорастворителя – индустриального масла (М). Одно из главных преимуществ аппарата – резкое сокращение времени приготовления композитов до 3-5 минут при сохранении или улучшении эксплуатационных свойств получаемых композиций (рис. 1, 2).

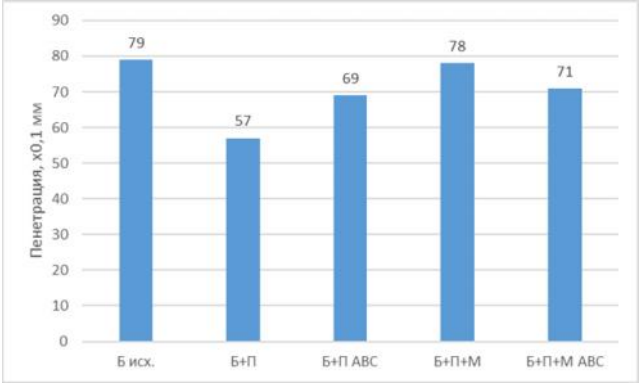


Рисунок 1. Значения пенетрации модифицированных битумов.

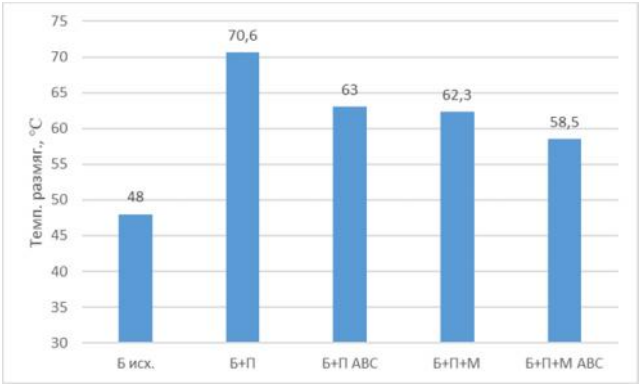


Рисунок 2. Значения температур размягчения модифицированных битумов

Таким образом, кавитационная обработка в аппарате АВС позволяет получить модифицированные битумные вяжущие, удовлетворяющие требованиям ГОСТ Р 52056-2003.

1. Лихтерова Н.М., Мирошников Ю.П., Лобанкова Е.С. и др. Мир нефтепродуктов. **2011**, 8, 24-28.
2. Пискунов И.В., Зверева У.Г., Белоконь Н.Ю. и др. Мир нефтепродуктов. **2018**, 7, 13-19

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ И СУБЛИМАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТА АММОНИЯ

Дьяченко А. Н., Маисая К. З., Егоров Ф.Г.
МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия, dyachenko@mirea.ru

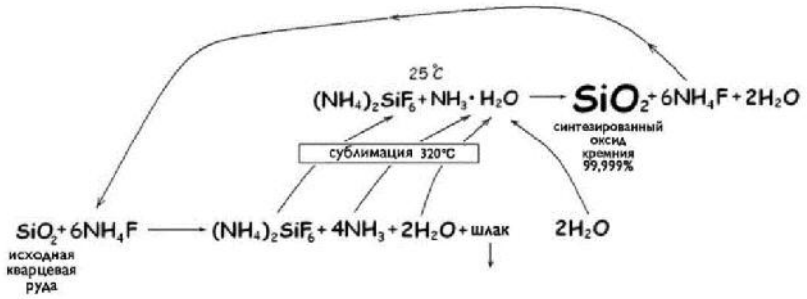
Целью настоящей работы является исследование процесса получения особочистого оксида кремния (IV) через осаждение особо чистого $(NH_4)_2SiF_6$, получаемого путём сублимационной очистки и определение технологических параметров процесса.

Гексафторосиликат аммония — основной компонент в новом фторидном методе получения особо чистого диоксида кремния. В исходный кварцевый концентрат добавляют фторид (NH_4F) или гидродифторид аммония ($NH_4F{\cdot}HF$), шихту нагревают.

$$SiO_2 + 6NH_4F = (NH_4)_2SiF_6 + 2H_2O + 4NH_3$$

$$SiO_2 + 3NH_4F{\cdot}HF = (NH_4)_2SiF_6 + 2H_2O + NH_3$$

Полученный гексафторосиикат аммония, устойчив до 100 °С, а при температуре выше 300 °С он переходит в газовую фазу без остатка [1]. Прокаливание фторосодержащих образцов аморфного SiO_2 при 700-800 °С позволяет удалить фтор и аммоний, находящиеся в виде фтораммониевых солей [2]. После этого его десублимируют, обрабатывают аммиачной водой с попутной регенерацией фторирующего агента. В результате сушки и прокалки осадка получается высокочистый оксид кремния (IV) в мелкодисперсном виде.



Получен образец гексафторосиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$, после сублимационной очистки, обладает чистотой 4N и относится к классу особо чистых веществ с содержанием основного компонента 99,994%. Ообразец оксида кремния SiO_2, полученный из представленного образца $(NH_4)_2SiF_6$, обладает чистотой 3N.

1. Мельниченко Е. И., Эпов Д. Г., Савельев С. Б. Способ получения аморфного диоксида кремния // Патент Российской Федерации № RU 2280614 C1. — 27.07.2006.
2. Крысенко Г. Ф., Мельниченко Е. И., Эпов Д. Г. // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 7. — С. 1094–1098.

МЕЖФАЗНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ С ЛАНТАНОИДАМИ

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.
ФГБОУ ВО ðРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделееваð, Новомосковский институт, Новомосковск, Россия, nphk@mail.ru

Возникновение взвесей в межфазной области экстракционной системы водный раствор соли редкоземельного элемента (РЗЭ) – раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) или трибутилфосфата в органическом разбавителе хорошо известно. Взвеси, попадая в зону расслаивания, образуют объемный осадок, который нарушает работу экстракторов, снижает их производительность, длительность бесперебойной работы, а в некоторых случаях может создавать и аварийную ситуацию. Нередко причиной возникновения взвесей является наличие в системе примесей, инициирующих структурообразование. Однако и в «чистых» системах наблюдаются межфазные образования, ввиду появления малорастворимой соли, возникающей в результате химического взаимодействия соли лантанида и экстракционного реагента [1]. Межфазные образования, будучи извлеченными из системы, представляют собой твердообразный неоднородный материал, имеющий области с кристаллической и аморфной структурой. Возможность его применения или утилизации требует знания его свойств, некоторые из которых представлены в настоящем сообщении. Плотность материала по мере перехода в ряду лантаноидов от церия к лютецию в увеличивается в 2,5 раза, температура плавления – в 1,4 раза. Это обусловлено повышением доли кристалличности и уменьшением размера кристаллита. Природа разбавителя экстракционного реагента также приводит к изменению свойств межфазных образований.

Увеличение магнитной восприимчивости в 1,3 раза сопровождается изменением соотношения кристаллографических осей. Двукратное снижение электропроводности связано с уменьшением содержания воды в составе материала, подтверждаемое изменением интенсивности поглощения соответствующих полос в ИК спектрах образцов материалов.

Материал, перенесенный из межфазного слоя на стеклянную или металлическую подложку, обладает регулируемой способностью к смачиванию. Варьируя природой РЗЭ и разбавителя, начальным составом системы можно получать материал с величиной краевого угла смачивания от 36 до 145^0. Материал, нанесенный на алюминиевый, медный провод или хлопчатобумажную ткань, хорошо удерживается, а гидрофобные свойства модифицированных поверхностей сохраняются в течение достаточно длительного времени. Алюминиевый провод, покрытый тонкой пленкой материала межфазного образования, сохраняет гидрофобность в атмосферных условиях (диапазон температур 0^0C ÷ – 20^0C и влажность 60 ÷ 98 %) в течение двух месяцев. Однако толщина покрытия к концу испытаний заметно уменьшилась. Величина краевого угла смачивания хлопчатобумажной ткани, пропитанной материалом межфазных образований, после стирки уменьшилась на 5 %.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 19-03-00194 и Правительства Тульской области ДС/166 от 29.10.2020 г.

1. E.N. Golubina, N.F. Kizim. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021, Vol. 95, No. 4, pp. 659–676.

ФТОРОАММОНИЙНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ШЕЕЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Дьяченко А.Н., Егоров Ф.Г., Маисая К.З.

МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия, dyachenko@mirea.ru

Минерально-сырьевая база вольфрама представлена в основном минералами группы вольфрамита и шеелит, имеющие промышленное значение. Классические способы переработки вольфрамитовых и шеелитовых концентратов основаны на содовом спекании с последующим выделением вольфрамового химконцентрата на ионообменных смолах. Для снижения себестоимости передела и повышения чистоты полученного вольфрамового продукта в РТУ МИРЭА изучается новый фтороаммонийный способ переработки вольфрамовых концентратов.

В настоящей работе исследован процесс фтороаамонийный переработки шеелитового концентрата. В качестве модельной смеси был использован синтетический шеелит ($CaWO_4$), который разлагали методом спекания с фторидом (NH_4F) и бифторидом аммония (NH_4F-HF) для разделения вольфрамового и кальциевого составляющих.

$$CaWO_4 + NH_4F*HF = CaF_2 + (NH_4)_3WF_9 + NH_3 + H_2O$$

Температура спекания 200 ^{o}C. бифторид аммония брался без избытка и с избытком в 10%, 25% и 50% относительно стехиометрии. Время спекания шеелита с бифторидом аммония в лабораторных условиях составляло 1 и 2 часа. Общая схема эксперимента приведена на рис.1.

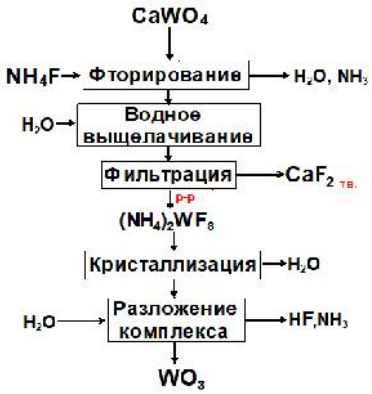


Рис.1 Фтороаммонийная схема переработки шеелита

В результате удалось количественно разложить шеелит и отделить твёрдый CaF_2 от вольфрама перешедшего в расвтор в виде $(NH_4)_3WF_9$ в виде раствора. В дальнейшем планируется перейти на лабораторное изучение реальных шеелитовых концентратов и исследование возможности очистки вольфрамового продукта от примесей.

1. Гедгагов Э. И., Бессер А. Д., Янаков В. Я., Смолярчук В. П. Анализ сырьевого рынка и способов переработки вольфрамовых концентратов для получения конкурентоспособной продукции // Институт «ГИНЦВЕТМЕТ» Москва, Русская горно-рудная компания, Москва – 19.02.2008
2. Иванков С. И., Литвинцев Э. Г., Петкевич Д. Г. Проблемы создания современных экологически малонапряженных технологий переработки комплексных вольфрамовых руд и пути их решения // ФГУП «ВИМС», ВИНИТИ, Москва – 2013

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГЕМИПОРФИРАЗИНА И ДИКАРБАГЕМИПОРФИРАЗИНА С Ca(II), Ni(II), Zn(II).

Ерошин А.В., Отлётов А.А., Жабанов Ю.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
Alexey.Yeroshin@yandex.ru

Макрогетероциклы и их металлокомплексы имеют широкий спектр применений. Гемипорфиразины (**H_2hp**) и дикарбагемипрофиразины (**H_2dchp**), а также их металлокомплексы могут быть использованы в качестве оптических ограничителей, нелинейных оптических и фотоэлектронных материалов.

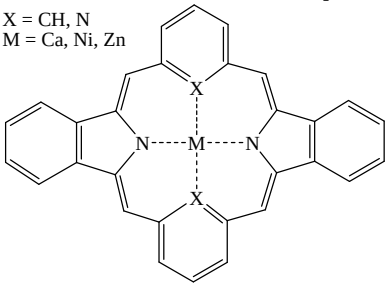


Рисунок 1. Схема комплексов **Mhp** (X = N) и **Mdchp** (X = CH).

В работе в приближении PBE0/pcseg-2 смоделированы электронные спектры поглощения комплексов **Mhp** и **Mdchp** (рис. 1). Согласно результатам расчётов, только **Nihp** имеет полосу поглощения в видимой области спектра (~ 412 нм), которая обусловлена переходом с ВЗМО на НСМО+1 ($b_1 \rightarrow a_2^*$). Остальные соединения поглощают в ультрафиолетовой области.

С помощью NBO-анализа распределения электронной плотности установлено, что природа химической связи M–N в комплексах **Mhp** и **Mdchp** существенно зависит от металла. Связь Ca–N в **Cahp** близка по свойствам к ионной (индекс связи по Вайбергу Q = 0.08 *e*), в то время, как связи Zn–N и, в особенности, Ni–N в комплексах **Mhp** имеют значительную ковалентную составляющую (Q = 0.23 *e* и 0.48 *e*, соответственно). В комплексе **Nihp**, в отличие от **Znhp**, дополнительно реализуются донорно-акцепторные взаимодействия LP(N) → $3d_{x^2-y^2}$(Ni), что обусловливает более выраженные ковалентные свойства связи Ni–N.

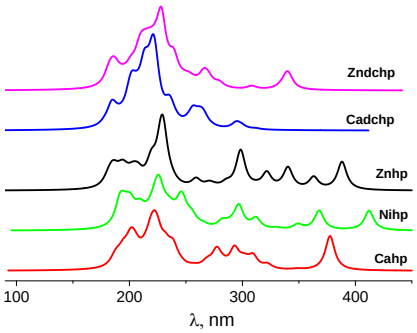


Рисунок 2. Смоделированные электронные спектры поглощения комплексов **Mhp** и **Mdchp**.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект МК-586.2020.3)

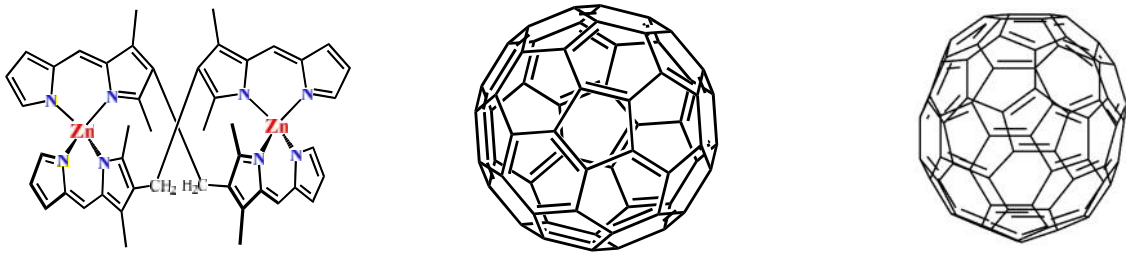
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ) ЦИНКА(II) И ФУЛЛЕРЕНОВ

Луканов М.М.[1,2], Ксенофонтов А.А.[1], Бичан Н.Г.[1], Антина Е.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
lukanov-9b@yandex.ru

Чрезвычайно важной современной задачей является замена топливных ресурсов различными альтернативными источниками энергии. Фотовольтаические системы, способные к генерации фототока

под действием света, являются экологически предпочтительным вариантом. Как правило, данные системы двухкомпонентны и состоят из донора (Д) и акцептора (А). В зависимости от типа взаимодействий Д с А выделяют ковалентные и нековалентные супрамолекулярные системы. В качестве А могут быть использованы фуллерены, протяжённая, замкнутая 3D-геометрия молекул которых облегчает делокализацию электронной плотности и зарядов. Как правило, фуллерен-содержащие системы способны из локального возбуждённого состояния рекомбинировать в «долгоживущие» состояния с разделёнными зарядами, что является важным параметром при выборе объектов исследования в фотовольтаике.

В данной работе были объединены результаты предыдущих исследований, доказавших эффективную супрамолекулярную самосборку бис(дипиррометенатов) цинка(II) ([Zn_2**L**$_2$]) с фуллереном C_{60}, а также результаты новых исследований с фуллереном C_{70} (рисунок 1).



[Zn_2**L**$_2$] C_{60} C_{70}

Рисунок 1 - Объекты исследования

Несмотря на общую химическую природу, молекулы C_{60} и C_{70} имеют различное геометрическое строение: C_{60} представляет собой усечённый икосаэдр, а вытянутая форма C_{70} напоминает мяч для регби, вследствие чего наблюдаются значительные изменения в процессах супрамолекулярного комплексообразования с [Zn_2**L**$_2$]. Молекула C_{70} для супрамолекулярного комплексообразования выбирает только наименее метилированный из тетра-, окта-, и декаметилзамещенных комплексов [Zn_2**L**$_2$], в то время как C_{60} вступает в эффективную самосборку с любым из трех алкилзамещенных [Zn_2**L**$_2$]. Строение и физико-химические свойства данных систем в растворе и твёрдой фазе были исследованы с использованием различных физико-химических методов анализа. Для обоснования возможности использования данных систем для нужд фотовольтаики проведены электрохимические исследования, подтвердившие фотоактивность и перспективность данных соединений.

МЕТОДЫ РАСТВОРНОЙ ХИМИИ ДЛЯ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА

Павлова К.А., Садкова К.С., Филатова Н.В., Косенко Н.Ф.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
zyanata@mail.ru

Сложные оксиды со структурой минерала шпинели являются одним из перспективных классов неорганических соединений. Шпинели могут обладать каталитическими, теплоизоляционными, люминесцентными, магнитными, электрическими свойствами и т.п. Появление новых данных о составах и свойствах этой группы соединений расширяет возможности создания новых функциональных материалов.

Весьма перспективными для синтеза шпинелей являются конденсационные способы, основанные на получении дисперсных частиц из систем, содержащих вещества, распределенных на атомном или молекулярном уровне. Из их большого разнообразия нами были выбраны химическое осаждение / соосаждение и горение ксерогелей для синтеза ряда шпинелей (алюминатов и хромитов магния и цинка).

Первый из этих методов предусматривает получение осадков, чаще всего в виде гидроксидов, карбонатов или оксалатов, с последующей их термообработкой при подходящей температуре.

В качестве исходных реагентов обычно используют нитраты или ацетаты соответствующих металлов, а осадителем служат растворы аммиака, щелочи, карбонатов / гидрокарбонатов аммония, щавелевой кислоты и т.п. Этот метод относится к очень доступным, однако не позволяет получить частицы размерами меньше 100 нм из-за довольно высокой температуры разложения осажденных соединений,

при которой возможно частичное спекание. Для горения / сжигания предварительно готовят ксерогели из растворимых солей, которые легко восстанавливаются (обычно нитратов), и органических соединений в качестве восстановителя, или топлива. В ходе горения выделяется большое количество газообразных веществ (N_2, CO_2, H_2O), разрыхляющих синтезируемое соединение, обеспечивая его тонкодисперсное состояние. Данный метод интересен тем, что дает возможность в отдельных случаях получить целевой продукт без дополнительного отжига. Так, сжигание ксерогеля из нитратов цинка и хрома в присутствии янтарной кислоты привело к формированию хромита цинка – важного функционального соединения (рис. 1).

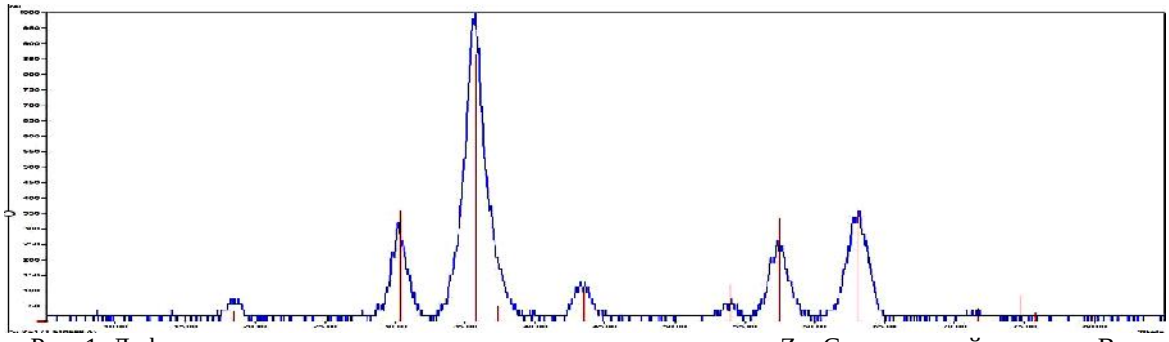


Рис. 1. Дифрактограмма продукта горения ксерогеля из нитратов Zn, Cr и янтарной кислоты. Все указанные пики относятся к хромиту цинка

Научное исследование выполнено при поддержке гранта на выполнение инициативных научно-исследовательских проектов Ивановского государственного химико-технологического университета (31-ISUCT-21)

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛЁНКИ ФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА

Одинцова Е.Г.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
oeg@isc-ras.ru

Актуальной проблемой химии материалов является прогнозирование структуры полупроводниковых органических плёнок, исходя исключительно из химической природы компонентов. Успешное решение данной проблемы создаёт предпосылки для оптимизации условий формования плёнок, не прибегая к трудоёмкому методу проб и ошибок. Естественной альтернативой этому методу является компьютерное моделирование плёнок с помощью молекулярной динамики (МД). В связи с этим в настоящей работе с помощью МД построена компьютерная модель тонкой плёнки незамещённого фталоцианина цинка (ZnPc), применяемого в производстве органических солнечных ячеек и полевых транзисторов. Более того, данная плёнка представляет интерес и как объект моделирования, поскольку ZnPc проявляет сложное фазовое поведение, которое, тем не менее, хорошо исследовано структурно-физическими методами.

Цель исследования: построить молекулярно-динамическую модель тонкой плёнки ZnPc, показать новые возможности МД как инструмента исследования механизмов формирования и прогнозирования структуры тонких органических плёнок. Моделирование процесса образования пленки проводилось в программном пакете пакета GROMACS 5.1.5 в NVT-ансамбле при нормальных условиях.

Для поддержания постоянной температуры применялся термостат Нозе-Хувера, а для интегрирования уравнений движения использовался алгоритм «leap-frog». Дальнодействующие электростатические взаимодействия учитывались с помощью модифицированного метода суммирования по Эвальду, для ограничения по всем длинам связей применялся алгоритм LINCS.

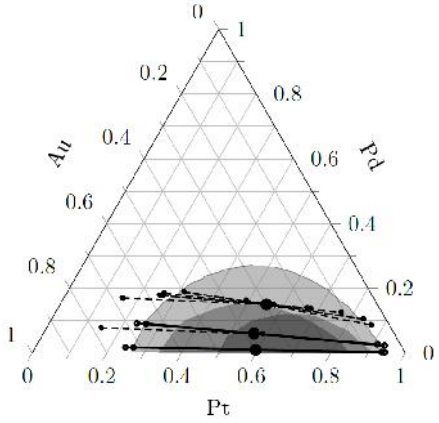
В докладе рассматриваются этапы формирования структуры пленки, последовательно анализируются её монослои. Показано, что важную роль в этом процессе играют соотношение силы взаимодействия молекул ZnPc монослоя с подложкой и между собой. Представленные результаты получены благодаря рациональному использованию сочетания метода МД и визуализации. Вычислены структурно-динамические характеристики монослоев пленки. Проведен целенаправленный ретроспективный анализ структуры плёнки, отталкиваясь от тех характеристик конечной модели, которые сложно объяснить тривиальной схемой.

Путём сопоставления с экспериментальными данными установлено, что построенная модель хорошо воспроизводит ключевые структурные особенности плёнки ZnPc на поверхности Ag(111).–Планируемое использование результатов работы: прогнозирование влияния полярных заместителей в молекуле ZnPc и низкомолекулярных органических добавок на структуру плёнки.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 19-03-00090-а).

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ РАССЛАИВАНИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Федосеев В.Б.
Институт металлоорганической химии Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
vbfedoseev@yandex.ru

Размерные эффекты при фазовых превращениях проявляются на диаграммах состояния в виде заметных смещений характеристических точек и линий. Для тройных систем результаты, отображающие влияние размеров на фазовые диаграммы, в литературе практически отсутствуют [1]. Приведены примеры фазовых диаграмм, демонстрирующих размерные эффекты для трёхкомпонентных расслаивающихся растворов. Рассмотрены смеси, описываемые уравнениями состояния регулярного раствора (Au–Pt–Pd), Флори-Хаггинса (ПММА–ацетон–гексан), NRTL (анилин−метилциклопентан−гексан). Численный анализ функции Гиббса позволяет описать как глобальное термодинамическое равновесие, так и множество метастабильных состояний. На приведенной в качестве примера диаграмме показана область расслаивания раствора Au–Pt–Pd в макросостоянии (светло серая). Для частиц радиусом 250 нм показаны ноды стабильных и метастабильных (пунктир) состояний для трёх составов (точки) и две перекрывающиеся области (темно серые), в которых core-shell структура выгоднее гомогенного раствора. Области соответствуют разному положению сосуществующих фаз в core-shell структуре. В перекрывающейся области гетерогенные состояния конкурируют между собой. Следствием может быть бистабильность фазового равновесия. Вне выделенных областей анализ функции Гиббса обнаруживает множество метастабильных по отношению к гомогенному раствору гетерогенных состояний. С приближением к бинодали (для макросистемы) возрастает число метастабильных состояний далёких от состава сосуществующих растворов в макросистеме. При уменьшении объема частицы области стабильных core-shell состояний и степень их перекрытия уменьшаются и исчезают. На основе результатов моделирования сформулирован ряд закономерностей. Уменьшение объёма смеси приводит к существенному изменению области гомогенности. При этом взаимная растворимость компонентов в гетерогенном состоянии зависит от объёма системы, исходного состава смеси, положения сосуществующих растворов в core-shell структуре. Сплав Au–Pt–Pd используется в топливных ячейках, свойства и структура частиц существенно влияют на каталитическую активность. Описанные закономерности имеют термодинамическую природу, в разной степени они воспроизводятся в других тройных системах.



Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН,

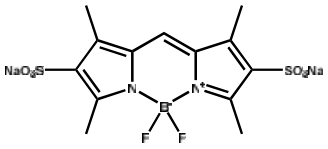
1. V.B. Fedoseev // *Tech. Phys. Lett*. 2021. **47**(2). 135–138.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ BODIPY С ТРАНСПОРТНЫМИ БЕЛКАМИ КРОВИ

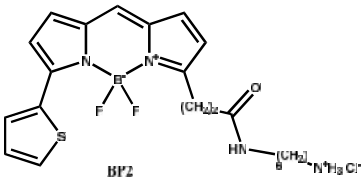
Бочаров П.С.[1,2], Ксенофонтов А.А.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
bochpavl@gmail.com

В настоящее время такой перспективный класс флуорофоров как BODIPY (BP, бор(III)дипиррометенаты) пользуется большим интересом со стороны ученых, что связано с их уникальными физико-химическими

свойствами, в первую очередь спектральными. Большинство соединений данного класса гидрофобны, что сильно затрудняет их использование для маркировки биообъектов. Водорастворимость **BP1** и **BP2** создает предпосылки их использования для зондирования и маркировки различных биообъектов, например, сывороточных альбуминов (SA).



BP1



BP2

Целью работы стало изучение процессов взаимодействия водорастворимых BP с бычьим и человеческим сывороточными альбуминами (BSA и HSA, соответственно) с использованием широкого набора спектральных методов (спектрофотометрическое и флуоресцентное титрование, синхронная и 3D спектроскопия) и молекулярного докинга.

Спектрофлуориметрическое исследование показало сильное тушение флуоресценции обоих BP в присутствии SA, протекающее преимущественно за счет образования супрамолекулярного нефлуоресцирующего комплекса BP-SA, а рассчитанные значения констант Штерна-Фольмера, а также констант связывания продемонстрировали высокую стабильность образуемых супрамолекулярных систем, причем комплекс с **BP2** характеризуется большей стабильностью, о чем также свидетельствует более сильное тушение флуоресценции с увеличением концентрации SA. Кроме того, было обнаружено, что **BP1** обладает высокой селективностью по отношению к HSA при одновременном присутствии двух альбуминов в растворе. Также были определены пределы детектирования HSA в моче человека.

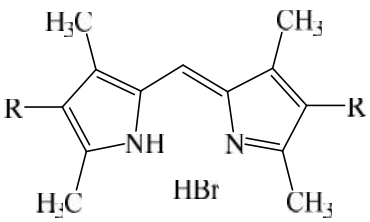
Для определения наиболее вероятных сайтов связывания BP в молекуле белка был проведен молекулярный докинг, который также позволил определить теоретически термодинамические параметры взаимодействия BP с белком и подтвердить стабильность образуемых супрамолекулярных комплексов за счет преобладающих специфических взаимодействий. Основной вклад в образование комплекса вносит образование водородных связей между BP и аминокислотными остатками SA.

Таким образом, BP создает предпосылки для визуализации транспортных белков крови, а также для их дальнейшего использования в качестве маркеров различных биообъектов в организме и количественного определения HSA в физиологических жидкостях человека.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-197.2021.1.3).

ХЕМОСЕНСОРНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ДИПИРРОМЕТЕНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ Zn^{2+}: СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОТКЛИКИ, TEST-STRIPS

Красовская З.С.[1,2], Бумагина Н.А.[2], Антина Е.В.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
zina.krasovskaya.2001@mail.ru



R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7

В докладе представлены результаты исследования хемосенсорной чувствительности ряда дипиррометенов как аналитических агентов для определения катионов Zn^{2+}. Методом спектрофотометрического титрования изучены реакции комплексообразования $Zn(AcO)_2$ с алкилзамещенными дипиррометенами (HL) в ДМФА (рис. 1). Оценены константы (lgK^o) реакций комплексообразования HL с $Zn(AcO)_2$. Максимальное значение lgK^o = 10.9 получено для реакции гексаметилзамещенного дипиррометена с $Zn(AcO)_2$. Замена двух β-метильных заместителей в молекуле дипиррометена на H или C_2H_5-заместители приводит к небольшому понижению lgK^o (10.5 и 9.7, соответственно). Введение в β-положения каждого из пиррольных колец дипиррометенового хромофора более протяженных алкильных C_3H_7-групп снижает lgK^o (до 9.3) вследствие ослабления индуктивного эффекта протяженных алкильных заместителей.

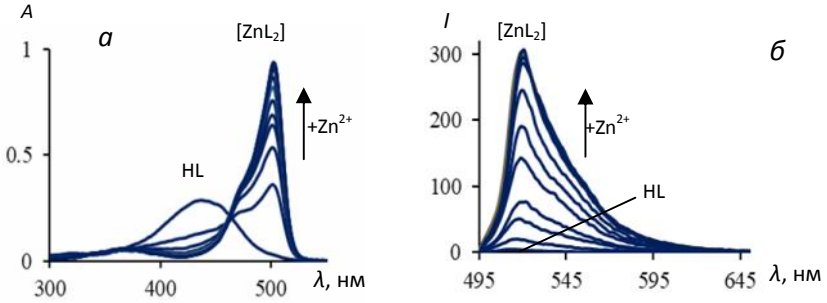


Рис. 1. Хромофорный (*а*) и флуоресцентный (*б*) отклики дипиррометена (R = CH_3) в присутствии $Zn(AcO)_2$ в ДМФА.

Спектрофлуориметрическое титрование раствора HL раствором $Zn(AcO)_2$ в ДМФА (рис. 1*б*) сопровождается почти 100-кратным разгоранием флуоресценции (флуоресцентный отклик I/I_o). Оценены селективность и предел флуоресцентного обнаружения ($4\cdot10^{-8}$ моль/л) ионов Zn^{2+} с использованием гексаметилзамещенного дипиррометена (R = CH_3).

Предложены тест-системы для экспресс-анализа ионов Zn^{2+} в водных растворах. При погружении допированных дипиррометеновым красителем test-strips в раствор $Zn(AcO)_2$ в воде, наблюдается быстрый колористический «naked-eye» отклик. С ростом концентрации $Zn(AcO)_2$ в растворе исходная лимонно-желтая окраска test-strips изменяется от бледно-оранжевого до бордово-красного цвета. Яркое изменение цвета растворов, высокие спектрально-флуоресцентные отклики, сопровождающие процесс комплексообразования $Zn(AcO)_2$ с HL, высокие селективность и предел обнаружения свидетельствуют об эффективности использования дипиррометенов в качестве аналитических агентов для определения Zn^{2+} в органических и водных средах.

ПОЛУЧЕНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ ТРИАДЫ НА ОСНОВЕ КАРБАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОРФИРИНА КОБАЛЬТА(II) И ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНА.

Мозгова В.А.[1,2], Бичан Н.Г.[1], Червонова У.В.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет*
mozgova.varvara@mail.ru

Последнее время активно ведутся исследования в области подготовки и изучения донорно-акцепторных ансамблей, на основе металлопорфиринов, способных к фотоиндуцированному переносу энергии и электронов.

Химические структуры порфиринов можно систематически модифицировать, чтобы понять влияние структурных свойств на важные физико-химические свойства, такие как способность к координации различных лигандов, фотоативные свойства. Поэтому в продолжение исследований производных 5,10,15,20-мезо-тетрафенилпорфина кобальта(II) как донорных платформ для построения фотоативных супрамолекулярных систем, был получен новый комплекс кобальта(II) с 5,10,15,20-тетракс[4- (3,6-ди-трет-бутилкарбазол-9-илбензоилокси)]фенилпорфирином ($Co(Carb)_4P$, структурная формула представлена на рисунке).

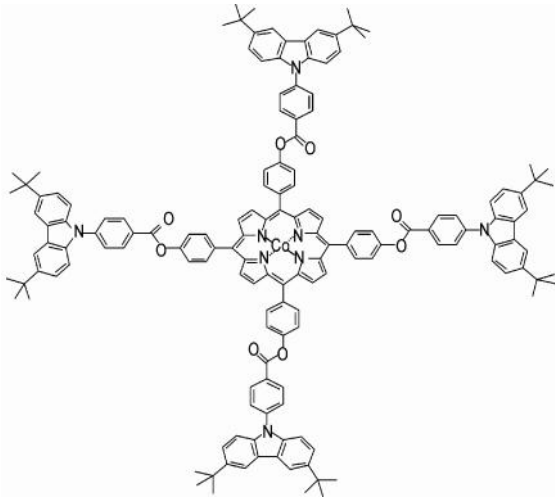


Рис. Структурная формула 5,10,15,20-тетракс[4-(3,6-ди-трет-бутилкарбазол-9-илбензоилокси)]фенилпорфинато)кобальта(II)

Реакция самосборки супрамолекулярной системы на основе $Co(Carb)_4P$ и 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидина (PyC_{60}) была изучена спектрофотометрическим методом молярных отношений и методом избыточных концентраций в среде толуола при 298K. Для процессов, протекающих при взаимодействии $Co(Carb)_4P$ с PyC_{60}, удается обнаружить установление двух равновесий.

Первое устанавливается сразу после сливания растворов реагентов, а второе – во времени. Спектральные изменения соответствуют образованию шестикоординированного порфирина кобальта(II). В

электронных спектрах поглощения наблюдаем рост новой полосы в области 440 нм. Конечным продуктом данной реакции является супрамолекулярная система состава 2:1. Образование донорно-акцепторной триады было дополнительно подтверждено данным ИК, ^{1}H ЯМР спектроскопии.
Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации: МК-1741.2020.3. Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

АКСИАЛЬНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ (5,10,15,20-(ТЕТРА-*p*-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)ПОРФИНАТО)КОБАЛЬТА(II) С 1'-N-МЕТИЛ-2'-(ПИРИДИН-4-ИЛ)ПИРРОЛИДИНО[3',4':1,2][60]ФУЛЛЕРЕНОМ

Климова И.А., Моторина Е.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
evm@isc-ras.ru

Интерес к металлическим производным порфиринов в качестве электронодоноров обусловлен возможностью формировать на их основе супрамолекулярные системы с применением подхода целенаправленного аксиального донорно-акцепторного присоединения специфических фотоактивных молекул – акцепторов электронной плотности [1]. Подражание фотосинтетическим системам с помощью синтетических модельных соединений важно для дальнейшего понимания процесса биоэнергетики. Исследования в этой области открывают перспективы для технологических достижений в области преобразования солнечной энергии и создания молекулярной оптоэлектроники [2]. Целью настоящей работы были поиск и исследование новых устойчивых супрамолекулярных систем с интересными электроннооптическими свойствами на основе комплексов порфиринов и Ру-замещенного фуллеропирролидина. По известным методикам синтезированы комплекс (5,10,15,20-(тетра-*p*-трифторметилфенил)порфинато)кобальта(II) (CoT*p*-CF_3PP) и 1'-N-метил-2'-(пиридин-4-ил)пирролидино[3',4':1,2][60]фуллерен (PyF), их структура подтверждена спектральными методами (УФ, видимая, ИК и ^{1}H ЯМР). Оптические характеристики в контролируемых условиях ($C_{МР}$, C_{PyF}, $\lambda_{раб}$, T(K), среда – толуол) были получены путем измерения электронных спектров поглощения (ЭСП) комплекса кобальта в толуоле и в смесях толуол – PyF с нарастающей концентрацией последнего. Система CoT*p*-CF_3PP–PyF–толуол изучена методами спектрофотометрического титрования и химической кинетики при 298 K в широком диапазоне концентраций PyF. Получено полное кинетическое описание превращения, определены уравнение скорости и константа скорости лимитирующей стадии. Обоснована перспектива использования триады Co^{II}P - 2PyF в качестве имитатора фотосинтетической антенны. Проведена аналогия с изученными ранее работами, в которых донорно-акцепторная самоорганизация сопровождается фотоиндуцированным переносом электронов (ПЭТ) [3, 4].
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370002. Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

1. R. Ganesamoorthy, G. Sathiyan, P. Sakthivel. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2017, **161**, 102-148.
2. M. Faustova, E. Nikolskaya, M. Sokol, M. Fomicheva, R. Petrov, N. Yabbarov. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, **3**, 8146-8171.
3. E.N. Ovchenkova, N.G. Bichan, N.O. Kudryakova, T.N. Lomova. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **15**, 382-388.
4. T.N. Lomova, E.V. Motorina, E.G. Mozhzhukhina, M.S. Gruzdev. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2020, **24**, 1225-1232.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА ГИДРОФИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ С БИДЕНТАНТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В БУФЕРНЫХ И МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Кайгородова Е.Ю., Мамардашвили Г.М.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
key@isc-ras.ru

Супрамолекулярная химия – одна из наиболее популярных, стремительно развивающихся областей экспериментальной химии. Последние достижения супрамолекулярной химии и наиболее перспективные области её практического применения связаны с процессами молекулярного распознавания и

образования новых, пространственно предорганизованных структур за счёт процессов самосборки и самоорганизации.

Целью работы было создание и изучение свойств самособирающихся супрамолекулярных систем на основе гидрофильных катионных и анионных порфиринатов Co(III), Zn(II) и Ru(II) в буферных и мицеллярных растворах. Методом спектрофотометрического титрования, одномерной и двумерной ^{1}H-ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии было установлено, что способностью к самосборке в присутствии бидентатных лигандов в водных средах обладают только анионные (сульфопроизводные) порфиринаты Co(III), причем наиболее устойчивые супрамолекулярные димеры соответствующие порфиринаты образуют с 4,4'-дипиридилом (DPy). Помимо вышеуказанных димеров, продуктами взаимодействия Co(III)P$^-$ в зависимости от концентрации лиганда могут быть моно- и бис-аксиальные комплексы Co(III)P$^-$(DPy)(H_2O) и Co(III)P$^-$(DPy)$_2$. Рассчитано распределение частиц по мольным долям димера, моно- и бис-аксиального комплексов в зависимости от концентрации DPy.

Графический анализ экспериментальных значений коэффициентов самодиффузии, рассчитанных спектров DOSY показал, что при добавлении 0,7 эквивалента DPy к раствору порфирина продуктами самосборки могут быть не только супрамолекулярные димеры, но и более крупные тетрамеры, состоящие из четырёх тетапирролов и трёх связывающих их лигандов. Была исследована устойчивость порфиринового димерного комплекса в мицеллярных растворах ПАВ различного строения – бромиды цетилтриметиламмония и миристилтриметиламмония. Установлено, что процессы мицеллирования димера молекулами ПАВ приводят к восстановлению катиона кобальта CoIII/CoII, что сопровождается разрушением порфиринового димера.

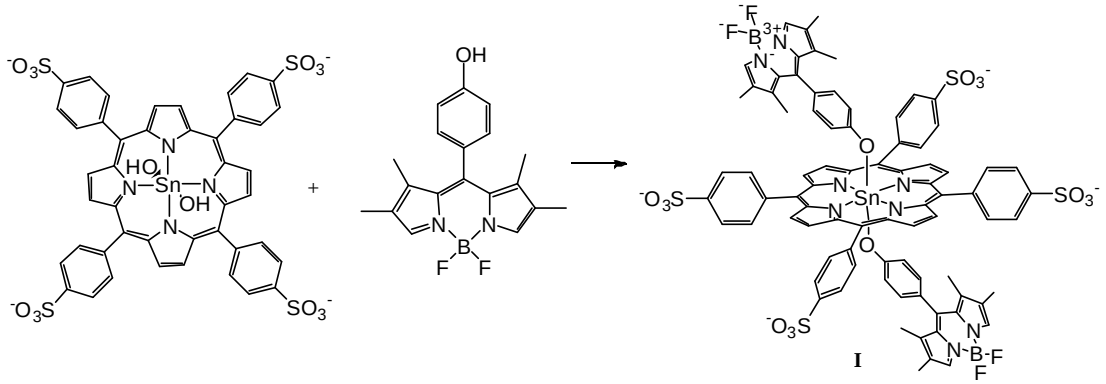
Время восстановления Co(III)/(II) зависит от природы ПАВ, его концентрации и температуры и составляет от несколько часов (CTAB), до несколько дней (MTAB). При низких концентрациях и температуре в случае миристила супрамолекулярный димер распадается лишь частично. Таким образом, локализация в сферические мицеллы ПАВ разной природы позволяет контролировать время существования супрамолекулярного димера в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20079)

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТРИАДЫ BODIPY-Sn(IV)-ПОРФИРИН - BODIPY В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Кайгородова Е.Ю., Дербишина У.М., Мамардашвили Г.М.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
key@isc-ras.ru

Порфирины и BODIPY обладают большими возможности с точки зрения настройки фотофизических свойств путем изменения их структуры. Объединение порфириновых и BODIPY фрагментов в одном супрамолекулярном комплексе позволяет получить соединения с новыми уникальным фотофизическим свойствам. Кипячением Sn(IV)-5,10,15,20-тетра(4-сульфофенил)-порфирина и 1,3,5,7-тетраметил-8(4-гидроксифенил)BODIPY в водном ДМФА были получены и идентифицированы комплексом физико-



I

химических методов водорастворимые триады BODIPY-SnP-BODIPY(I): Методами электронной и флуоресцентной спектроскопии были изучены роторные свойства триады и её отдельных фрагментов в бинарном растворителе вода-глицерин. Установлено, что в составе триады I флуоресценция как порфириновых фрагментов (SnP), так и BODIPY незначительно ослабляется, предположительно, за счет фотоиндуцированного переноса энергии с порфиринатного фрагмента на фрагмент BODIPY при λ_{ex} =420

нм, и с фрагмента BODIPY на порфиринатный макроцикл при λ_{ex} =495 нм. Однако, если у порфирината (SnP) с гидроксильными лигандами флуоресценция в бинарном растворителе с увеличением концентрации глицерина меняется незначительно, то для свободных молекул BODIPY характерна практически прямая зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации глицерина в очень широком интервале вязкости. Зависимость флуоресценции триады I в бинарном растворителе вода-глицерин носит экстремальный характер - резко возрастая при небольших добавках глицерина она достигает своего максимума в водных растворах, содержащих 40% глицерина.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования созданной триады в качестве эффективного флуоресцентного молекулярного ротора для зондирования вязкости раствора в интервале от 1,5 до 5,0 Па·с и неприменимости в средах с высокой вязкостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00078).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЦИНКА(II) ПРИ ПОМОЩИ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ВИТАМИНА B_6 В РАСТВОРЕ

Завалишин М.Н., Гамов Г.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
zavalishin@gmail.com

С развитием промышленности и других видов человеческой деятельности, все большее количество поллютантов попадает в водоемы, вызывая загрязнение воды и гибель организмов. Разработка хемосенсоров на токсичные анионы и катионы тяжелых металлов, обладающих высокой чувствительностью и селективностью, является важной практической задачей. Длительное воздействие высоких концентраций ионов Zn^{2+} оказывает негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. Поэтому целью настоящей работы является синтез, определение сенсорных свойств на ионы Zn^{2+} гидразона пиридоксаль-5-фосфата и 2-метил-3-фуроилкарбогидразида (PLP-2M3FH). Синтез гидразона был осуществлен в водном растворе по методике [1].

Строение сенсора подтверждено методами ИК-спектроскопии, ^{1}H, ^{13}C ЯМР и MALDI TOF масс-спектрометрии. Сенсор PLP-2M3FH селективно усиливает флуоресценцию в присутствии ионов Zn^{2+} (рис.1) в растворе ДМСО/Tris-HCl, pH 7.4 (90:10 об. %).

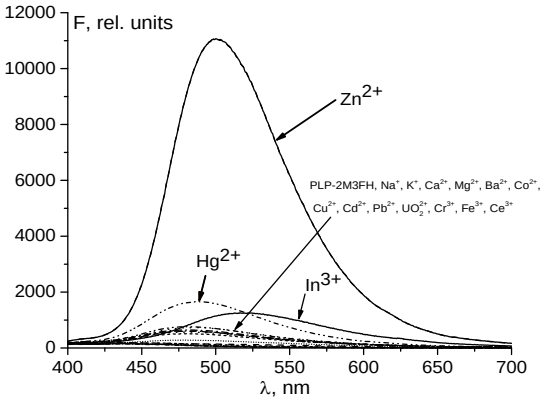


Рис. 1 - Флуоресцентные спектры сенсора PLP-2M3FH (20 μM) с различными катионами металлов (20 μM) в растворе ДМСО/Tris-HCl, pH 7.4 (90:10 об. %).

Установлено, что интерферирующими катионами для качественного определения Zn^{2+} в растворе являются Ni^{2+}, Co^{2+}, Ce^{3+} и Fe^{3+} при одновременном присутствии двух ионов в равной концентрации. Анионы, такие как F^-, Cl^-, Br^-, I^-, $PO_4^{3-}$$NO_3^-$, SO_4^{2-}, не мешают определению ионов цинка при помощи хемосенсора PLP-2M3FH. Предел обнаружения ионов Zn^{2+} в растворе составляет 0.018 μM. Сенсор успешно протестирован на определение ионов цинка в водных растворах, в том числе на растворе лекарственного препарата «Цинктерал – Тева».

Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам Президента РФ (проект № 14.Z56.20.2026-MK)

1. G.A. Gamov, A.N. Kiselev, V.V. Aleksandriiskii, V.A. Sharnin. *J. Mol. Liq*, 2017, **248**, 1148-1155.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ МУЛЬТИДОМЕННЫХ BODIPY

Каляманова Я.Э.[1], Ксенофонтова К.В.[1], Молчанов Е.Е.[1], Румянцев Е.В.[1,2], Марфин Ю.С.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия*
yana.whynnot@gmail.com

Борфторидные комплексы дипиррометена (BODIPY) являются популярным классом малых органических люминофоров. BODIPY-люминофоры обладают рядом уникальных свойств – высокой устойчивостью, большими молярными коэффициентами поглощения, высокими квантовыми выходами флуоресценции, относительно небольшими стоксовыми сдвигами, узкими пиками поглощения и испускания. Кроме того, данные свойства можно настраивать для конкретных применений за счет варьирования не только заместителей в остове дипиррина, но и числа дипирриновых доменов в конечной структуре. В рамках настоящей работы авторы задались целью изучить зависимость спектральных свойств красителя на основе BODIPY от природы растворителя

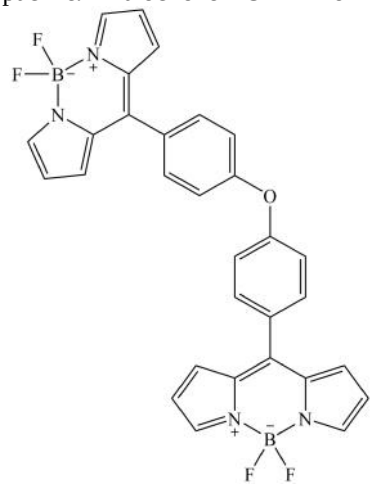


Рисунок 1 – Структура объекта исследования

В качестве объекта исследования был выбран BODIPY-флуорофор, который содержит в своем составе несколько дипирриновых фрагментов, связанных через объемный кислородсодержащий ароматический заместитель (рисунок 1).

Для исследуемого соединения были получены спектры поглощения и испускания в ряду растворителей, а также рассчитаны основные фотофизические характеристики: относительный квантовый выход флуоресценции, молярный коэффициент поглощения, время жизни возбужденного состояния, константы скорости излучательной и безызлучательной дезактивации. Таким образом, результаты настоящей работы являются базой для разработки потенциальных путей применения схожих соединений в оптике, сенсорике и биомедицине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90232).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕПТИДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ С МИЦЕЛЛАМИ

Курбатова М.С., Баранников В.П.
Институт химии растворов им Г.А. Крестова, Российская академия наук, Иваново, Россия
msk@isc-ras.ru

Взаимодействие пептидов и протеинов с мицеллами – широко распространенный процесс в биологических объектах, пищевых продуктах, косметике, лекарственных препаратах, моющих средствах, биотехнологических системах. Остается дискуссионным вопрос о механизме взаимодействия этих соединений с мицеллярными агрегатами, глубине и возможности проникновения в каналы мицеллы, влияния структуры и природы боковых цепей пептидов на избирательность взаимодействия.

В рамках квантово-химического моделирования выявлены существенные детали механизма взаимодействия пептидов с фрагментами заряженных мицелл (додецилсульфата натрия, фосфотидилхолина и цетилпиридиния хлорида), определены реакционные центры пептидов и мицелл, обеспечивающих связывание. Установлено, что комплексы пептидов с анионными мицеллами стабилизированы электростатическими взаимодействиями, что подтверждают результаты о понижении отрицательного дзета-потенциала мицелл при добавках пептидов, и водородными связями NH…OS между протонированными амино-, имидазольной группами, а также амидным фрагментом пептидов и кислородом сульфатной или фосфатной группы. Моделирование методом МД подтверждает образование межмолекулярных водородных связей при взаимодействии пептидов с мицеллой. Установлено, конфигурации образующихся комплексов, зависят от разветвленности и числа реакционных центров в структуре пептида.

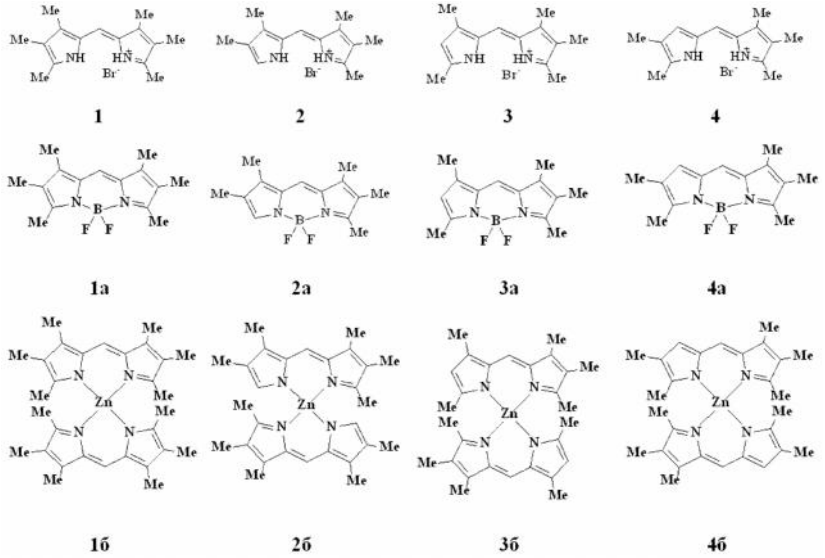
Экспериментально изучены тенденции в изменении ζ-потенциала и среднего диаметра мицелл при различных добавках пептидов. Показано присутствие ионов пептидов в двойном электрическом слое анионных мицелл. Установлен эффект сжатия мицелл под влиянием добавок дипептидов. Методом калориметрии измерены энтальпии переноса дипептидов из воды в мицеллярный раствор. Установлено, что эндоэффект взаимодействия цвиттер-ионных пептидов с мицеллами возрастает с ростом гидрофобности боковых радикалов пептидов. Наличие положительно заряженных боковых групп в цепи пептидов (Gly-L-His, β- Ala-L-His, L-Lys-L-Lys) приводит к усилению экзотермического эффекта взаимодействия мультиполюсных пептидных ионов с анионными мицеллами за счет усиления электростатического взаимодействия и водородного связывания с ПАВ. Экзотермический эффект зависит от доли катионных, цвиттерионных и анионных форм, существующих в растворе при каждом значении pH. Полученные количественные характеристики, закономерности и механизмы взаимодействия пептидов с мицеллами способствуют развитию физико-химических принципов создания молекулярных устройств (липидных наноконтейнеров, пептидных антибиотиков, биорецепторов и др.), которые могут быть прикреплены к поверхности мембран, погружены в гидрофобную часть или заключены во внутреннем водном пространстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-90223.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ БОРА(III) И ЦИНКА(II)

Догадаева С.А.[1], Березин М.Б.[2], Антина Е.В.[1,2]
[1]*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
sonya_dogadaeva@mail.ru

В настоящее время большое внимание ученых привлекают дипиррометены и координационные соединения на их основе. Обладая интенсивным поглощением и флуоресценцией, фото- и термостабильностью, они находят применение в различных областях науки и техники, в качестве лазерных красителей, преобразователей солнечной энергии, химических зондов и сенсоров, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и др.



Цель работы заключалась в исследовании влияния несимметричного алкильного замещения в одном из пиррольных циклов дипиррометенатов B(III) и Zn(II) на изменение их физико-химических свойств.

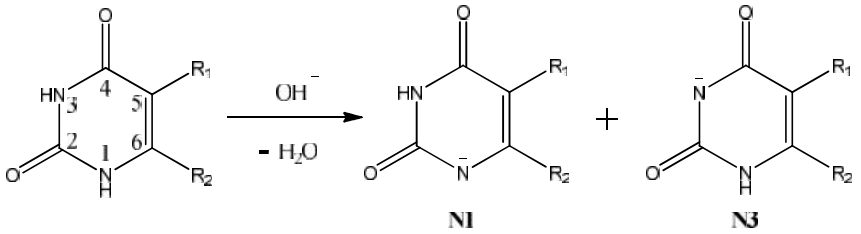
Полученные результаты свидетельствуют о том, что при удалении одной метильной группы из *α*-, *β*- или *β´*-положений пиррольных циклов происходит искажение геометрии молекул BODIPY **1а-4а**. Деалкилирование *α*- и *β*-положений приводит гипсохромному смещению максимумом интенсивной полосы в электронных спектрах поглощения (ЭСП) и испускания соединений **2а,б** и **3а,б** относительно полностью замещенных комплексов **1а** и **1б**, а одно незамещенное *β´*-положение дает батохромный сдвиг максимума первой полосы **4а** и **4б** по сравнению с **1а** и **1б**. Значения квантовых выходов флуоресценции BODIPY **1а-4а** близки и достигают 0.99. Природа растворителя не оказывает влияния на значение квантового выхода флуоресценции соединений **1а**, **3а** и **4а**. Однако в случае *α*-незамещенного комплекса **2а** происходит уменьшение квантового выхода при переходе от неполярных (циклогексан, гексан)

растворителей к полярным (спирты, ДМФА). Комплексы цинка(II) обладают менее интенсивными флуоресцентными свойствами, по сравнению с BODIPY. Квантовый выход флуоресценции соединений **1б-4б** составляет ~10%. В работе также представлены результаты исследования фотостабильности **1а,б–4а,б** в растворе под действием УФ излучения и термостабильности **1-4** и **1а,б–4а,б** твердой фазе в инертной атмосфере.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА 5-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 6-МЕТИЛ- И 6-АМИНОУРАЦИЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ахияров А.А., Лобов А.Н., Иванов С.П.
Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия
akhiyarovaydar@gmail.com

Растущий интерес к исследованиям азотсодержащих гетероциклических соединений обусловлен, главным образом, их биологической и фармацевтической активностью. Яркими представителями этого класса являются пиримидиновые основания, в частности, урацил. Известно, что урацил и его производные, замещенные в 5 и 6 положении пиримидинового кольца, являются слабыми двухосновными кислотами, диссоциирующими по N-H связям [1]. Введение заместителей при C=C связи может существенно влиять не только на значения константы диссоциации данных урацилов, но и на порядок диссоциации по первой ступени [2]. Несмотря на то, что различными методами установлены величины констант диссоциации многих производных урацила, нет однозначного мнения о том, в каком положении пиримидинового кольца происходит депротонирование. Целью данной работы является изучение кислотно-основных свойств 5-замещенных производных 6-метил- и 6-аминоурцилов в водных растворах. По результатам данных ЯМР спектроскопии, при добавлении эквимолярных количеств KOH к водным растворам производных урацила преимущественно образуется анион N1.



1) R_1 = H, R_2 = CH_3; 2) R_1 = R_2 = CH_3; 3) R_1 = CN, R_2 = CH_3; 4) R_1 =CHO, R_2 = CH_3;
5) R_1 = NH_2, R_2 = CH_3; 6) R_1 = H, R_2 = NH_2; 7) R_1 = NO, R_2 = NH_2

Определены значения констант диссоциации (pK_{a1}) для указанных соединений в водных растворах спектрофотометрическим и потенциометрическим методом, установлены термодинамические характеристики кислотно-основного равновесия. Предложен спектрально-люминесцентный метод определения pK_{a1} на примере водных растворов 6-аминоурацила и тимина. Для установления механизма депротонирования некоторых производных урацила по стандартной методике [3] синтезированы N1 и N3 метилзамещенные производные.

1. M.M. Taqui Khan, S. Satyanarayana, M.S. Jyoti, Ch.A. Lincoln. *Indian J. Chem.*, 1983, **№ 5,** 357-363.
2. M.G. Ilyina, E.M. Khamitov, S.P. Ivanov, et al. *Comput. Theor. Chem.*, 2016, 81-101.
3. S. F. Petrova, T. R. Nugumanov, A. N. Lobov, et.al. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, **№ 1**, 136-139.

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: НОВЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ

Болматенков Д.Н.[1], Ягофаров М.И.[1], Соломонов Б.Н.[1], Нотфуллин А.А.[1]
[1]*Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*
bolmatenkov@yandex.ru

Энтальпия испарения широко используется при описании термодинамики фазовых переходов. Данная характеристика определяет температурную зависимость давления пара, применяется при расчёте тепловых балансов, характеризует силу межмолекулярных взаимодействий в жидкости.

Как теоретическое, так и экспериментальное определение энтальпии испарения органических в широком диапазоне температур представляет собой сложную задачу. Экспериментальные методы ограничены низкой летучестью и термической нестабильностью веществ. Теории, позволяющие строго вычислить энтальпию испарения сложной молекулы, отсутствуют; возможна лишь теоретическая оценка на основании аддитивных схем. Большинство таких схем создано для температуры 298.15 K, а вычисление энтальпий испарения при более высоких температурах ведётся на основании уравнения Кирхгофа, требующего знания разности теплоёмкостей жидкости и газа. Для описания этой разности предлагались различные полуэмпирические подходы, основанные на корреляции разности с другими характеристиками вещества. В настоящее время наибольшее распространение получила схема Чикоса [1], коррелирующая разность теплоёмкостей с теплоёмкостью жидкости. На основании литературного анализа энтальпий испарения и теплоёмкостей 99 ароматических соединений нами была предложена альтернативная корреляция разности теплоёмкости жидкости и газа с энтальпий испарения при 298.15 K [2]:

$$-\Delta C_p(\text{ж.-г., } 298.15\text{ K}) = 37.0 + 0.49\cdot\Delta_{\text{исп.}}H\ (298.15\text{ K})$$

При этом энтальпия испарения при 298.15 K может быть легко рассчитана аддитивно, что позволяет вычислять энтальпию испарения при любой температуре по молекулярной структуре.
Для проверки предложенного подхода были измерены давления пара и вычислены энтальпии испарения трёх ароматических соединений: бензантрона, 1-нитропирена и 4-метокси-1-нафтонитрила – в температурном диапазоне от 375 до 480 K. Давление пара измерялось с использованием недавно разработанной методики, подразумевающей испарение образца с поверхности сенсора сверхбыстрого калориметра в атмосферу инертного газа [1]. Энтальпии испарения рассматриваемых соединений при 298.15 K были вычислены на основании ранее разработанных аддитивных схем и приведены к экспериментальным температурам при помощи закона Кирхгофа.
Расчётные величины совпали с экспериментальными в рамках погрешности: 92.5 (расч.) против 92.1±2.1 (эксп.) кДж/моль для 1-нитропирена, 86.5 (расч.) против 85.1±2.2 (эксп.) кДж/моль для бензантрона и 74.6 (расч.) против 75.3±2.1 (эксп.) кДж/моль для 4-метокси-1-нафтонитрила.

1. J.S. Chickos, S. Hosseini, D.G. Hesse, J.F. Liebman. *J. Struct. Chem*, 1993, **4**, 271-278.
2. M.I. Yagofarov, D.N. Bolmatenkov, B.N. Solomonov. *J. Chem. Thermodyn.*,2021, **158**, 106443.
3. A.V. Buzyurov *et al. J. Chem. Thermodyn.*, 2021, submitted.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР В ИССЛЕДОВАНИИ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ

Белов К.В., Дышин А.А., Киселев М.Г., Ходов И.А.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
kvb@isc-ras.ru

Вопрос конформационной подвижности малых биологически активных молекул является одним из актуальных для современного химического сообщества. Известно, что в ряде случаев, преобладающая конформация молекулы в растворе определяет полиморфную форму соединения, полученного при выпаривании из насыщенного раствора, данное явление носит название конформационно-определяемого полиморфизма [1]. Кроме того, важно отметить, что на преобладание того или иного конформера в растворе оказывает влияние ряд факторов, в том числе давление, температура, используемый растворитель и т.д. Таким образом, варьируя условия синтеза, возможно контролировать преобладающую конформацию молекулы и как следствие влиять на преобладающую полиморфную форму. В данной работе, объектом исследования стал широко распространённый в медицинской практике местный анастетик [2- (диэтиламино) -N- (2,6-диметилфенил) ацетамид] (лидокаин), который широко используется в качестве антиаритмического средства при лечении сердечных заболеваний [2]. Для исследования пространственной структуры объекта исследования был использован метод ЯМР спектроскопии, а именно спектроскопия ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY). Данный метод является мощным инструментом для определения межъядерных расстояний и расчета долей конформеров малых молекул.
В данной работе, для контроля преобладающей конформации молекулы лидокаина, был использован нестандартный подход с использованием сверхкритического диоксида углерода (скCO_2) в качестве растворителя [3]. Регистрация спектров ЯМР в широком диапазоне температур (от 35°C до 70°C) и давлений (от 10 МПа до 30 МПа), позволил шаг за шагом отследить процесс инверсии долей конформеров в растворе скCO_2. Полученные результаты были подвергнуты дополнительной проверке при помощи комбинированного подхода с использованием техники RESS и рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 01201260481 и № 0120095082), Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-29-06008 и № 20-43-370011) и Советом по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-662.2021.1.3). Эксперименты ЯМР были проведены на уникальной научной установке (http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/) Г.А. Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

1. I.A. Khodov, S.V. Efimov, V.V. Klochkov, G.A. Alper, L.A.E. Batista de Carvalho. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2014, **65**, 65-73.
2. L.A. LaPlanche, G.V. Halila Jasmani and M. Mat Suki. Magnetic resonance in chemistry, 1985, 23, 945-951.
3. I. Khodov, A. Dyshin, S. Efimov, D. Ivlev, M. Kiselev. Journal of Molecular Liquids, 2020, **309**, 113113.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФОРМЕРОВ В РАСТВОРЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Исаев Я.И.[1,2], Белов К.В.[1], Ходов И.А.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
iakh@isc-ras.ru

Недавно полученные фосфонатные производные ряда 3,5-бис (арилиден) -4-пиперидона проявляют ингибирующие свойства в отношении линий раковых клеток человека RD, PC3, HCT116 и MCF7 [1]. Полученные в приведенной выше статье данные, безусловно, являются важным шагом на пути к пониманию процессов контролируемого апоптоза раковых клеток. Однако, процессы, происходящие на молекулярном уровне и приводящие к гибели клетки за счет воздействия с препаратом, все еще недостаточно изучены. Целью данной работы стало определение пространственной структуры и конформационной лабильности представителей ряда 3,5-бис (арилиден) -4-пиперидона методом ЯМР спектроскопии. В качестве объектов исследования были выбраны два объекта отличающиеся заместителем в фенильном фрагменте. В качестве заместителя выступает атом фтора.
Для достижения поставленной цели был применен комплексный подход на основе 1D (^{1}H, ^{13}C) и 2D (HSQC, TOCSY, NOESY) методов спектроскопии ЯМР. В частности, именно спектроскопия ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY) позволила получить информацию о межатомных взаимодействиях в структуре объектов исследования, рассчитать характеристические межатомные расстояния и сделать важные выводы об особенностях пространственной структуры объектов исследования, а также рассчитать доли конформеров в растворе. Важно отметить, что при сравнении долей конформеров двух объектов исследования наблюдалась инверсия, что безусловно связано с влиянием заместителя.
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 01201260481 и № 0120095082), Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-29-06008 и № 20-43-370011) и Советом по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-662.2021.1.3). Эксперименты ЯМР были проведены на уникальной научной установке (http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/) Г.А. Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

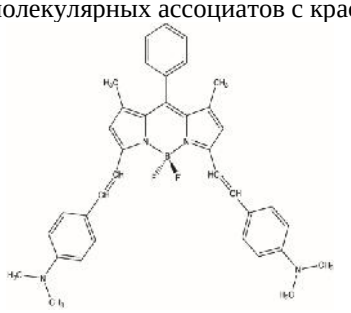
1. M.V. Makarov, E.Y. Rybalkina, L.V. Anikina, S.A. Pukhov, et.al. *Med Chem Res*, 2016, **26(1)**, 140-152.

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ ДИАМИНОСТИРИЛЗАМЕЩЕННОГО BODIPY ЛЮМИНОФОРА ПЛЮРОНИКОМ F-127

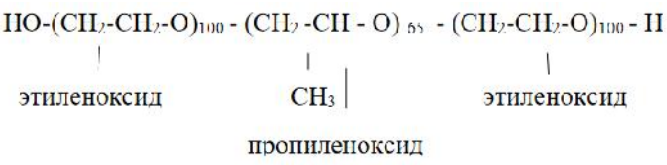
Калинкина В.А.[1,2], Антина Л.А.[1], Бумагина Н.А.[1].
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
vsokol37548@gmail.com

Борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY) – люминофоры нового поколения с интенсивным поглощением, флуоресценцией и/или фосфоресценцией в области «фототерапевтического окна». Биосовместимость BODIPY люминофоров обусловливает возможность их применения в качестве биомаркеров, молекулярных зондов и ФДТ агентов. Серьезным ограничением практического применения BODIPY люминофоров могут стать их высокая гидрофобность и склонность к агрегации в средах с высоким содержанием воды. Для повышения водорастворимости биоактивных соединений часто используют амфифильные блок-сополимеры – плюроники (Рисунок 1 *а*), способные к самосборке в

растворах в мицеллярные структуры различной морфологии и к образованию стабильных супрамолекулярных ассоциатов с красителями.



а



б

Рисунок 1. Структуры объектов исследования: *а* - *мезо*-фенил-3,3'-диметил-5,5'-диметиламиностирил-2,2'-дипирролилметена дифторборат; *б* - сополимер плюроник F-127

Цель исследования заключалась в изучении взаимодействий молекул диаминостирильного BODIPY красителя (Рисунок 1 *б*), эффективно поглощающего ($\lambda_{погл}$ = 682÷714 нм) и излучающего ($\lambda_{фл}$ = 710÷786 нм) в растворах органических растворителей в ближней к ИК-области спектра, с биосовместимым плюроником F-127. Исследованы спектральные свойства красителя в серии органических растворителей различной природы. Подобраны методики солюбилизации и получены стабильные водные и водно-органические (с большим избытком воды) мицеллярные дисперсные системы. Изучено влияние компонентного состава мицеллярного раствора на спектральные характеристики и солюбилизацию красителя плюроником. Подобраны оптимальные условия управления процессами агрегации и эффективностью солюбилизации BODIPY люминофора: концентрация красителя и полимера, pH среды и др. Исследована зависимость среднего размера образованных супрамолекулярных ассоциатов от условий солюбилизации. Показана высокая стабильность полученных мицеллярных растворов, отмечено, что высокие концентрации красителя приводят к более интенсивной его агрегации во времени и понижению эффективности поглощения и флуоресценции.

ВЛИЯНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОСТЙСТВА ИОНОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ Na-БЕНТОНИТА И ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ АЦЕТАТА

Шибаева В.Д., Краев А.С., Раменская Л.М., Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Агафонов А.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
schibaewa.valera@yandex.ru

В последние годы наблюдается быстрое развитие новой области исследований, посвященных созданию функциональных нанокомпозитов из возобновляемых источников, в связи с растущими экологическими проблемами и уменьшением ископаемых ресурсов.

В то же время увеличивается необходимость получения твердотельных электрохимических, электролитических устройств с улучшенными функциональными характеристиками, которые были бы безопасны в использовании, особенно при повышенных температурах. Ионогели на основе ионной жидкости (ИЖ) и глинистых минералов могут использоваться в качестве квазитвердых электролитов для получения новых видов электрохимических устройств из-за своей высокой ионной проводимости, отсутствия текучести, огнестойкости и экологичности[1]. Свойства таких материалов определяются взаимодействиями на границах раздела фаз, формируемых наночастицами глины и ионными жидкостями, а так же явлениями конфайнмента в межплоскостных пространствах глин. Одним из перспективных приёмов повышения пластичности и эластичности ионогелей является внедрение в их структуру полимеров. В качестве объектов исследования, нами был выбран Na-бентонит – глина, имеющая высокоразвитую пористую структуру, ИЖ – 1-бутил-3метилимидазолий ацетат, характеризующийся высокой электропроводностью и эффективно растворяющий целлюлозу. В качестве источника целлюлозы нами использована микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ). Для приготовления ионогелей растворы микрокристаллической целлюлозы в ИЖ, полученные растворением полимера при нагревании и выдержке растворов при длительном перемешивании, загущали введением высушенной глины до достижения однородного вязкопластичного квазитвердого состояния. Ионогели с различным масс.% содержанием микрокристаллической целлюлозы были изучены с помощью различных методов

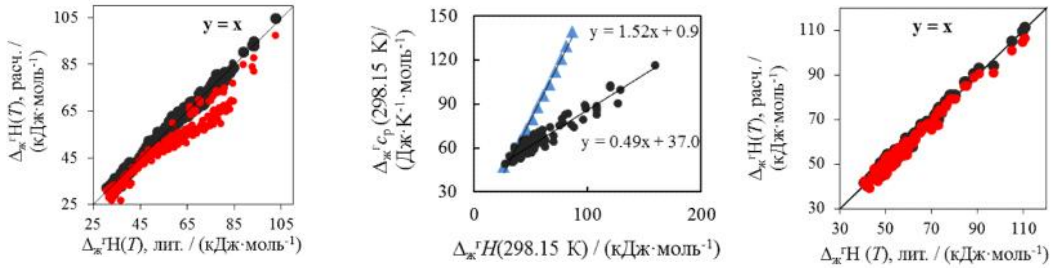
исследования: СЭМ, рентгенофазового и термогравиметрического анализа, ИК – спектроскопии, кондуктометрии, реофизического эксперимента.
В докладе обсуждено влияние биополимера на вязкопластические и физико-химические свойства ионогелей и проведено сопоставление свойств материала со свойствами ионогеля ИЖ-глина. Проанализированы зависимости электропроводности образцов от частоты.
Внедрение в ионогель МКР позволяет не только улучшить пластичность материала, по сравнению с композитами без целлюлозы, но и увеличивает их термическую стабильность и электропроводность в широком диапазоне температур.
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-12012 мк

1. A.V. Agafonov, V.D. Shibaeva, A.S. Kraev, S.S. Guseinov, L.M. Ramenskaya, N.O. Kudryakova, E.P. Grishina. *Journal of Molecular Liquids, 2020*, **315**, 113703—113712.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ РАЗНОСТЬЮ ТЕПЛОЁМКОСТЕЙ ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЭНТАЛЬПИЯМИ ИСПАРЕНИЯ И СПОСОБ ПРЕДСКАЗАНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ ИСПАРЕНИЯ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Ягофаров М.И., Болматенков Д.Н., Соколов А.А., Балахонцев И.С. Соломонов Б.Н.
Казанский (Приволжский) федеральный университет
MiIYagofarov@kpfu.ru

Энтальпия испарения является одним из ключевых термодинамических параметров вещества. Как фундаментальные, так и прикладные задачи требуют знания энтальпии испарения в широком диапазоне температур. Согласно закону Кирхгофа, температурная зависимость энтальпии испарения определяется разностью теплоёмкостей жидкости и газа. Данные об этих величинах редко одновременно доступны из литературы. В связи с этим ранее Чикосом и сотр. была предложена схема для оценки разности теплоёмкости жидкости и газа, предполагающая её линейную зависимость от теплоёмкости жидкости [1], которую можно рассчитать по аддитивной схеме. Эта схема широко применялась исследователями в области термохимии фазовых переходов в последние 30 лет, однако нами были выявлены существенные ограничения [2]. Для расчёта энтальпии испарения органических соединений при 298.15 K ранее был предложен целый ряд подходов, в том числе и нашей группой [3]. В настоящей работе были выявлены соотношения между разностью теплоёмкостей жидких и газообразных органических неэлектролитов и энтальпиями испарения при 298.15 K [4]. С использованием этих соотношений был разработан подход к расчёту энтальпий испарения органических соединений при произвольной температуре по молекулярной структуре.



На рисунке приведены зависимости разности теплоёмкостей жидкости и газа от энтальпии испарения для ароматических (чёрные точки) и алифатических (синие треугольники) соединений (слева); сопоставление энтальпий испарения 192 алканов при температурах от 370 до 610 K, предсказанных в настоящей работе (чёрные точки) и по схеме Чикоса (красные точки) (по центру); сопоставление энтальпий испарения 80 ароматических соединений при температурах от 370 до 650 K, предсказанных в настоящей работе (чёрные точки) и по схеме Чикоса (красные точки) (справа).

1. J.S. Chickos, S. Hosseini, D.G. Hesse, J.F. Liebman. *J. Struct. Chem*, 1993, **4**, 271-278.
2. M.I. Yagofarov, B.N. Solomonov. *J. Chem. Thermodyn*., 2021, **152**, 106278.
3. B.N. Solomonov, M.I. Yagofarov. *J. Mol. Liq*., 2020, **319**, 114330.
4. M.I. Yagofarov, D.N. Bolmatenkov, B.N. Solomonov. *J. Chem. Thermodyn.*, 2021, **158**, 106443.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ ПРЕПАРАТОВ В ОТДЕЛКЕ ТЕКСТИЛЯ

Ерзунов К.А.[1], Петрова Л.С.[1], Одинцова О.И.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
erzunovk@mail.ru

Инновационным способом придания текстильным материалам функциональных свойств является использование текстильных вспомогательных и биологически активных веществ в капсулированном виде [1]. Целью настоящей работы являлась сравнительная характеристика методов синтеза капсулированных препаратов и разработка на их основе схемы отделки целлюлозных тканей.
Актуальным направлением в современном материаловедении является создание текстильных материалов с антимикробной отделкой. Наиболее приемлемым с практической точки зрения является метод создания микрокапсул на основе полиэлектролитов.Были синтезированы капсулы следующих пар полиэлектролитов: хитозан-альгинат натрия, хитозан-ксантановая камедь, хитозан-гуаровая камедь. Метод приготовления эмульсии заключался в последовательном введении при постоянном перемешивании в биоактивное масло поверхностно-активного вещества и пар полиэлектролитов. Качество полученных микрокапсул оценивали по следующим показателям: агрегативная устойчивость, размер частиц и дзета-потенциал. Наибольшей агрегативной устойчивостью характеризуются составы, включающие кислоторастворимый хитозан и ксантановую камедь, размер частиц в которых не превышает 200 нм. Модульное значение дзета-потенциала систем приближается к 30 мВ.
Для придания антибактериалных свойств капсулированных препаратов предложено допировать микрокапсулы наночастицами серебра. Размер синтезированных капсул допированных наночастицами серебра составил 500-890 нм. Использование атомно-абсорбционной спектроскопии позволило определить наличие в составе микрокапсул наночастиц серебра. Полученные капсулы наносили на текстильный материал по схеме: пропитка раствором хитозана концентрацией 5г/л, сушка при 100^0С в течение 3 минут, пропитка нанодисперсией капсулированного препарата, сушка при температуре 100 в течение 3 минут, после чего определяли антибактериальную активность образцов по отношению к грамм-положительным и грамм-отрицательным микроорганизмам. Подобрана система биодеградируемых полиэлектролитов хитозан-ксантановая камедь, методом калориметрии исследованы их межмолекулярные взаимодействия в растворах. Определены концентрационные характеристики образования стехиометрического комплекса хитозана и ксантановой камеди, что позволило формировать стабильные оболочки полиэлектролитных капсул.
Разработан протокол получения капсул методом последовательной адсорбции полиэлектролитов хитозана и ксантановой камеди, оболочки которых включали наночастицы серебра, а ядро – антибактериальный препарат. Целлюлозная ткань, пропитанная составом, содержащим такие капсулы, проявляет антибактериальные свойства, что позволяет рекомендовать ее для изготовления изделий медицинского назначения

1. Одинцова О.И., Л.С. Петрова, О.В. Козлова. *Изв. вузов. Технология Текстильной промышленности*, 2018, №. 4, С. 85-89

ПРИМЕНЕНИЕ ГРУБОСТРУКТУРНЫХ ПОДХОДОВ ДЛЯ РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СКСО2

Каликин Н.Н.[1], Будков Ю.А.[1,2], Колесников А.Л.[3], Ивлев Д.В.[1], Крестьянинов М.А.[1], Опарин Р.Д.[1], Киселев М.Г.[1]
[1]*Институт Химии Растворов РАН им. Г.А. Крестова, Россия*
[2]*Московский Институт Электроники и Математики им. А.Н. Тихонова, Национальный Исследовательский Университет Высшая Школа Экономики, Россия*
[3]*Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Германия*
nnk@isc-ras.ru

Показано [1], что для расчёта значений растворимости слаборастворимых лекарственных соединений в среде сверхкритического диоксида углерода в качестве разумной альтернативы полноатомным компьютерным экспериментам и использованию уравнений состояния могут выступать грубоструктурные подходы на основе теории классического функционала плотности и молекулярно-динамического моделирования Леннард-Джонсовского флюида. Предложенные подходы обладают преимуществами в виде более высокой скорости расчета и меньшего количества входных параметров. В

области параметров состояния, подходящей для проведения процессов сверхкритической микронизации и сокристаллизации, направленных на увеличение растворимости, предложенные методы продемонстрировали хорошее согласие с экспериментальными данными для ряда лекарственных соединений [2,3]. Более того, данные подходы позволяют более детально исследовать явление смещения кроссоверных точек – точек, в которых зависимость растворимости от температуры при фиксированном давлении меняется с прямой пропорциональности на обратную, и наоборот [4].
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06008.

[1] Kalikin, N.N., Budkov, Y.A., Kolesnikov, A.L., Ivlev, D.V., Krestyaninov, M.A., Kiselev, M.G. 2021. *arXiv preprint* arXiv:2105.07240.
[2] Budkov, Y.A., Kolesnikov, A.L., Ivlev, D.V., Kalikin, N.N., Kiselev, M. G. 2019. *Journal of Molecular Liquids*, 276, 801-805.
[3] Kalikin, N.N., Kurskaya, M.V., Ivlev, D.V., Krestyaninov, M.A., Oparin, R.D., Kolesnikov, A.L., Budkov, Y.A., Idrissi A., Kiselev, M.G. 2020. *Journal of Molecular Liquids*, 311, 113104.
[4] Kalikin, N.N., Oparin, R.D., Kolesnikov, A.L., Budkov, Y.A., Kiselev, M.G. 2021. *Journal of Molecular Liquids*, 334, 115997.

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСАМИ БОР(III)ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ И ОДНОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Шерудилло А.С.[1,2], Антина Л.А.[1], Дышин А.А.[1].
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
artsherudillo@gmail.com

В последнее время в сфере электроники и оптики наблюдается все большая востребованность в люминесцентных композиционных материалах. Сочетание нескольких люминофоров с различными свойствами, иммобилизованных в полимерную матрицу, позволяет настраивать спектральные характеристики получаемых оптических материалов, что имеет важное значение при производстве, например, ограничителей лазерного излучения и оптических затворов. Борфторидные комплексы дипиррометенов являются одними из наиболее перспективных люминофоров за счет набора превосходных спектральных и люминесцентных свойств, таких, как высокая термо- и фотостабильность, высокие квантовые выходы флуоресценции в ближней УФ- и видимой области спектра. Кроме того, широкие возможности структурной модификации ядра BODIPY позволяют подстраивать спектральные свойства данных красителей под широкий спектр практических задач. В качестве люминофоров, способных флуоресцировать в большом ИК- диапазоне были рассмотрены полупроводниковые однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ). Данные наночастицы обладают выдающимися физико-химическими свойствами, а высокая фотостабильность, поглощение и люминесценция в ближней ИК-области открывают широкий спектр возможностей их применения в оптических материалах. Полиметилметакрилат (ПММА), выступающий в качестве полимерного носителя, хорошо зарекомендовал себя за счет УФ- стойкости и высокой оптической прозрачности, кроме того, углеродных нанотрубки, допированные в ПММА, увеличивают термостойкость и прочность получаемых полимерных композитов. В работе обсуждаются методики получения и результаты исследования новых полимерных пленок и матриц на основе ПММА, допированных BODIPY красителями и ОУНТ. Такого рода материалы могут обладать расширенным от видимой до ИК- области диапазоном испускания. В качестве люминофоров выбраны два комплекса BODIPY, отличающиеся строением и спектральными свойствами: 3,3′,5,5′-тетраметил-4,4′-ди-бензил-дипирролилметен-2,2 дифторборат и бис-(1,2,3,7,9-пентаметил-2,2’дипирролилметен-8-ил)метан бис(дифторборат). Поскольку нанотрубки склонны к агрегации, для исследования была получена устойчивая во времени этанольная суспензия ОУНТ (в присутствии холевой кислоты). В процессе исследования было обнаружено, что наиболее оптимальным оказалось импрегнирование в полимерные матрицы BODIPY и ОУНТ в среде сверхкритического диоксида углерода, что позволило избежать интенсивной агрегации нанотрубок. Полученные полимерные матрицы, допированные различным количеством ОУНТ и красителей BODIPY, были исследованы набором спектральных методов. Наличие ОУНТ в составе композитов доказано методом Рамановской спектроскопии. Все образцы демонстрируют интенсивную флуоресценцию.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-29-06008_мк).

КООРДИНАЦИОННЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОКСАЗАМЕЩЁННЫХ ПОРФИРИНОИДОВ

Плотникова А.О. [1], Киселёв А.Н.[1], Шелехова Д.А [1], Пуховская С. Г.[1], Иванова Ю.Б.[2], Сырбу С.А.[2]
[1]*Ивановский Государственный химико-технологический университет*
Россия ,153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
e-mail:svetlana.puhovskaya@mail.ru
[2]*Федеральное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1*

Важной задачей современной химии является поиск путей создания новых материалов для высокочувствительных оптических сенсоров. Использование макрогетероциклов – уникальных соединений, имеющих протяженные контуры π-электронного сопряжения, функциональные гетероатомы и группы, позволяет создавать материалы, обладающие необходимыми для практики набором спектральных и фотофизических характеристик. С этой целью синтезированы моно- и ди-оксазамещённые производные порфиринов (порфириноиды), содержащие в реакционном центре донорные атомы кислорода. Такие замещения оказывают большое влияние на электронную структуру макроцикла и приводят к соединениям с новыми функциональными свойствами, которые существенно отличаются от свойств классических порфиринов. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ^{1}H спектроскопии и масс-спектрометрии.
Для полученных соединений - 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксапорфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-21,23-диоксапорфирина методом спектрофотометрического титрования изучены кислотно-основные свойства, определены параметры электронных спектров поглощения ионизированных и молекулярных форм, определены концентрационные интервалы их существования. Исследована кинетика реакций образования медных комплексов окса-замещённых производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфина при 288 - 308K в растворителях различной природы. Проведен сравнительный анализ полученных кинетических параметров реакции комплексообразования в сравнении со структурным аналогом – тетрафенилпорфином. В докладе обсуждаются возможности гетерозамещённых порфиринов качестве активных компонентов для создания катион- селективных материалов.
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00214

PARTITIONING OF AMPHIPHILIC COMPOUND IN AQUEOUS MICELLAR SYSTEMS CONTAINING NONIONIC ETHOXYLATED SURFACTANT AND SURFACE ACTIVE ALKYLIMIDAZOLIUM IONIC LIQUID: EXPERIMENT AND MODELING

Iakovleva E.A., Safonova E.A., Victorov A.I.
Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia
st050655@student.spbu.ru

Surfactants are amphiphilic compounds that self-aggregate in solutions at concentrations higher than their critical micelle concentration (cmc). These aggregates – micelles – contain a hydrophobic core and hydrophilic “corona” where strong interactions between water molecules and surfactant’s polar heads take place. The microheterogeneity of micellar aggregates makes it possible to solubilize various compounds whose localization in the micelle strongly depends on their polarity. For instance, amphiphilic compounds like long-chain alcohols usually extend between the core and “corona” parts of the micelle, affecting surfactant’s aggregation behavior as cosurfactants. One of the key parameters quantifying the solubilization process is the micelle-water partition coefficient K^{MW}, that is the ratio of a solute concentration in micelles to that in bulk water.
Solubilization phenomenon gave rise to application of such systems in many technological and biotechnological processes, during the formulation of products containing water-insoluble ingredients, micellar catalysis, oil recovery, drug delivery, water and soil purification and remediation etc. However, presence of multiple components, particularly cosurfactants, may sufficiently improve solubilization capacity of micellar solutions. For this reason, the effect of additives is of key importance.
In the present work, aggregation characteristics of the aqueous micellar systems of nonionic surfactant (Triton X-114) with ionic liquid (1-methyl-3-octylimidazolium chloride) as surface-active additive were studied both experimentally and with the aid of a molecular-thermodynamic model. n-Octanol was considered as a model solute while Triton X-114 was chosen due to its biocompatibility and environmental safety. Molecular-thermodynamic modeling was performed using a modification of the classical Nagarajan-Ruckenstein micellization model [1] that takes into account the structure of micellar “corona” of poly(oxyethylene) nonionic surfactant with hydration water

and solubilized amphiphile [2]. The model describes the dependence of the free energy of micellization and the aggregation properties on the composition and thickness of the micellar “corona”.
The results demonstrate that n-octanol exists mostly in Triton X-114 micelles residing at the core – “corona” boundary with one methylene group located in the outer layer of the micelle. Alcohol solubilization in Triton X-114 aggregates leads to a decrease in cmc values and to micellar growth.
This work is financially supported by Russian Science Foundation, project # 20-13-00038.

1. R. Nagarajan, E. Ruckenstein. *Langmuir*, 1991, **7** (12), 2934-2969.
2. A.I. Victorov. *J. Chem. Eng. Data*, 2014, **59** (10), 2995-3002

МОЛЕКУЛЯРНО - ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОУНТ В 2–ПИРРОЛИДОНЕ И N,N–ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ

Алешонкова А.А.[1], Кузьмиков М.С.[1,2], Фомина Н.А.[2],
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
a-aleshonkova@list.ru

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) склонны образовывать агломераты, что затрудняет проявление их различных уникальных свойств и, как следствие, ограничивает их применение. Следовательно, получение однородных суспензий ОУНТ с высоким содержанием индивидуальных нанотрубок является одной из наиболее актуальных задач в области наноматериалов.
В настоящее время, достаточно стабильные дисперсии ОУНТ получены с использованием амидных растворителей. Наличие пары свободных электронов и высокого сольватохромного параметра полярности, а также π – системы в амидных растворителях, объясняет их способность к диспергированию ОУНТ. Поэтому для проведения расчетов, в нашей работе, в качестве диспергирующих агентов были выбраны 2 - пирролидон и N,N - диметилацетамид.
Цель работы заключалась в оценке эффективности 2 - пирролидона и N,N - диметилацетамида для диспергирования однослойных углеродных нанотрубок методом молекулярно - динамического моделирования.
Моделирование проводилось по общему МД – алгоритму [1] в программном пакете "Gromacs-2020.4". Сначала системы с амидными растворителями переводились в состояние релаксации путем минимизации энергии. Для верификации стабильности системы было проведено моделирование в NVT – ансамбле при температуре 300 K, использовался термостат Nosé–Hoover с константой релаксации 0,1 пс. Полученная на предыдущем этапе конфигурация системы являлась входной для моделирования в NPT – ансамбле. Данный ансамбль рассчитывался при давлении 1 бар, применялся термостат Берендсена с константой релаксации 0,1 пс. Параметры несвязанного взаимодействия для углерода УНТ соответствовали параметрам атомов углерода находящихся в бензольном кольце, взятых из силового поля OPLS – AA. Парциальный заряд был установлен равным нулю. Для оценки степени диспергирования ОУНТ были получены энергии свободного связывания двух растворителей с ОУНТ, путем анализа функций потенциала средней силы. Полученные результаты обсуждаются в докладе.
Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00037-а).

1. M.P. Allen and D.J. Tildesley Computer simulation of liquids. Second Ed. Oxford University Press. 2017, 640 p.

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ ТИОКОНАЗОЛА И КЛОТРИМАЗОЛА С ВИННОЙ КИСЛОТОЙ

Бойцов Д.Е.[1,2], Манин А.Н.[1], Дрозд К.В.
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
debvoycov11@gmail.com

Большое количество лекарственных веществ имеют низкую растворимость в воде, а, следовательно, и биодоступность, поэтому важной задачей является поиск новых форм лекарственных веществ. Одним из подходов изменения растворимости является метод получения многокомпонентных кристаллов лекарственных веществ. Объектами данного исследования стали два противогрибковых соединения:

тиоконазол и клотримазол. В ходе исследования был проведён скрининг многокомпонентных кристаллов и были получены 3 новых соли: 2 соли объектов исследования с винной кислотой и гидрат соли тиоконазола с винной кислотой. Образование новых форм было подтверждено с помощью методов ДСК калориметрии, рентгенофазового анализа и термомикроскопии. Для солей был проведен перемол с различными растворителями и исследовано влияние природы растворителя на природу полученной формы. Кроме того, для новых форм проведён эксперимент по кристаллизации и выращены 2 монокристалла, для которых проанализирована упаковка молекул в кристаллической решётке и мотивы водородных связей.
В литературе показано, что противогрибковые соединения находятся в кристаллах в различных конформациях [1], поэтому для объектов исследования был проведен конформационный анализ. Стабильные конформации тиоконазола и клотримазола сравнены с конформациями родственных соединений, проанализированы геометрические параметры и относительные энергии конформеров (Рисунок 1).

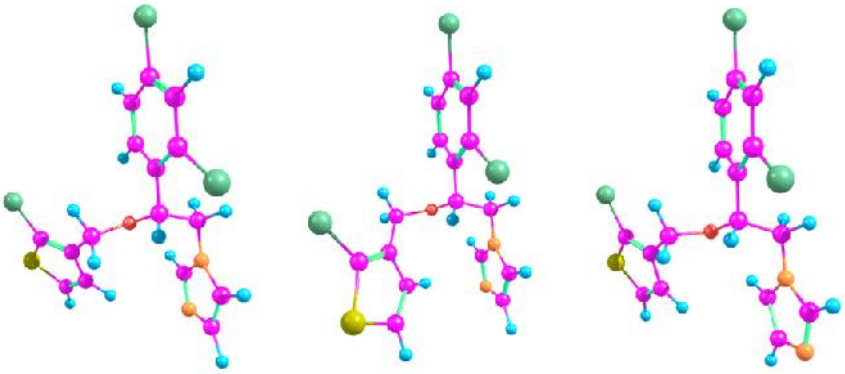


Рисунок 1. Конформации молекулы тиоконазола в кристаллах.

Работа выполнена при поддержке РНФ №19-13-00017

1. S. Mittapalli, M.K. Chaitanya Mannava, U. B. Rao Khandavilli, S. Allu, A. Nangia. *Crystal Growth & Design*. 2015. **15.** 2493–2504.

ПРИМЕНЕНИЕ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ

Любичев Д.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
d.lyubichev@spbu.ru

«Глубокие эвтектические растворители» (ГЭР, от англ. deep eutectic solvents) формируются из двух или более компонентов, включающих химические группы донора и акцептора водородной связи, они являются жидкими при температурах, близким к комнатным [1]. Характеристики данного класса веществ (низкое давление насыщенного пара, безвредность исходных веществ и биоразлагаемость) позволяют относить их к представителям «зелёной химии». ГЭР рассматриваются исследователями во многих областях промышленности в качестве замены традиционным органическим растворителям. В частности, проводятся исследования применения в нефтехимических процессах для очистки углеводородов от азотосодержащих органических веществ [2]. В работе [3] описан принцип разделения с помощью ГЭР азеотропных смесей, образованных спиртом и соответствующим ему сложным эфиром.
Данная работа продолжает систематическое исследование равновесия жидкость-жидкость в системах с глубокими эвтектическими растворителями на основе хлорида холина с различными донорами водородной связи [4–7]. Здесь было рассмотрено разделение смесей спиртов (этанол, *н*-пропанол, *н*-бутанол) со сложными эфирами этановой кислоты с помощью ГЭР хлорид холина – этиленгликоль (в мольном соотношении 1:2) и хлорид холина – пропиленгликоль (в мольном соотношении 1:3). Составы сосуществующих фаз (ноды) и бинодали были получены при температурах 293.15 K и 313.15 K и атмосферном давлении. Эффективность извлечения спиртов была оценена с помощью коэффициентов

распределения и значений селективности. Для термодинамического описания полученных данных применена модель NRTL.

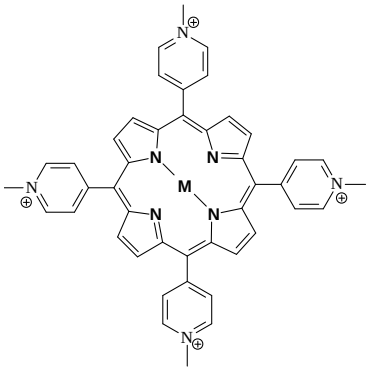
Исследование проведено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (Грант МК-1288.2020.3). Экспериментальная работа проводилась на оборудовании РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

1. A.P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies, R. Rasheed. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9142–9147.
2. M. Rogošić, K. Zagajski Kučan. *Chem. Eng. Res. Des.* 161 (2020) 45–57.
3. Z. Maugeri, W. Leitner, P. Domínguez De María. *Tetrahedron Lett.* 53 (2012) 6968–6971.
4. А.А. Самаров, Л.М. Шишаева, А.М. Тойкка. *Теор. Осн. Хим. Техн.* 54 (2020) 421–430.
5. A. Samarov, I. Prikhodko, D. Liubichev, A. Toikka. *J. Chem. Eng. Data.* 65 (2020) 5545–5552.
6. A. Samarov, I. Prikhodko, N. Shner, G. Sadowski, C. Held, A. Toikka. *J. Chem. Eng. Data.* 64 (2019) 6049–6059.
7. A. Samarov, N. Shner, E. Mozheeva, A. Toikka. *J. Chem. Thermodyn.* 131 (2019) 369–374.

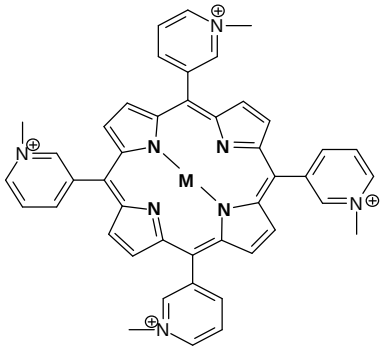
ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ АКСИАЛЬНОЙ КООРДИНАЦИИ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАТИОННЫХ ПОРФИРИНОВ С ДНК В СРЕДЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА

Макшанова А.О.[1,2], Куликова О.М.[2] , Шейнин В.Б.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
omk@isc-ras.ru

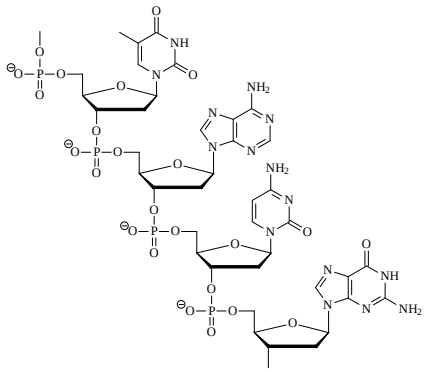
Одно из популярных направлений исследования в современной химии - изучение биологически активных веществ и веществ, обладающих лечебными свойствами. Благодаря своим уникальным физико – химическим и фотофизическим характеристикам, в частности фотоактивности, оптоэлектронным и электрохимическим свойствам, порфирины играют исключительно важную роль в метаболизме живых организмов. Водорастворимые порфирины представляют собой группу макроциклических органических молекул с особыми спектроскопическими и окислительно-восстановительными свойствами, чувствительными к изменениям pH среды, обладают выраженной способностью взаимодействовать с различными видами биологически активных соединений и с ионами токсичных металлов, а также с цепью ДНК и ее отдельными элементами. Исследование водорастворимых порфириновых производных, которые обладали бы возможностью связывания с ДНК при локализации в ядре клетки, позволит разработать новые перспективные фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии и диагностики заболеваний.



5,10,15,20- тетракис(N-метил-4-пиридил)порфирин, M=H_2, Zn, Sn, Co, Cu



5,10,15,20- тетракис(N-метил-3-пиридил)порфирин, M=H_2, Zn



Структурный фрагмент ДНК

В данной работе посредством анализа изменений в спектрах поглощения, флуоресценции и кругового дихроизма выполнено сравнительное исследование равновесий образования молекулярных комплексов катионных порфиринов с ДНК в составе коммерчески доступного лекарственного препарата Дериват® (натриевая соль ДНК) при 25оС в физиологическом растворе с pH 5,5. Изученные катионные порфирины эффективно взаимодействуют с ДНК, что подтверждается спектральными откликами в спектрах поглощения, флуоресценции и кругового дихроизма. Определяющим фактором типа взаимодействия в среде физиологического раствора является наличие аксиально-связанных молекул растворителя (вода или гидроксид-ионы, в зависимости от pH среды).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И РАСТВОРИМОСТЬ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ФЕНБЕНДАЗОЛА

Васильев Н.А.[1], Суров А.О.[1]
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Фенбендазол (**FNB**) принадлежит к важному классу противогельминтных препаратов на основе бензимидазола, которые обладают низкой токсичностью для человека и высокоэффективны против большинства гельминтов. [1] Фенбендазол обладает очень низкой водной растворимость, что приводит к плохой биодоступности и нестабильной абсорбции при пероральном приеме препарата. Образование фармацевтически приемлемой соли является одной из распространённых практик улучшения растворимости лекарственного соединения. Наибольшей по распространённости являются гидрохлоридные соли. Однако, органические противоионы являются более предпочтительными с точки зрения стабильности и растворимости. [2]

В рамках данной работы нами были впервые идентифицированы многокомпонентные кристаллические формы антигельминтного лекарственного соединения фенбендазол с фармацевтически релевантными сульфокислотами (метансульфоновой и толуолсульфоновой кислотами) и определена их кристаллическая структура. Исследована термодинамическая стабильность, растворимость и скорость растворения (высвобождения) новых фармацевтических солей фенбендазола в водных растворах с физиологическими значениями pH. Показано, что модификация кристаллической структуры фенбендазола путем солеобразования с сульфокислотами приводит к увеличению его скорости растворения в биорелевантных средах. Найдено, что наибольшую кажущуюся растворимость и эффективную скорость растворения при pH 1.2 показывает безводная форма фенбендазол тозилата. На основании совокупности экспериментальных и расчетных данных предложена модель процесса растворения многокомпонентных кристаллических форм (солей) фенбендазола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10005).

1. Köhler P. The biochemical basis of anthelmintic action and resistance //International journal for parasitology. – 2001. – Т. 31. – №. 4. – С. 336-345
2. Surov A. O. et al. Ciprofloxacin salts with benzoic acid derivatives: structural aspects, solid-state properties and solubility performance //CrystEngComm. – 2020. – Т. 22. – №. 25. – С. 4238-4249

СТРОЕНИЕ ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ АРСИНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Пузык А.М, Муллоярова В.В., Толстой П.М.[1]
[1] *Санкт-Петербургский Государственный Университет*
Институт Химии
sashapuzyk@yandex.ru

Молекулы, в состав которых входят протонодонорная и протонакцепторная группы способны к образованию водородной связи. Всем достоверно известно, что молекулы карбоновых кислот существуют в виде водородно-связанных циклических димеров [1, 2]. Органические кислоты, центральным атомом которых является атом фосфора, изучены меньше, однако, опубликован ряд научных статьей, в которых показано, что фосфиновые и фосфорные кислоты в среде полярного апротонного растворителя образуют циклические димеры, циклические тримеры и даже циклические тетрамеры [3, 4]. Определение стехиометрии форм проводилось спектральным методом ядерного магнитного резонанса ^{1}H и ^{31}P{^{1}H}. Методом ИК-спектроскопии было определено, что в газовой фазе энергия каждой водородной связи составляет до 30 ккал/моль, что оценивается, как прочная [5].

Арсиновые кислоты исследованы очень мало. Значительная часть работ посвящена изучению токсикологии органических и неорганических соединений мышьяка, а также пагубному влиянию на природу и человека. Научных публикаций, в которых бы изучалась самоассоциация или гетероассоциация мышьяксодержащих кислот нет. Методом низкотемпературной ^{1}H ЯМР спектроскопии была установлена стехиометрия водородно-связанных комплексов диметиларсиновой (рис. 1) и дифениларсиновой кислот в растворе в среде полярного апротонного растворителя (сжиженная смесь

дейтерированных фреоновых газов CDF_3/CDF_2Cl). Аналогичным образом были исследованы растворы, содержащие смесь мышьяк- и фосфорсодержащей кислот.

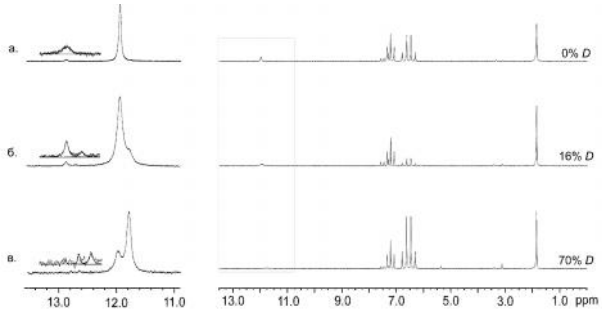


Рисунок 1. ^{1}H спектры ЯМР растворов диметиларсиновой кислоты в смеси CDF_3/CDF_2Cl при 100 K. а. недейтерированный, б. и в. – частично дейтерированные.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 20-03-00231).

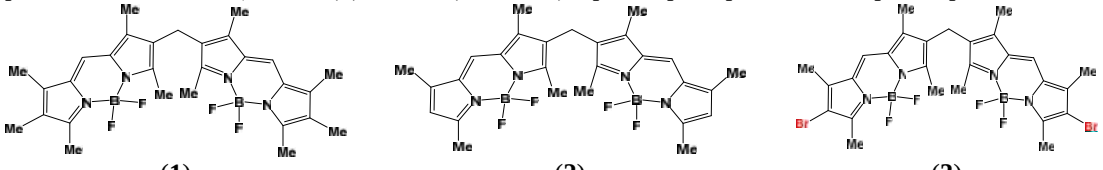
1. P.M. Tolstoy, P. Schah-Mohammedi. *JACS*, 2004, **126**, 5621–5634.
2. I. Tsivintzelis, G.M. Kontogeorgis. *JPC*, 2017, **121**, 2153–2163.
3. V.V. Mulloyarova V.V. Giba I. S., *PCCP*, 2018, **20**, 4901–4910.
4. V.V. Mulloyarova, D.O. Ustimchuk. *Molecules*, 2020, **25**, 1907.
5. R.E. Asfin, G.S. Denisov. *JMS*, 2002, **608**, 161-168.

ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ BIS(BODIPY) ЛЮМИНОФОРЫ: СИНТЕЗ. СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Равчеева Е.А.[1,2], Калягин А.А.[1], Антина Л.А.[1].
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
ravcheevaekaterina@gmail.com

Интерес к исследованию фотоактивных соединений на основе молекул органических красителей возрастает с каждым годом. Борфторидные комплексы дипиррометенов (BODIPY) отличаются удачным набором практически значимых свойств, таких как: интенсивное поглощение и люминесценция в видимой области спектра, высокие фото и термостабильность, биосовместимость. Относительно небольшое число публикаций посвящено олигомерным производным BODIPY, свойства которых во многом отличаются от свойств их мономерных аналогов, что обеспечивает им дополнительные перспективы практического применения в качестве различных оптических устройств и биоактивных соединений.

Цель исследования заключалась в сравнительном анализе структуры и спектральных характеристик серии новых bis(BODIPY) люминофоров: декаметилзамещенного (**1**), октаметилзамещенного (**2**), β,β′–дибром октаметилзамещенного (**3**) 3,3´-bis(BODIPY) в растворах органических растворителей.



(**1**) (**2**) (**3**)

Рис.1. Объекты исследования.

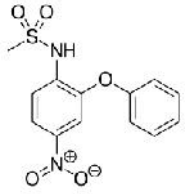
Результаты квантово-химических расчетов **1-3**, а также рентгеноструктурный анализ комплекса **3** показали, что для всех соединений характерно наличие двух конформеров, отличающихся углом поворота дипиррометеновых доменов относительно CH_2-спейсера. Для изученных красителей характерна высокая чувствительность флуоресценции к полярности среды. Величина квантового выхода флуоресценции дибромзамещенного комплекса **3** в среднем на 30% ниже, по сравнению с соединениями **1** и **2**. Результаты времяразрешенной спектроскопии комплексов **1** и **3** показали, что в инертных растворителях кривые затухания имеют моноэкспонециальный вид, в полярных средах биэкспонециальный вид. Bis(BODIPY) **3** эффективно генерирует синглетный кислород в растворах

неполярных ароматических растворителей. Для практической адаптации комплекса **3** в качестве агента ФДТ проводятся исследования по разработке наноразмерных систем доставки на основе биосовместимых металлоорганических координационных полимеров (МОК).
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № *20-43-370011* (в части исследования генерации синглетного кислорода и спектральных свойств красителей) и финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90115 (в части синтеза соединений).

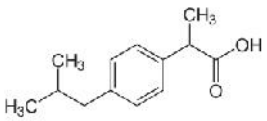
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВКЛЮЧЕНИЯ НПВС В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ γ-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Гарибян А.А.[1,2], Смирнова А.Л.[1,2], Агафонов М.А.[1], Терехова И.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
ivt@isc-ras.ru

Нестероидные противовоспалительные средства (НПВС) являются одними из самых распространенных лекарств, использующихся в клинической практике. Известно, что значительная их часть – соединения липофильной природы, которые плохо растворимы в воде. Поэтому, поиск эффективных солюбилизаторов и систем доставки НПВС является актуальной научной задачей.
В последнее время достаточно интенсивно развивается направление по синтезу и исследованию свойств металл-органических каркасов (МОК) – кристаллических пористых структур, образующихся за счет координации органических лигандов с ионами металлов. МОК, в которых органическими лигандами являются циклодекстрины (ЦД-МОК), могут быть весьма перспективными системами доставки лекарств, в которые можно загрузить лекарственные соединения и повысить их растворимость.
Цель данной работы состояла в изучении закономерностей адсорбции ряда НПВС на металл-органическом каркасе, построенном из биосовместимых γ-циклодекстринов и ионов калия (γЦД-МОК), и исследовании кинетических процессов высвобождения лекарственных средств. В качестве исследуемых НПВС были выбраны ибупрофен и нимесулид, на примере которых можно проследить влияние усложнения строения молекулы лекарства и природы функциональных групп на включение в γЦД-МОК.



Нимесулид



Ибупрофен

Ибупрофен и нимесулид были загружены в γЦД-МОК методами сорбции из спиртового раствора и соосаждения. Полученные композиты были охарактеризованы с привлечением РФА, низкотемпературной сорбции/десорбции азота, СЭМ и ИК-спектроскопии. Изотермы сорбции ибупрофена и нимесулида на γЦД-МОК были описаны с привлечением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Проведено кинетическое исследование сорбционных процессов. Установлены механизмы абсрбции НПВС на γЦД-МОК, проанализировано влияние структуры НПВС на включение в γЦД-МОК. Изучено высвобождение лекарственных соединений из композитов в буферных растворах, моделирующих среду желудка (pH=1.6) и кишечника (pH=6.8). Профили высвобождения описаны кинетическими моделями нулевого и первого порядка, а также моделью Корсмейера-Пеппаса. Выявлено влияние γЦД-МОК и pH среды на кинетику высвобождения
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-04023).

ТВЕРДАЯ ДИСПЕРСИЯ ЛЕФЛУНОМИДА С ПЛЮРОНИКОМ F127: ПОЛУЧЕНИЕ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫЕ СВОЙСТВА

Агафонов М.А.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
ama@isc-ras.ru

Растущая потребность общества в более эффективных и нетоксичных лекарственных препаратах побуждает исследователей к созданию новых лекарственных форм, с помощью которых можно добиться

улучшения основных биофармацевтических свойств активных фармацевтических ингредиентов. Одним из таких подходов является получение твердой дисперсии лекарственного соединения и наполнителя. В качестве наполнителей широко используют различные полимеры, среди которых плюроники – триблок-сополимеры, способные к мицеллообразованию в растворе. Целью данной работы было получение твердой дисперсии плюроника F127 с противоревматическим лекарственным соединением лефлуномидом (LEF) и *in vitro* изучение её фармакологически значимых свойств: растворимости, скорости высвобождения и мембранной проницаемости активного фармацевтического ингредиента.
Твердая дисперсия (LEF/F127) была получена растворением лекарственного соединения в расплавленном полимере. Для этого, физическую смесь плюроника F127 и лефлуномида нагревали до 70 ^{o}C, гомогенизировали перемешиванием в течение 5 часов и охлаждали при комнатной температуре. Содержание лефлуномида в твердой дисперсии составляло 10 масс.%. Полученная дисперсия LEF/F127 и приготовленная для сравнения физическая смесь лекарства с полимером (LEF+F127) аналогичного состава были охарактеризованы методами ДСК, РФА, ИК-спектроскопии и СЭМ. На основе полученных данных были описаны морфология, кристалличность и термическая стабильность твердой дисперсии, выявлены межмолекулярные взаимодействия лефлуномида с полимером.
Растворимость лефлуномида в чистом виде и в составе твердой дисперсии с плюроником в буферных растворах (pH=1.6 и pH=6.8) была определена методом изотермического насыщения при 25 ^{o}C. Показано, что эффективная растворимость лефлуномида в составе твердой дисперсии повышается в обоих буферных растворах. Данный эффект объясняется мицеллообразующими свойствами плюроника F127 и способностью лефлуномида включаться в мицеллы, что было подтверждено данными ^{1}H ЯМР. Установлено, что скорость высвобождения LEF из твердой дисперсии выше по сравнению с чистым препаратом и физической смесью. Профили высвобождения были обработаны различными кинетическими моделями, на основе которых предложен механизм высвобождения лефлуномида. С использованием диффузионной ячейки Франца исследована проницаемость лефлуномида через фосфолипидную мембрану Permeapad^{TM}. Сравнительный анализ коэффициентов проницаемости показал, что транспорт LEF через мембрану зависит от концентрации полимера в растворе. Взаимодействие LEF с мицеллами полимера затрудняет прохождение через модельную мембрану, что необходимо учитывать при разработке лекарственных форм.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта №18-43-370025.

ОРГАНО - НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Духова Ю.С.[1], Евдокимова А.В.[2]
[1]*Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия*
duhovajulia200@mail.ru

Органо-неорганические гибридные материалы на основе природных/ синтетических полимеров представляют собой не только новую область фундаментальных исследований, но также, благодаря своим замечательным новым свойствам и многофункциональной природе, открывают перспективы для многих новых применений в чрезвычайно разнообразных областях. Одним из динамично развивающихся направлений является применение наночастиц целлюлозы в виде устойчивых водных суспензий для получения модифицированных наночастицами жидкофазных и твердых материалов, обладающих новыми, не присущими целлюлозе свойствами, такими как бактерицидные, магнитные, каталитические и другие. В последнее время модификация диоксида титана разнообразными органическими молекулами привлекает значительный интерес, поскольку позволяет расширить спектр его практического применения и получить новые фундаментальные знания о влиянии структуры гибридных материалов на фотокаталитическую и биологическую активность. Сочетание диоксида титана с наноцеллюлозой может привести к получению гибридного материала, обладающего новыми свойствами такими, как превосходная механическая прочность, термическая стабильность, оптическая прозрачность, эффект «самоочищения» под действием ультрафиолетового облучения.
Целью работы являлось получение гибридного материала на основе диоксида титана и наноцеллюлозы, а также изучение свойств полученного образца.

В нашей работе, используемый наноразмерный диоксид титана анатаз – брукитной модификации, был синтезирован с помощью низкотемпературного золь-гель синтеза в водной среде, где в качестве прекурсора выступал тетраизопропоксид титана и азотная кислота, как пептизирующий агент. Для получения нанокристаллической целлюлозы нами был предложен подход, основанный на использовании медноаммиачного комплекса для переведения целлюлозы в раствор молекулярной формы с последующей регенерацией посредством кислотного гидролиза в 20%-м растворе серной кислоты.
Оригинальность проведенного исследования заключается в том, что впервые были соединены преимущественные характеристики нанокристаллической целлюлозы со специфическими свойствами наноразмерного диоксида титана путем химической модификации, а также расширена область применения данных гибридных материалов. Проведен комплексный анализ физико-химических, а также фотокаталитических и адсорбционных свойств полученных наноматериалов.

ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛА

Евдокимова А.В.[1,2], Евдокимова О.Л.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН*
anastasia.eudokimova@mail.ru

Гибридные наноматериалы представляют собой новый класс наноструктурированных материалов, синергетически сочетающих в себе качества органического субстрата и неорганического модификатора, что позволяет реализовать новые специфические функциональные и структурные свойства, отличные от чистых компонентов, а также расширить области применения традиционных материалов.
В последние годы большое внимание привлекла разработка гибридных органо-неорганических наноматериалов на основе полимеров и наночастиц оксидов металлов. Будучи легкодоступным биополимером, наноцеллюлоза демонстрирует замечательные физические свойства, гибкий химический состав поверхности, термическую стабильность и отличные биологические свойства (биосовместимость, биоразлагаемость и нетоксичность). Интеграция неорганических наночастиц в матрицу наноцеллюлозы - отличный способ разработки новых гибридных материалов с улучшенными характеристиками.
В связи с этим, целью данной работы являлось получение гибридных органо-неорганических наноматериалов в виде пленочных структур на основе водных суспензий наноразмерной целлюлозы и наночастиц оксидов металлов, таких как диоксид титана, оксид железа и оксид меди. Наноразмерная целлюлоза была получена с помощью разработанного метода, основанного на использовании раствора медноаммиачного комплекса целлюлозы с последующей регенерацией посредством разбавленной серной кислоты (20 мас.%). В качестве исходного сырья наноцеллюлозы была использована фильтровальная бумага. Наночастицы диоксида титана, оксида меди и оксида железа были получены с помощью подходов «мягкой химии»: с использованием гидротермально-микроволнового метода и низкотоемпературного золь-гель синтеза. Полученные образцы были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) вместе с EDX-анализом и элементным картированием, УФ / видимой спектроскопией, инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье, рентгеноструктурным анализом, динамическим светорассеянием. Результаты УФ/ видимой спектроскопии подтвердили эффективный синтез наночастиц оксида меди, показывающих отчетливый пик поглощения при 469 нм. Энергия прямой запрещенной зоны НЧ Cu_2O составляет 2,10 эВ. СЭМ-изображения показали, что НЧ Cu_2O хорошо распределены в матрице наноцеллюлозы.

ДСК ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ АЛЬБУМИНА С ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ МАКРОГЕТЕРОЦКЛАМИ

Ведерникова И.А.[1,2], Юрина Е.С.[2], Гусейнов С.С.[2], Лебедева Н.Ш.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
irusik.vedernikova@mail.ru

Несмотря на очевидную значимость процессов агрегации глобулярных белков до сих пор отсутствует определенность в вопросе об их механизмах. К настоящему времени выявлены общие закономерности агрегации глобулярных белков: аморфные агрегаты большого размера образуются преимущественно при

действии температуры или осмолитов, в то время как формирование упорядоченных амилоидных структур инициируется локальными изменениями в конформации белка, приводящие к переходу α-структурированных фрагментов полипептидной цепи в β-складчатые структуры. Однако, причины, вызывающие указанный конформационный переход до настоящего времени не выяснены. Для решения прикладных задач биологии и медицины выявление причин агрегации глобулярных белков необходимо. Данные знания позволят контролировать эти процессы, что важно при хранении фармакологических протеинсодержащих препаратов, профилактики и лечении заболеваний, связанных с агрегацией белков. Способность белков формировать упорядоченные структуры, фибриллы может найти применение в пищевой промышленности для замены жиров и загустителей. Ценную информацию о процессах агрегации/дезагрегации и плавлении белков может дать метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Целью данной работы являлось ДСК исследование водных растворов сывороточного альбумина крови, его комплексов с водорастворимым МГЦ, такими как бактериохлорин, ТМРуР3, ТМРуР4 и Cu(II)-, Co(II)- сульфофталоцианины для установления зависимости влияния связывания МГЦ белком на теплоту термоиндуцированной денатурации.

Таблица. *Калориметрические параметры термоиндуцированной денатурации БСА и его комплексов с МГЦ*

Система	T_m, °C	ΔH, кДж/моль
БСА -H_2O (0.05M NaCl)	65.7	1080±105
БСА - CoPc (2.25E-05M) - H_2O (0.05M NaCl)	64.5	636±62
БСА - CuPc (2.19E-05M) - H_2O (0.05M NaCl)	64.2	522±50
БСА - ТМРуР4 (2.00E-05M) - H_2O (0.05M NaCl)	61.3	472±48
БСА - ТМРуР3 (2.34E-05M) - H_2O (0.05M NaCl)	60.2	425±43
БСА - БХ (2.73E-05M) - H_2O (0.05M NaCl)	65.6	398±37

Как видно из представленных данных (табл.) комплексообразование белка с МГЦ существенно снижает тепловой эффект денатурации белка. При этом также изменяется величина Tm. Величина температуры плавления Tm традиционно рассматривается как относительная характеристика устойчивости белка к разворачиванию. По полученным результатам исследуемые МГЦ можно расположить в ряд по оказываемому им дестабилизирующему эффекту на БСА: БХ < CoPc < CuPc < ТМРуР4 < ТМРуР3

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00468 А).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С КАТИОНОМ 1-БУТИЛ-1-МЕТИЛПИРРОЛИДИНИЯ

Кудрякова Н.О. [1], Гришина Е.П. [1], Раменская Л.М. [1], Кириллов А.Е. [1,2]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия kno@isc-ras.ru*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,*

Ионные жидкости (ИЖ) – это обширный класс органических соединений с перспективой использования в различных областях науки и техники. Высокая химическая, электрохимическая и термическая устойчивость, пренебрежимо малое давление паров, высокая электропроводность, а также негорючесть делает ИЖ перспективными материалами для химической промышленности, аналитической химии, электрохимии, биотехнологии, рефрактометрии, медицины, катализа, органического синтеза и др. Иммобилизация ионных жидкостей твердой матрицей обеспечивает возможность применения их уникальных свойств в твердом состоянии, в частности, для создания твердоподобных электролитов. В качестве матрицы-хозяина могут быть использованы органические и неорганические материалы. Для гелирования ионных жидкостей предлагается использовать такие неорганические вещества, как оксиды металлов и кремния, наноглины, углеродные нанотрубки. В данной работе получены и изучены физические

ионогели состава соль 1-бутил-1-метилпирролидиния ($BMPyrr^+$) с дицианамид- (DCA^-) и бис(трифторметансульфонил)имид- (NTf_2^-) анионами. Ионогель - ионпроводящий псевдо-твердый композит получен прямым смешением ионной жидкости BMPyrrDCA (Aldrich, > 97 %) и $BMPyrrNTf_2$ (Merck, > 98 %) и инертной нанопористой матрицы - диоксида кремния SiO_2 (преобладающая доля частиц 79 нм). Полученные ионогели с различными массовыми долями SiO_2 были охарактеризованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), термогравиметрии (TG) и кондуктометрии в температурном диапазоне от -40 ^oC до 80 ^oC.Показано, что иммобилизация ионных жидкостей BMPyrrDCA и $BMPyrrNTf_2$ протекает по-разному и для получения псевдо-твердого ионогеля необходимо различное количество SiO_2. Ионогели на основе $BMPyrrNTf_2$ однородны в объеме во всем изученном концентрационном диапазоне (от 1.9 до 6.1 масс.%) диоксида кремния и теряют текучесть при обычных температурах при содержании гелирующей добавки ≥ 3 масс. %, гели с содержанием добавки ≥ 4 масс. % не проявляли текучести даже при температурах свыше 80 °C. В отличие от ионогеля на основе $BMPyrrNTf_2$, образование стабильного твердоподобного электролита на основе BMPyrrDCA происходит только при достижении концентрации диоксидно-кремниевой матрицы ≥8 %. Несмотря на многократное повышении вязкости композитов по сравнению с ИЖ и потерю текучести, добавление 7.5 масс. % SiO_2 в BMPyrrDCA приводит к уменьшению проводимости лишь на 1.6 % в области отрицательных температур и на 16.5 % - в области положительных температур. Для гелей на основе ионной жидкости *бис*(трифторметансульфонил)имид 1-бутил-1-метилпирролидиния характерно более резкое падение проводимости при переходе к нетекучим ионогелям. Кроме того, добавление SiO_2 незначительно влияет на фазовые переходы ионной жидкости. Так, температура стеклования ИЖ в составе ионогеля смещается в более отрицательную область лишь на ~5 °C, и при содержании SiO_2 7.5 масс. % составляет -106.7 °C.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания Минобрнауки России № 01201260481.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГЕМИ- И ДИКАРБАГЕМИПОРФИРАЗИНА С НИКЕЛЕМ

Жабанов Ю.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
zhabanov@isuct.ru

Электронное строение молекул комплексов гемипорфиразина и дикарбагемипорфиразина с никелем (**Nihp** и **Nidchp)** было изучено с помощью метода самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) с последующим учетом динамической корреляции по многофункциональной квазивырожденной теории возмущений второго порядка (MCQDPT2). Согласно данным, полученным методом MCQDPT2, комплексы **Nihp** и **Nidchp** обладают основными электронными состояниями $^1A_1$ и $^3B_1$ соответственно. Низколежащие триплетные и синглетные состояния соединений **Nihp** и **Nidchp** находятся выше по энергии на 89.9 и 180.0 кДж/моль соответствующих основных состояний. Следует отметить, что, согласно расчетам CASSCF, **Nihp** имеет триплетное основное состояние. Столь противоречивые выводы о мультиплетности основного состояния, полученные с помощью методов CASSCF и MCQDPT2, по-видимому, связаны с тем, что в расчетах CASSCF с малым активным пространством практически не учитывается динамическая электронная корреляция.
Формы активных молекулярных CASSCF орбиталей и анализ их состава показывают, что соответствующие компоненты d-орбиталей атома металла вносят в них доминирующий вклад в случае триплетного состояния **Nihp** и в случаях синглетного и триплетного состояний **Nidchp**. Орбитали атомов макроцикла почти не участвуют в образовании этих молекулярных орбиталей. Следует отметить, что для триплетного состояния **Nihp** и триплетного состояния **Nidchp** не было обнаружено заметного взаимодействия d-орбиталей металлов и орбиталей макроциклов. Таким образом, теория кристаллического поля (ТКП) может быть использована для описания последовательности электронных состояний, во всех случаях, кроме синглетного состояния **Nihp**. В рамках теории кристаллического поля наиболее энергетически выгодными состояниями являются состояния с наименьшим отталкиванием между электронами, занимающими d-оболочку металла, и орбиталями макроцикла.
Формы активных молекулярных CASSCF орбиталей синглетного состояния **Nihp** содержат атомы макроцикла в большей степени, чем атом металла. Таким образом, для этого случая невозможно описать последовательность электронных состояний с помощью теории кристаллического поля, а рассмотрение молекулы как системы, состоящей из катиона металла Ni^{2+} и лиганда-аниона hp^{2-} неприменимо.
Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект МК-586.2020.3)

АТОМИСТИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОКАЛУМИТА КАК АДСОРБЕНТА ДЛЯ РАДИОАКТИВНЫХ АНИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Глушак А.А.[1], Тарарушкин Е.В.[1,2], Калиничев А.Г.[1,3]
[1]*Международная лаборатория суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа НИУ ВШЭ, г. Москва, Россия*
[2]*Российский университет транспорта, Москва, Россия*
[3]*Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 - Institut Mines-Télécom Atlantique, Université de Nantes, CNRS/IN2P3) Nantes, France*
aaglushak@edu.hse.ru

Гидрокалумит – двойной гидроксид кальция и алюминия, $Ca_2Al(OH)_6 \cdot Cl \cdot 2H_2O$ – рассматривается в качестве эффективного адсорбента радиоактивных анионов [1]. Его слоистая структура формируется искаженным октаэдрами $Ca(OH)_6$ и $Al(OH)_6$, а межслоевое пространство характеризуется высокоупорядоченным расположением анионов и молекул H_2O [2]. При этом кристаллическая структура гидрокалумита с анионом хлора является одной из наиболее изученных среди слоистых двойных гидроксидов (LDH) [2-4] и может быть основой для сравнения с другими системами. Система гидрокалумит-иодид, напротив, пока не получила достаточного внимания, и экспериментальное изучение таких систем только началось [1].
В работе представлены результаты компьютерного атомистического моделирования гидрокалумита с ионами хлора и иода в межслоевом пространстве как адсорбента для радионуклидов ^{36}Cl, ^{129}I, ^{137}Cs. Изучены как свойства самих кристаллов, так и взаимодействие водных растворов CsCl и CsI с их поверхностью.

Структурные и динамические параметры обеих систем моделировались с помощью метода классической молекулярной динамики с использованием силового поля ClayFF [5]. Проведено сравнение с различными имеющимися экспериментальными данными, включая данные рентгеновской дифракции, нейтронного рассеяния, инфракрасной и Рамановской спектроскопии, а также раннее проведенными молекулярно-динамическими расчетами [1-4]. Показано, что более сильная адсорбция анионов Cl^-, по сравнению с I^-, на поверхности гидрокалумита приводит также к частичной адсорбции катион Cs^+ в следующем слое раствора на поверхности, что можно объяснить разницей в ионных радиусах анионов, которые составляют 175 пм для хлора против 198 пм для иода. В согласии с предыдущими работами [2,3], можно оценить, что диффузионная подвижность анионов Cl^- и I^- на поверхности гидрокалумита уменьшается примерно на порядок, что ещё раз подтверждает, способность материала значительно задерживать миграцию радиоактивных анионов.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2020-2021 годах. Расчеты выполнялись на высокопроизводительном вычислительном кластере ВШЭ "cHARISMa".

1. L. Nedyalkova, B. Lothenbach, G. Geng, U. Mader, J. Tits. *Appl. Geochem.*, 2020, **116**, 104559.
2. A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick, R.T. Cygan. *American Mineralogist*, 2000, **85**, 1046-1052
3. A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick. *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 3539-3549.
4. G. Renaudin, J.-P. Rapin, E. Elkain, M. François. *Cem. Concr. Res.*, 2004, **34**, 1845-1852.
5. R.T. Cygan, J.-J. Liang, A.G. Kalinichev. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 1255-1266.

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ГИДРАЗОНА ПИРИДОКСАЛЬ-5’-ФОСФАТА И L-ТИРОЗИНА

Розанов Е.С., Граждан К.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
freeseing@gmail.com

В водных растворах органических веществ зачастую протекают равновесия, связанные с отдачей или принятием веществами протонов. Протолитические равновесия часто являются побочными процессами при проведении реакций комплексообразования с участием органических лигандов. В связи с этим, важной задачей при изучении реакций комплексообразования в растворе является учет конкурирующих протолитических равновесий, для чего необходимо знать их константы.

Нами определены константы протонирования гидразона пиридоксаль-5’-фосфата и L-тирозина (далее просто «гидразона») в водном растворе в диапазоне pH от 3 до 13 при температуре 25 °C и нулевой ионной силе.

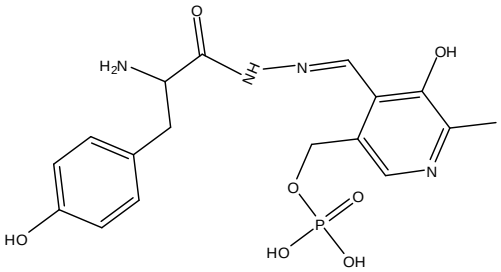


Рисунок 1. Структурная формула гидразона

Гидразон синтезировался из пиридоксаль-5’-фосфата и L-тирозина по методике, описанной в [1]. При растворении в воде гидразон, как и пиридоксаль-5’-фосфат, депротонируется по фосфатной группе с отщеплением двух протонов. При этом возможно образование цвиттер-ионных форм с атомом азота гетероцикла [1]. В ходе эксперимента был проведен ряд титрований хлорной кислотой частично нейтрализованного щелочью гидразона со снятием оптических спектров поглощения на спектрофотометре Shimadzu UV1800 в интервале длин волн 200–500 нм. Измерения проводились в интервале pH от 3 до 13 (в зависимости от определяемой константы), при температуре 25°C и близкой к нулю ионной силе раствора. Полученные константы протолитических равновесий ($\beta_1=[HL]/[L][H]$; $\beta_2=[H_2L]/[L][H]^2$; $\beta_3=[H_3L]/[L][H]^3$):

$L^{3-} + H^+ = HL^{2-}$ $\quad lg\beta_1 = 11.04$
$L^{3-} + 2H^+ = H_2L^-$ $\quad lg\beta_2 = 20.20$
$L^{3-} + 3H^+ = H_3L$ $\quad lg\beta_3 = 23.68$

* L^{3-} – депротонированный по трем ступеням гидразон.

Полученные константы хорошо согласуются с литературными данными по аналогичным соединениям [1]. Величины констант свидетельствуют о наличии в растворе одновременно нескольких форм гидразона с разным количеством присоединенных протонов по различным группам.

1. Gamov G.A., Meshkov A.N., Zavalishin M.N., Khokhlova A.Yu., Gashnikova A.V., Aleksandriiskii V.V., Sharnin V.A., *Journal of Molecular Liquids*, 2020, **V.305,** P.112822.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОНООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АСИММЕТРИЧНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

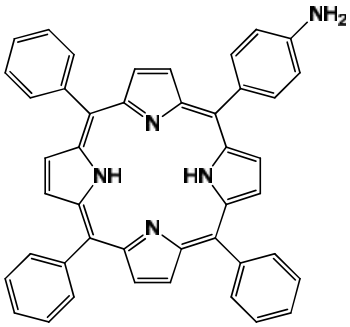
Хрушкова Ю.В.[1], Шорохова Т.В.[1], Иванова Ю.Б.[2], Пуховская С.Г. [1], Любимцев А.В.[1], Сырбу С.А.[2]

[1]Ивановский Государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр.7.

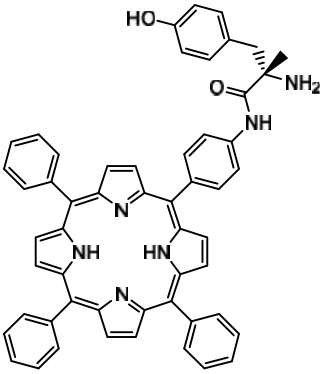
[2] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, г. Иваново, Академическая 1,

yulya.khrushkova.99@mail.ru

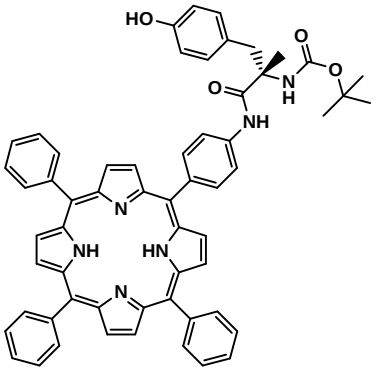
Осуществлён направленный синтез несимметрично замещённых порфиринов – производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфина, а именно 5-(4’-тирозинфенил)-10,15,20-трифенилпорфина и 5-(4’-*Boc*-тирозинфенил)-10,15,20-трифенилпорфина, которые получены путем присоединения заместителей в *пара*-положение одного из фенильных фрагментов. Для сравнения использован 5-(4’-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфин**.**



H_2P1:
5-(4’-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфин



H_2P2:
5-(4’-тирозинил-амидофенил)-10,15,20-трифенилпорфин



H_2P3:
5-(4’-N-третбутоксикарбонилтирозинил-амидофенил)-10,15,20-трифенилпорфин

Рис. 1 Структуры исследуемых соединений

Полученные соединения охарактеризованы комплексом спектральных методов, подтверждающих их строение и чистоту.

Методом спектрофотометрического титрования измерены константы их основной и кислотной ионизации в системах АН – $HClO_4$ и ДМСО – КОН [222]. Обнаружено, что несимметричная архитектура замещения способствовала стабилизации протонированных форм порфиринов, что позволило выделить и спектрально охарактеризовать как моно- так и дважды протонированные формы (H_3P^+ и H_4P^{2+}) для каждого лиганда в системе АН – $HClO_4$. Электроно-донорная природа растворителя в системе ДМСО – КОН [222] привела к нивелированию констант ионизации по первой и второй ступени, что позволило охарактеризовать только дважды депротонированные формы (P^{2-}) для каждого лиганда.

В докладе проанализированы последовательные стадии кислотно-основных взаимодействий, а также подробно представлены результаты синтеза и флуоресцентных свойств, полученных асимметрично замещенных производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00214 А_).

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ СИСТЕМ BODIPY – БСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Кернер А.А.[1], Ксенофонтова К.В.[1], Бочаров П.С.[1,2],
Ксенофонтов А.А.[2], Румянцев Е.В.[1,3], Марфин Ю.С.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[3]*Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия*
arenrek@gmail.com

Белки играют важную роль в живых организмах, принимая участие во множестве различных биохимических процессов. Именно поэтому одним из перспективных направлений современной науки служит разработка реакционноспособных красителей для флуоресцентной маркировки белковых молекул посредством конъюгации, то есть ковалентного связывания. В последнее время наблюдается огромный интерес исследователей к химии флуоресцентных красителей на основе борфторидных комплексов дипиррометена (BODIPY). BODIPY-флуорофоры обладают рядом уникальных свойств, выгодно выделяющих их на фоне других органических люминофоров. Целью настоящей работы стало проведение молекулярного докинга двух систем типа BODIPY – БСА (бычий сывороточный альбумин), где в качестве метки были выбраны BODIPY **1** с реакционноспособной по отношению к аминам сукцинимидной группой и BODIPY **2** с реакционноспособной по отношению к тиолам иодацетамидной группой.

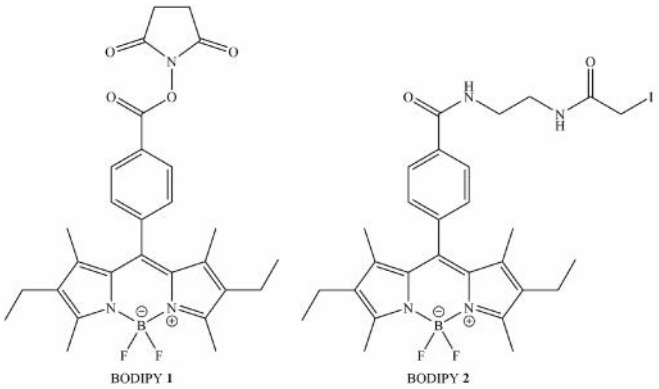


Рисунок 1 – Объекты исследования

В результате молекулярного докинга был получен набор термодинамических параметров, характеризующих стабильность исследуемых систем. Кроме того, были определены наиболее вероятные сайты связывания флуорофора с белком. Полученные результаты открывают возможности экспериментального исследования конъюгатов BODIPY – БСА в качестве флуоресцентных зондов биологических систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендия СП-2910.2021.4).

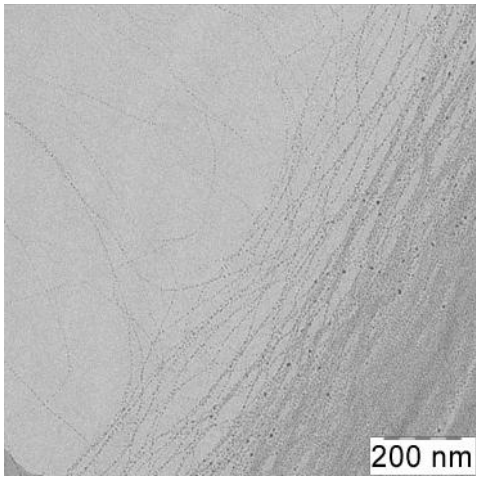
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТЫ L-ЦИСТЕИН, НИТРАТА СЕРЕБРА И ХИТОЗАНА

Зеников Г.Р., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
medved720@yahoo.com

Изучение супрамолекулярных гидрогелей на основе низкомолекулярных соединений (аминокислот, пептидов и т.д.) представляет огромный интерес в связи с возможностью их применения в различных областях – медицине, фармакологии, косметологии и т.д. В данной работе изучается гелеобразование в водных растворах серосодержащей аминокислоты L-цистеин (L-cys), нитрата серебра и аминополисахарида хитозана. Биополимер хитозан обладает рядом уникальных свойств, таких как биосовместимость, способность к биодеградации, нетоксичность, антимикробная активность, что расширяет спектр потенциального применения материалов на основе L-Cys-$AgNO_3$ гидрогелей.

Исследуемые образцы были получены двухстадийным методом: 1 стадия – получение цистеин-серебряного раствора (ЦСР), 2 стадия – введение в ЦСР инициатора гелеобразования. Были синтезированы серии образцов с различной концентрацией низкомолекулярного водорастворимого хитозана (ХЗ), который, как было установлено в ходе эксперимента, способствует формированию гель-

структуры. Для сравнения получены гидрогели, содержащие в качестве инициаторов гелеобразования хитозан и электролит (сульфат натрия). При этом концентрация L-cys в образцах составляла 3,0 мМ, нитрата серебра – 3,75 мМ, сульфата натрия – от 0,2 до 0,6 мМ, хитозана – от 0,01 до 0,05 об.%. Низкое содержание исходных компонентов в гидрогелях (L-cys и $AgNO_3$) позволяет назвать их низкоконцентрированными.



ПЭМ изображение образца на основе L-cys и $AgNO_3$ с хитозаном

Процессы гелеобразования в образцах изучали с помощью методов вискозиметрии и УФ спектроскопии. Результаты, полученные на вибрационном вискозиметре, свидетельствуют о существовании оптимальной концентрации ХЗ для формирования более прочной, устойчивой во времени гель-структуры.

Было установлено, что гидрогели с различной комбинацией инициаторов гелеобразования (хитозан и хитозан+Na_2SO_4) проявляют свойство тиксотропии, т.е. восстанавливают свою структуру после механического разрушения. Электронные спектры различных образцов свидетельствуют о формировании супрамолекулярных кластерных цепочек на основе молекул меркаптида серебра, что подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии (рисунок).

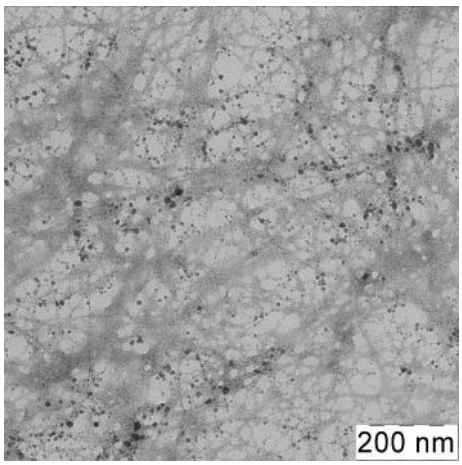
Авторы выражают благодарность Абрамчуку С.С за проведение ПЭМ анализа.

Данная работа выполнена на оборудовании лаборатории спектроскопии центра коллективного пользования ТвГУ.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПРИРОДА НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТЫ L-ЦИСТЕИН, НИТРАТА СЕРЕБРА И ИОДИДА КАЛИЯ

Баранник А.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
aabarannik2001@mail.ru

Супрамолекулярные гидрогели на основе низкомолекулярных соединений привлекают повышенное внимание исследователей как перспективные материалы для биомедицинского применения и как модельные системы для изучения процессов самосборки. Гелеобразование в таких системах может быть инициировано различными факторами – добавкой электролита, изменением pH, нагреванием, облучением и др. Целью данной работы является изучение процессов гелеобразования в низкоконцентрированных водных системах на основе аминокислоты L-цистеин (L-Cys), нитрата серебра и иодида калия. В данной работе под воздействием иодид-аниона были получены прозрачные, устойчивые во времени гидрогели путем смешения в определенной последовательности растворов исходных компонентов. В образцах при постоянном содержании аминокислоты и иодида калия варьировали концентрацию нитрата серебра, при этом молярное соотношение компонентов (Ag^+/Cys) изменяли в интервале 1.5 – 2.2, концентрация KI составляла 0.75 мМ. Для исследования процессов гелеобразования были использованы методы вискозиметрии, УФ-, Фурье-ИК спектроскопии, динамического светорассеяния, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. В результате исследований было установлено, что прочность гидрогелей и их стабильность во времени определяется содержанием $AgNO_3$. Следует отметить, что все гель-образцы проявляют тиксотропные свойства. Согласно данным УФ спектроскопии в спектрах гелей наблюдается поглощение в области ~343-363 и ~406 нм, что может быть связано с образованием супрамолекулярных кластерных цепочек $(\text{-Ag-S-(R)-})_n$, где R – остаток L-Cys, и наночастиц серебра. Формирование наночастиц серебра в гелях подтверждается результатами электронной микроскопии. Исследование методом ДСР показало, что в растворах регистрируются достаточно крупные агрегаты – предположительно фрагменты трехмерной гель-сетки –



ПЭМ изображение образца на основе L-Cys, $AgNO_3$ и KI

гидродинамический радиус которых зависит от концентрации $AgNO_3$. Результаты, полученные на вибрационном вискозиметре, показывают, что через 30 мин после смешивания исходных компонентов вязкость образца монотонно возрастает, что свидетельствует о его структурировании. Согласно данным ПЭМ в гелях формируется сетка пересекающихся цепочек, образованных кластерами. Таким образом, в данной работе удалось синтезировать стабильные гидрогели на основе L-Cys–$AgNO_3$, используя в качестве инициатора гелеобразования иодид-анион.

Автор выражает благодарность Абрамчуку С.С. за выполнение исследования с помощью ПЭМ
Данная работа выполнена на оборудовании лаборатории спектроскопии центра коллективного пользования ТвГУ.

ПРОЦЕССЫ САМОСБОРКИ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ ФТОРИД-АНИОНОМ, В НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ L-ЦИСТЕИНА И $AgNO_3$

Механников И. А., Лагусева В. С., Хижняк С. А., Пахомов П. М.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия

Процессы гелеобразования в супрамолекулярных системах на основе низкомолекулярных аминокислот вызывают повышенный интерес исследователей, в связи с возможностями их применения в различных областях – косметологии, фармацевтике, биомедицине и др. Известно*, что хлориды различных металлов способны инициировать гелеобразование в низкоконцентрированных супрамолекулярных системах на основе серосодержащей аминокислоты L-цистеин (L-Cys) и нитрата серебра. Такие гидрогели состоят из супрамолекул, образованных в результате самосборки молекул желаторов (gelator) за счет слабых сил межмолекулярного взаимодействия (сил Ван-дер-Ваальса, водородного связывания, электростатического взаимодействия и др.). Нековалентные сшивки супрамолекул и (или) механические зацепления образуют трехмерную сетку, внутри которой находится растворитель. В данной работе изучаются процессы самосборки в L-Cys–$AgNO_3$ системах под воздействием фторид-анионов. По причине малого радиуса фторид-анион обладает высокой плотностью заряда и, как следствие, образует очень прочную водородную связь. Способен ли ион фтора инициировать образование гидрогеля в L-Cys–$AgNO_3$ системе является целью данного исследования. Фторид-анион занимает особое место в химии человека, поскольку играет важную роль в различных биохимических процессах. Хорошо известно о его положительной роли в стоматологии – фторсодержащие зубные пасты, но в то же время этот анион в повышенных концентрациях в организме оказывает отрицательное влияние на обмен веществ и вызывает хроническую интоксикацию. Образцы для исследования были получены, так называемым, одностадийным методом – путем последовательного смешения компонентов в определенном порядке при интенсивном перемешивании. Молярное соотношение исходных компонентов (Ag^+/L-Cys) в образцах варьировали в интервале 1,5 – 2,0; содержание фторид-аниона в виде NaF и CsF изменяли в пределах 0,25 – 1,00 мМ; концентрация L-Cys составляла 3,0 мМ. Процессы самосборки в системах изучали с помощью методов УФ-, Фурье-ИК спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Установлено, что при одинаковых условиях (концентрации, молярном соотношении исходных компонентов) фторид-анион, в отличие от хлорида, не инициирует образование геля, однако после смешения компонентов образуются прозрачные образцы с желтоватым оттенком. Электронные спектры фторидсодержащих образцов свидетельствуют о формировании супрамолекулярных кластерных цепочек типа [---Ag-S(R)---Ag-S(R)---]$_n$, где R – фрагмент цистеина, которые удалось визуализировать с помощью ПЭМ. Эти результаты не отрицают возможность использования фторид-аниона в качестве инициатора гелеобразования при особых условиях.

Авторы выражают благодарность Абрамчуку С. С. За проведение ПЭМ анализа.
Данная работа выполнена на оборудовании лаборатории спектроскопии центра коллективного пользования ТвГУ.

1. М.М. Овчинников, В.С. Лагусева, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов. Одностадийный метод желирования L-цистеин-серебряных растворов // Вестник ТвГУ, Серия: Химия. 2017, N4, С.135–145

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНИФЕРИЛОВОГО СПИРТА

Болвинова Д.А.[1,2], Одинцова Е.Г.[2]
[1] *Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
oeg@isc-ras.ru

Полимер лигнина является важнейшим компонентом растений, который препятствует получению биотоплива и биопродуктов из биомассы. Решением данной проблемы является деполимеризация лигнина. Но механизм полимеризации/ деполимеризации лигнина сложен и до конца не изучен. Важной

задачей при поиске рациональных подходов эффективной деполимеризации лигнина, является понимание фундаментальных аспектов структуры и состава лигнина.
Лигнин представляет собой сложную макромолекулу, состоящую в основном из трех спиртов: п-кумарилового, конифирилового, синапилового. В настоящее время в литературе представлено очень мало экспериментальных и расчетных данных о структуре молекулы конифирилового спирта. Установлено, что во время процессов полимеризации / деполимеризации, на одной из стадий, возможен процесс окисления конифирилового спирта (в результате активности оксидаз, таких как лакказы), которое первоначально приводит к образованию феноксирадикалов (рисунок 1).

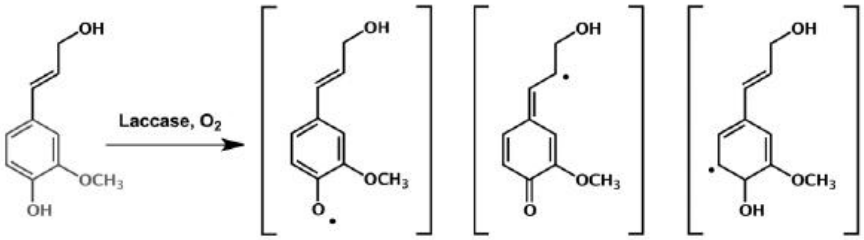


Рисунок 1. Одна из стадий окисления конифирилового спирта

При анализе деполимеризации лигнина, на ряду с экспериментальными исследованиями, численное моделирование является дополнительным инструментом, обеспечивающим фундаментальное понимание деталей процессов с участием лигнина и его структурных фрагментов на молекулярном уровне.
Цель работы состояла в проведении сравнительного анализа геометрической и электронной структуры конифирилового спирта и его радикалов (рисунок 1).
На первом этапе в программном пакете HyperChem проводился поиск конформаций данной молекулы, расчёт характеристических частот (методом Хартри-Фока с базисом 6-31G). Оптимизация и расчет структуры наиболее стабильных конформеров конифирилового спирта и трех радикальных форм проводились в программном пакете Gaussian 09 методом DFT-B3LYP/6-31G(d,p).
В рамках NBO анализа получено распределение зарядов на атомах. В дальнейшем полученные данные будут использованы при построении потенциальной модели и подготовке входных файлов, использующихся в молекулярно-динамическом моделировании.

ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОНИФЕРИЛОВЫЙ СПИРТ И ВОДА/ЭТАНОЛ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

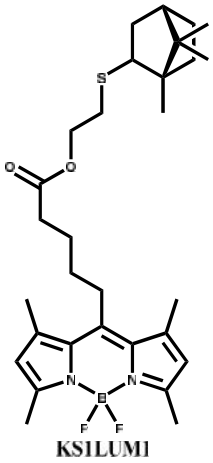
Белоусова Ю.А.[1,2], Болвинова Д.А.[1,2], Одинцова Е.Г.[2]
[1] *Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
oeg@isc-ras.ru

Одним из перспективных способов переработки природного лигнина является его деполимеризация в сверхкритических условиях. Использование при этом водно-органических сред позволяет регулировать силу воздействия на полимерный каркас и увеличить селективность выхода целевых продуктов. Межмолекулярные взаимодействия, а именно водородные связи между мономерами лигнина и растворителем, определяют процесс деполимеризации, которые активно исследуются методами компьютерного эксперимента. Квантово-химическим методом проведено моделирование образования возможных комплексов между фрагментом лигнина (конифериловым спиртом) и водой/этанолом.
Все расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian09. Структура мономеров и комплексов конифериловый спирт-H_2O/C_2H_5OH оптимизированы в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора 6-31++G(d,p). Наиболее стабильная оптимизированная геометрия при минимуме энергии подтверждается отсутствием мнимых колебательных частот. Рассмотрены две конформации конифирилового спирта. Определено, что для мономера конифирилового спирта молекулярная структура неплоская, и все атомы водорода и кислорода могут быть центрами водородных связей. Анализ изменения распределения зарядов был выполнен с использованием программы NBO, реализованной в пакете Gaussian 09. Установлено, что образование комплексов конифериловый спирт - H_2O/C_2H_5OH сопровождается перегруппировкой заряда: более сильное взаимодействие приводит к большему изменению заряда.
Была проведена оценка энергии взаимодействия в комплексах, рассчитанная как разница в энергии между комплексом и суммой отдельных мономеров. Показано, что гидроксильные группы конифирилового спирта являются предпочтительными участками связывания водорода.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОНЪЮГАТА «ТЕРПЕН-BODIPY» С РЕЦЕПТОРОМ ТРОМБОЦИТОВ $P2Y_{12}$

Бочаров П.С.[1,2], Ксенофонтов А.А.[1], Антина Е.В.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
bochpavl@gmail.com

Рецептор $P2Y_{12}$ является важным хеморецептором АДФ мембраны тромбоцитов. Этот рецептор участвует в агрегации тромбоцитов и, таким образом, является актуальной мишенью при оценке антитромботического действия различных соединений. В свою очередь BODIPY (бор(III)дипиррометенаты) относятся к наиболее перспективному классу люминофоров. Недавно проведенная конъюгация BODIPY с терпеноидом позволила получить гибридный продукт (**KS1LUM1**) с селективным сродством к различным биообъектам, функциями флуоресцентного маркера рецепторов $P2Y_{12}$ и антитромботического агента одновременно.



KS1LUM1

Целью данной работы стало теоретическое исследование процесса супрамолекулярного связывания конъюгата **KS1LUM1** с рецептором $P2Y_{12}$, а также проведение анализа особенностей и эффективности связывания **KS1LUM1** в сравнении с известными коммерчески доступными антикоагуляционными препаратами, механизм действия которых основан на взаимодействии с $P2Y_{12}$ (clopidogrel, ticagrelor). Для проведения так называемого «слепого докинга» использовали программный пакет AutoDock 4.2, что позволило определить возможные сайты связывания конъюгата с белковым рецептором, а также программное обеспечение GOLD, который был использован для дальнейшего анализа энергетических характеристик полученных супрамолекулярных структур **KS1LUM1** и известных антикоагулянтов с $P2Y_{12}$.

Анализ полученных из молекулярного докинга энергетических характеристик взаимодействия исследуемых соединений с $P2Y_{12}$ свидетельствует о большей аффинности **KS1LUM1** к $P2Y_{12}$ по сравнению с коммерчески доступными препаратами (ΔG = -37.1 кДж/моль для **KS1LUM1** и ΔG = -28.6 кДж/моль; -25.2 кДж/моль для clopidogrel и ticagrelor, соответственно). Стоит отметить, что биоконъюгат (Рис. 1) локализуется в том же сайте, что и ticagrelor, что может свидетельствовать о схожем «рецепторном» механизме антитромботического действия.

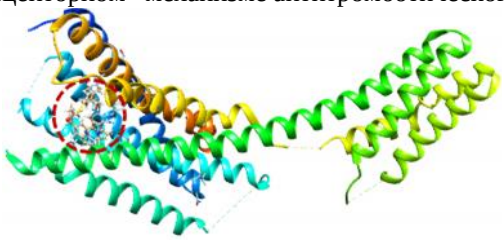


Рис. 1. Результаты молекулярного докинга супрамолекулярного взаимодействия **KS1LUM1** с $P2Y_{12}$

Таким образом результаты молекулярного докинга показывают, что конъюгаты терпен–BODIPY являются эффективным инструментом повышения аффинности терпеноидных препаратов к рецепторным мембранным белкам $P2Y_{12}$.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (20-63-47026) и Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-197.2021.1.3).

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СОАМОРФНЫХ СИСТЕМ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФЛЮБЕНДАЗОЛА

Пискарева А.А.[1,2], Васильев Н.А.[1], Суров А.О.[1], Перлович Г.Л[1].
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский Государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

Одной из актуальных проблем при создании новых активных фармацевтических ингредиентов (АФИ), является их низкая растворимость в воде. Как следствие, препарат обладает низкой эффективностью и биодоступностью. Поэтому, в настоящее время, в фармацевтике широко используется метод аморфизации, как эффективный способ повышения растворимости АФИ [1]. Однако, аморфные формы

АФИ обладают низкой физической стабильностью, которую можно решить с помощью совместной аморфизации (соаморфизации) с низкомолекулярным соединением, например аминокислотами.
В нашей работе было проведено исследование по получению аморфных и соаморфных форм, широко используемого в клинической практике, антигельминтного препарата флюбендазола. В качестве вторых компонентов, были выбраны безопасные для организма аминокислоты. В результате механохимического скрининга были обнаружены две системы с фенилаланином и триптофаном, обладающими оптимальными физико-химическими характеристиками. Для полученных систем были подобраны условия получения и проведены эксперименты по растворимости и растворению в буферных системах с физиологическими значениями pH.

1. R.B. Chavan, R. Thipparaboina, D. Kumar, N. R. Shastri. *International journal of pharmaceutic*, 2016, **515**, 403-415.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА(II) И ФУЛЛЕРО[60/70]ПИРРОЛИДИНОВ

Мозгова В.А.[1,2], Бичан Н.Г.[1], Кудрякова Н.О.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет*
mozgova.varvara@mail.ru

Супрамолекулярные системы, сочетающие в себе донорные и акцепторные блоки, способные к фотоиндуцированному переносу электрона, перспективны не только с точки зрения фундаментального исследования данного процесса, но и в качестве компонентов фотоактивных материалов и антибактериальных материалов [1]. В качестве одного из класса доноров используются фталоцианины. Фталоцианины относятся к синтетическим аналогам порфиринов, они имеют широкий спектр поглощения с максимумами Q- полос в области 700 нм и выше. Модификация периферии макроцикла и включение металлов различной природы дает многообещающие возможности получения необходимых практических свойств.
В докладе будут представлены данные по синтезу новых супрамолекулярных систем на основе высокозамещенного фталоцианина кобальта(II) (CoPc) и пирролидино[60/70]фуллеренов (5-ди(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидина ($(4\text{-Py})_2C_{60}$), 2,5-ди(пиридин-2'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин ($(2\text{-Py})_2C_{60}$) и 2,5-ди(пиридин-2'-ил)-3,4-фуллеро[70]пирролидин (Py_2C_{70})) в качестве компонентов для фотоактивных и антибактериальных материалов. Кинетику реакций CoPc с $(4\text{-Py})_2C_{60}$/$(2\text{-Py})_2C_{60}$/Py_2C_{70} исследовали при 298 K в толуоле спектрофотометрически в широком диапазоне концентраций 10^{-5}-10^{-4} методом избыточных концентраций Растворы CoPc и $(4\text{-Py})_2C_{60}$/$(2\text{-Py})_2C_{60}$/Py_2C_{70} в свежеперегнанном толуоле готовили непосредственно перед использованием во избежание образования перекисей в среде растворителя.
На рисунке представлены изменения электронных спектров поглощения (ЭСП) в ходе реакции фталоцианина кобальта(II) с $(2\text{-Py})_2C_{60}$. Образование супрамолекулярных систем было дополнительно подтверждено данным ИК, ^{1}H ЯМР спектроскопии. Исследование фотоактивности TiO_2 электрода, модифицированного синтезированными донорно-акцепторными системами, показало, что значения плотности фототока для супрамолекул выше в ~ 2.5 раза, чем для отдельных компонентов.

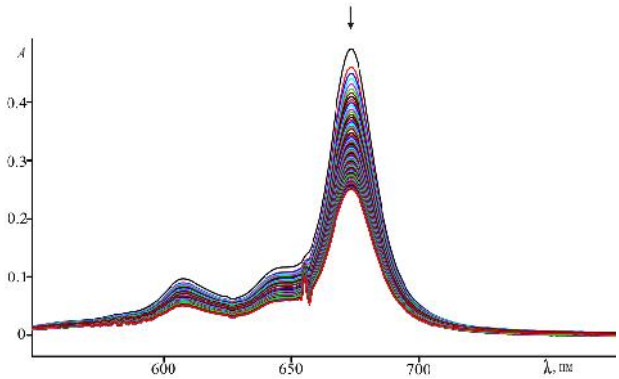


Рисунок. Изменение ЭСП CoPc с в толуоле при 298 K с добавкой $C_{((2\text{-Py})_2C_{60})}=3.64\cdot10^{-5}$ моль/л

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370002. Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

1. N.M. Das, A.K. Singh, D. Ghosh, D. Bandyopadhyay. *Nanoscale Adv.* 2019, **1**, 3727- 3740

ЭФФЕКТ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ СЛОЖНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соборнова В.В.[1,2], Белов К.В.[1], Ходов И.А.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
iakh@isc-ras.ru

Важное место в синтезе биологически активных соединений занимает используемая среда (растворитель), поэтому необходимо учитывать данный факт при подборе условий синтеза. Для ряда объектов используемый растворитель может в значительной степени повлиять на пространственную геометрию исследуемого соединения, что в ряде случаев влечет серьезные изменения биологических свойств. В данной работе, для демонстрации эффекта растворителя на пространственную структуру и отработки методики проведения и интерпретации данных ЯМР спектроскопии, было выбрано модельное соединение ряда алкалоидов – стрихнин.

Объект исследования имеет сложную гетероциклическую структуру и до недавнего времени считался конформационно жестким, однако в работах [1,2] были определены и описаны конформеры стрихнина. Не смотря на свою относительную конформационную жесткость, геометрия молекулы подвержена влиянию растворителя. В данной работе были рассчитаны доли конформеров молекулы стрихнина в трех различнополярных дейтерированных растворителях (бензол-д6, хлороформ-д1 и ДМСО-д6).

Для получения информации о долях конформеров был задействован комплексный подход на основе 1D и 2D ЯМР спектроскопии, а в частности спектроскопия NOESY в основе которой лежит диполь-дипольное взаимодействие, описанное в рамках ядерного эффекта Оверхаузера. В ходе работы было проведено однозначное отнесение резонансных сигналов в спектрах ^{1}H и ^{13}C, а также определены доли конформеров в в трех различнополярных дейтерированных растворителях. Результаты работы позволили определить, что процент конформеров может меняться в зависимости от используемого растворителя до 20%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 01201260481 и № 0120095082), Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-29-06008 и № 20-43-370011) и Советом по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-662.2021.1.3). Эксперименты ЯМР были проведены на уникальной научной установке (http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/) Г.А. Институт химии растворов им. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

1. C.P. Butts, C.R. J.N. Jones, Harvey. *Chem. Commun*. 2011, **47**, 1193–1195.
2. G. Tomba, C. Camilloni, M. Vendruscolo. *Methods,* 2018, **148**, 4–8.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ФЕНИЛАЛАНИНА С ГИДРОКСИПРОПИЛ-β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ В РАСТВОРИТЕЛЯХ H_2O-EtOH

Алистер Д.А, Усачева Т.Р., Петрова Л.С., Липина А.А., Владимирцева Е.Л., Одинцова О.И.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
oxt@isuct.ru

Биологически активные вещества, несущие профилактическую функцию или функцию восстановления здоровья, включенные в композиционные оболочки капсул, состоящих из полиэлектролитов, а также - макроциклических рецепторов, таких как краун-эфиры и циклодекстрины, являются перспективными для разработки модификаторов льняных и/или льносодержащих текстильных материалов медицинского назначения. Однако большинство биологически активных веществ, проявляющих антисептические свойства, являются гидрофобными. Для увеличения их биодоступности и обеспечения максимальной эффективности их действия, растворимость этих молекул должна быть увеличена. Этот эффект может быть достигнут за счет образования комплексов включения гидрофобных биомолекул с циклодекстринами в неводных средах. Одной из задач, решаемых в рамках данного направления, является определение оптимальных условий для реакций образования комплексов гидроксипропил-β-циклодекстрина (HP-β-CD) с биоактивными веществами, обладающими защитным действием и /или регенеративными свойствами по отношению к кожным покровам в водных спиртсодержащих растворах.

В связи с этим, в данной работе методом изотермической калориметрии титрования изучены реакции молекулярного связывания фенилаланина (Phe) с гидроксипропил-β-циклодекстрином ([Phe HP-β-CD]) в растворителях вода-этанол переменного состава при T = 298.15 K. Фенилаланин является незаменимой аминокислотой, входит в состав белков, выполняет функцию строительного блока белков, стимулирует выработку меланина, поэтому принимает участие в регуляции цвета кожных покровов. Бензойную

кислоту применяют в медицине при кожных заболеваниях, как наружное антисептическое и фунгицидное средство. Калориметрические эксперименты были выполнены на калориметре TAM III (TA Instruments, США), снабженным реакционной ячейкой объемом 20 мл и предназначенным исследования взаимодействий в жидких средах.

Проведен сравнительный анализ влияния водно-этанольного растворителя на изменение термодинамических параметров молекулярного комплексообразования Phe с HP-β-CD и взаимодействий β-CD с бензойной кислотой [1]. Предположена возможность синергетического эффекта регенеративных и антисептических свойств фенилаланина и бензойной кислоты, входящих в состав молекулярных ассоциатов с циклодекстринами, при использовании в текстильных материалах медицинского назначения.

Исследование проведено в Институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ) при поддержке гранта РФФИ (проект № 20-43-370012)

1. T.R. Usacheva, L. Pham Thi, D. Nguyen Tuan, et al., *J. Therm. Anal. Cal.*,2020, 142, 2015–2024.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ АЦЕТАТА, МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ГЛИН БЕНТОНИТОВОГО И КАОЛИНИТОВОГО РЯДА

Шибаева В.Д., Краев А. С., Раменская Л.М., Кудрякова Н.О., Гришина Е.П, Агафонов А.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
schibaewa.valera@yandex.ru

Ионогели на основе различных ионных жидкостей (ИЖ) и глин, гелеобразное состояние которых стабилизировано полимерами, являются перспективными материалами в области для создания твердотельных электрохимических устройств, преобразователей энергии, гибких экранов и сенсоров, так как сохраняют присущие ионным жидкостям химическую инертность, низкое давление пара и высокую ионную проводимость в квазитвердом состоянии. К тому же дорогой компонент (ИЖ) разбавляется намного более дешевым и распространенным, без ухудшения уникальных свойств, что позволит снизить его себестоимость при увеличивающейся эффективности.

Na-бентонит и галлуазит относятся к различным структурным типам природных глин. Na-бентонит, характеризуется слоистой структурой сформированной алюмосиликатными пластинками, внутренняя поверхность которых в межплоскостных пространствах несет отрицательные заряды, скомпенсированные ионами Na, способными эффективно замещаться на катионы ионных жидкостей. Галлуазит, представляет собой нанотрубки - свитки, скрученные из каолинитовых пластин, наружная поверхность которых, сформирована кремнеземом и несет отрицательные заряды, а внутренняя поверхность полости нанотрубки, построенная из алюмооксидных октаэдров, заряжена положительно. Взаимодействия ионных жидкостей с глинами и структуры ионогелей, образующиеся в результате таких взаимодействий, зависят от структуры глины. В результате взаимодействия с глинами, ионные жидкости меняют текучесть, температурный интервал жидкого состояния и термическую стабильность.

В данной работе нами получены экспериментальные данные, характеризующие особенности влияния целлюлозы на свойства ионогелей, образованных ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолий ацетатом, Na-бентонитом и галлуазитом. Ионогели получали загущением растворов микрокристаллической целлюлозы в ИЖ высушенными глинами до достижения вязкопластического состояния и потери текучести.

Свойства полученных нами ионогелей были изучены с помощью различных методов, таких как сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрические исследования, реология и кондуктометрия.

Проведен сравнительный анализ влияния типа глины на свойства ионогелей в условиях сопоставимых концентраций наполнителей и ИЖ на вязкопластические свойства, термическую стабильность и зависимость проводимости от частоты.

Ионогель на основе Na-бентонита с содержание МКР 2 мас.% демонстрировал электропроводность в среднем в 2 раза выше чистой ИЖ, а при некоторых температурах разница увеличивалась до 4. Термическая стабильность этого материала так же стала выше 20°C.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-12012 мк

ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОМЕРОВ ДИАЛАНИНА С КСИЛИТОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Громова Н.М.[1], Межевой И.Н.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
inm@isc-ras.ru

«Сахарные» спирты находят широкое применение в виде стабилизируюших и безопасных добавок в пищевой и фармацевтической промышленности, как заменители сахарозы при заболеваниях диабетом. Кроме того, многоатомные спирты интересны для изучения ввиду смешанного гидрофобно-гидрофильного поведения в растворах в зависимости от концентрационных пределов сорастворителя. Комплексное изучение физико-химических и термодинамических параметров биологически важных молекул необходимо для более глубокого понимания механизмов взаимодействия и количественной оценки параметров энергии взаимодействия в трехкомпонентной системе.

Методом калориметрии растворения измерены интегральные энтальпии растворения $\Delta_{sol}H^{m}$ L-аланил-L-аланина, β-аланил-β-аланина и DL-α-аланил-DL-α-аланина в водных растворах ксилита до концентрации 1.1 моль/кг многоатомного спирта. В рамках модельного подхода о перекрывании гидратных оболочек взаимодействующих молекул обсуждены энтальпийные вклады в суммарный термохимический эффект растворения пептидов в водном растворе ксилита. Полученные зависимости можно описать тремя конкурирующими между собой процессами взаимодействия:

-частичная дегидратация гидратных оболочек растворяемых пептидов. Для L(DL)-α-аланил-L(DL)-α-аланина благодаря присутствию метильных групп реорганизация сольватных оболочек может происходить более интенсивно благодаря гидрофобным эффектам, усиливающим энергию связи между молекулами воды, окружающим CH_3-группы. Данные процессы вносят положительный вклад в энтальпию растворения аминокислот.

-Частичная дегидратация гидратных оболочек ксилита, что вносит положительный вклад в энтальпии растворения изученных алифатических дипептидов;

-прямые взаимодействия между пептидами и ксилитом, включающие образование водородных связей (пептидная группа CONH) и электростатические взаимодействия цвиттерионов биомолекул и компонентов раствора. Данные процессы вносят отрицательный вклад в суммарный тепловой эффект растворения дипептидов.Рассчитанные энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{xy} алифатических дипептидов с молекулами ксилита имеют положительные значения, за исключением β-аланил-β-аланина. Обсуждено влияние структурных параметров межмолекулярного взаимодействия, стереоизомерии, ион-биполярных и водородных связей, гидратации (дегидратации) молекул и гидрофобных эффектов в трехкомпонентной системе на полученные термохимические характеристики взаимодействия $\Delta_{tr}H^{0}$, h_{xy} дипептидов с ксилитом. Обнаружено существенное влияние боковых неполярных алифатических групп и их пространственное расположение в энантиомерах диаланина на энтальпийные характеристики взаимодействия, что свидетельствует о возникающих дополнительных стерических факторах при взаимодействиях дипептидов с водным раствором ксилита.

ПРЕИМУЩЕСТВА И ОГРАНИЧЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СКРИНИНГА СОЛЕЙ И СОКРИСТАЛЛОВ

Бойцов Д.Е.[1,2], Манин А.Н.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
debvoycov11@gmail.com

Поскольку большинство лекарственных веществ являются неполярными органическими веществами, они имеют низкую растворимость в воде. С целью улучшения растворимости лекарственных веществ в воде применяют различные подходы, в частности образование комплексов с циклодекстринами, образование аморфных форм, получение солей и сокристаллов и другие. Сокристалл – это твёрдое тело, которое представляет собой однородную кристаллическую фазу, состоящую из двух или более молекулярных или ионных компонентов в стехиометрическом соотношении.

Существует большое количество методов скрининга и получения многокомпонентных кристаллов, в том числе перемол, суспензионный метод, сублимационный метод и другие. В отдельную группу методов скрининга солей и сокристаллов можно выделить группу термических методов (ДСК скрининг, кристаллизация из расплава и термомикроскопия). Основными преимуществами данной группы подходов являются быстрота проведения скрининга, малое количество используемых для эксперимента

веществ и отсутствие растворителей, что позволяет отнести термические методы к экологически безопасным.
Целью данной работы было определение условий эксперимента и границ применимости термических методов скрининга сокристаллов. Было обнаружено, что термические методы дают однозначные результаты для коформеров с температурами плавления, отличающимися более чем на 50 градусов Цельсия, и могут быть использованы как обособленные подходы для скрининга сокристаллов и солей. Однако было обнаружено, что для многокомпонентных кристаллов, существующих только в виде сольватов сокристалла, ДСК скрининг и метод термомикроскопии не эффективен. Поэтому не стоит ограничиваться одной группой скрининговых методов, а использовать комбинации различных подходов поиска новых многокомпонентных кристаллов.
Работа выполнена при поддержке РНФ №19-13-00017

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ ФОРМ НА ПРИМЕРЕ СОКРИСТАЛЛОВ ИТРАКОНАЗОЛА

Васильев Н.А.[1], Суров А.О.[1], Перлович Г.Л[1].
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

Итраконазол (ИТР) относится к группе противогрибковых препаратов триазольного ряда, который широко используется в клинической практике. [1] Итраконазол проявляет лучшую противогрибковую активность по сравнению с другими азольными противогрибковыми препаратами, включая кетоконазол, вориконазол и флуконазол. Согласно литературным данным, итраконазол также проявляет терапевтический эффект против нескольких типов рака, а именно немелкоклеточного рака легких и рака простаты. [2,3] Однако использование ИТР часто затруднено из-за крайне низкой растворимости соединения в воде при физиологических значениях pH (примерно 1 нг/мл при нейтральном pH), что приводит к низкой биодоступности и нестабильной абсорбции при пероральном приеме препарата.
В данной работе, были получены новые сокристаллы (СС) итраконазола с 4-аминобензойной кислотой и 4-гидроксибензамидом. Данные системы были охарактеризованы широким набором экспериментальных методов, таких как, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрия (ТГ), инфракрасная спектроскопия (ИК), рентгенофазовый анализ (РФА). Для подтверждения стехиометрии полученных сокристаллов, были построены бинарные фазовые диаграммы плавления. Для новых СС была исследована растворимость методом эвтектических концентраций и было показано, что сокристалл с 4-аминобензойной кислотой и 4-гидроксибензамидом увеличивают термодинамическую растворимость в 64 и 225 раз соответственно. Используя сокристальную технологию, можно существенно снизить препаратные дозы и минимизировать побочные эффекты. Предложенная технология также помогает значительно увеличить срок хранения соединения. [4]
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00017).

1. Denning D. W., Hope W. W. Trends in microbiology, 2010, 18, 195-204.
2. Aftab B. T. et al. Cancer research, 2011, 71, 6764-6772.
3. Antonarakis E. S. et al. The oncologist, 2013, 18, 163.
4. Vasilev N. A. et al. International Journal of Pharmaceutics, 2021, 599, 120441.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(N-МЕТИЛ-3'-ПИРИДИЛ)ХЛОРИНА ORF10 SARS-COV-2

Смирнова Д.С.[1], Лебедев М.А.[1,2], Малясова А.С.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия* [2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
gua@isc-ras.ru

Эпидемия Covid-19, начавшаяся в 2019 году в Китае, обуславливает актуальность исследований коронавирусов для поиска стратегий борьбы SARS-CoV-2 и аналогичными коронавирусами. Вирусы такого типа обладают «короной» из шиповидных белков, которыми они прикрепляются к клеткам хозяина. SARS-CoV-2, в частности, состоит из РНК и 28 специфических белков, сгруппированных в 16 неструктурных белков (от nsp1 до nsp16), четыре структурных белка (E, M, N, и S) и восемь дополнительных белков (ORF3a, ORF6, ORF7a, ORF7b, ORF8, ORF9b, ORF9c и ORF10). Дополнительные белки в основном определяют стратегии уклонения от иммунного ответа хозяина и модулируют множество белок - белковых взаимодействий хозяина [1]. Поэтому необходима постоянная

актуализация знаний о функциях и строение дополнительных белков, что позволит предложить соединения, способные инактивировать действие дополнительных белков и тем самым влиять на патогенез заболевания.

Одним из перспективных методов исследований функций белков является молекулярный докинг. Данный метод позволяет предсказать сайты связывания различных соединений в белке, а также рассчитать энергию связывания. Ранее нами были определены энергии связывания ряда белков SARS-CoV-2 с 5,10,15,20-тетракис(N-метил-3'-пиридил)хлорином [2]. Так как молекулярный докинг является теоретическим методом исследования, полученные данные требуют экспериментальной проверки. Поэтому целью данной работы было исследование взаимодействия дополнительного белка коронавируса ORF10 с тетрайодидом 5,10,15,20-тетракис(N-метил-3'-пиридил)хлорина методом спектрофотометрического титрования в фосфатном буфере pH = 8. По полученным ранее данным [2] ORF10 образует с 5,10,15,20-тетракис(N-метил-3'-пиридил)хлорином устойчивые комплексы с энергией 6.9 ккал/моль в 1 месте связывания. Данный результат согласуется с проведенным экспериментальным исследованием, как было установлено по результатам спектрофотометрического титрования хлорин образует с ORF10 комплекс состава 1:1, энергия связи, оцененная по уравнению Скетчарда составила $1.5 \cdot 10^5$, что свидетельствует об образовании достаточно устойчивого комплекса. Проведенное исследование подтвердило работоспособность метода молекулярного докинга применительно к белкам небольшого размера, т.к. ORF10 является наименьшим белком SARS-CoV-2, содержит 38 аминокислотных остатков.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-04-60108).

1. D. E. Gordon, G. M. Jang, M. Bouhaddou, J. Xu, K. Obernier, K. M. White, M. J. O'Meara, V. V. Rezelj, J. Z. Guo, D. L. Swaney, *Nature*, 2020, **583**, 459-468.

2. Д. С. Смирнова, А. С.Малясова, Моделирование связывания 5,10,15,20-тетракис(N-метил-3'-пиридил)хлорина с белками коронавируса SARS-COV-2, Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века» и Студенческой научной школы–конференции «ДНИ НАУКИ В ИГХТУ»), 26-30 апреля 2021 года, Иваново, ИГХТУ. 665 с. ISBN 978-5-9616-0577-8 2021.

SYNTHESIS OF LUMINESCENT METAL-ORGANIC FRAMEWORKS BASED ON TEREPHTHALATES OF RARE EARTH ELEMENTS

Sosnovsky V.B.[1], Mereshchenko A.S. [2], Vidyakina A.A. [2], Nosov V.G.[2], Zheglov D.A.[1], Ostrosablin A.N.[1], Sysoeva A.A.[1], Zaverukhin S.E. [1].

[1] *Sirius University of Science and Technology, 1 Olympic Ave, Sochi 354340, Russia*

[2] *Saint-Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya emb., St. Petersburg 199034, Russia*

vladimir2003sosnovskii@gmail.com

Luminescent materials are widely used in science, technology, and medicine. Many compounds of rare earth metals have pronounced luminescent properties, however, due to the fact that f-f electronic transitions are characterized by low extinction coefficients, their direct excitation is often difficult. One of the solutions to this problem is the use of a sensitizer that efficiently absorbs light followed by energy transfer to the rare-earth metal ion and radiative transition to the ground state.

In this work, we synthesized metal-organic frameworks based on mixed terephthalates of optically inactive lutetium (III) with luminescent europium (III) ions. The structure and luminescent properties were studied using photoluminescence spectroscopy, XRD powder diffraction, X-ray energy dispersive spectroscopy (EDX), and Raman spectroscopy. The analysis of EDX spectra showed that the ratios of rare earth elements correspond to initial concentrations of their chlorides taken for the synthesis. The X-ray diffraction analysis demonstrated that Eu-Lu mixed terephthalates are isostructural to $Tb_2(1,4\text{-}BDC)_3$ $4H_2O$ at a low concentration of lutetium (III), and a new crystalline phase, probably anhydrous terephthalate, is formed at a high concentration of lutetium (III). Upon 280-nm excitation, luminescence spectra of all samples containing Eu^{3+} contained pronounced bands of Eu^{3+} radiative transitions. Mixed Eu-Lu terephthalates at low concentrations (< 4 at.%) of europium mainly crystallize in the form of anhydrous terephthalate $Ln_2(1,4\text{- }BDC)_3$, which is isostructural to $Er_2(1,4\text{- }BDC)_3$, and at high concentrations of europium (> 10 at.%) - in the form of crystalline hydrate $Ln_2(1,4\text{-}BDC)_3 \cdot 4H_2O$, which is isostructural $Tb_2(1,4\text{- }BDC)_3 \cdot 4H_2O$. In the range of europium concentrations from 4 to 10 at. %, a mixture of the two abovementioned phases crystallizes. Luminescence intensity non-monotonously depends on the Eu (IIII) concentration: the steep luminescence intensity increase up to 10 at.% of Eu(III) is followed by its gradual reduction up to 100 % Eu(III). The shape of the emission spectrum is significantly changed in the range of 1-10 % at.% of Eu(III).

We revealed that heavy metal ions such as Cu^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Pb^{2+} quench the luminescence of the synthesized mixed terephthalates, which makes it possible to use these compounds as luminescent sensors. The introduction of lutetium into europium terephthalate reduces the concentration threshold of detection of heavy metal ions and, thus, improves sensory properties.
Also, in this work, we developed new luminescent paints based on the europium and terbium (III) terephthalates, which glow upon UV-C ultraviolet irradiation. Using designed paints, the picture describing the application of rare earth terephthalates was created.

НЕСИММЕТРИЧНО ГЕТАРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОРФИРИНЫ -ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ

Лебедев М.А.[1,2], Сырбу С.А.[1], Киселев А.Н.[1,2], Юрина Е.С.[1], Губарев Ю.А.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E–mail: mishael1993@ya.ru

Бактерии – это самая распространенная форма жизни на нашей планете. Их огромная численность и способность обмениваться генетической информацией между разными видами обеспечивают бактериям путь к бесконечной адаптации, в том числе и к антибиотикам. Интенсивное и длительное использование антибиотиков спровоцировало появление и распространение высоко резистентных к антибиотикам вирулентных бактерий, представляющих смертельную опасность для человечества. Одним из перспективных способов борьбы с высоко резистентными бактериями является их фотоинактивация. Данный метод предусматривает наличие фотосенсибилизатора (ФС), под действием света вырабатывающий синглетный кислород, который в конечном итоге, вызывает гибель патогена. Эффективность ФС существенно зависит от его локализации в бактерии, максимальная эффективность достигается, когда ФС накапливается внутри бактерии, где он связывается с ключевыми структурами и необратимо повреждает их после фотооблучения. Проницаемость клеточных мембран бактерией для ФС определяется природой ФС и различиями в ультраструктуре клеточных стенок грамм (+) и грамм (-) бактерий (рис. 1.)

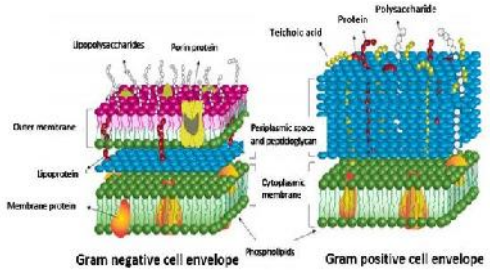


Рис.1. Схематическое изображение клеточной стенки и структуры цитоплазматической мембраны у грамм - (-) (слева) и грамм - (+) (справа) бактерий [1]

Более высокая восприимчивость видов грамм-положительных бактерий объясняется наличием относительно пористого слоя пептидогликана и липотейхоевой кислоты в их клеточной стенке, который позволяет молекулам ФС диффундировать внутрь клетки. Напротив, клеточная стенка грамотрицательных бактерий содержит отрицательно заряженный липополисахарид, который препятствует проникновению ФС в бактериальную клетку. В том случае если ФС гидрофобен, он локализуется внутри липослоя. Фотооблучение ФС внутри липидного слоя мало влияет на жизнеспособность бактерии. Поэтому важно в дизайне ФС соблюсти баланс в его гидрофобно/гидрофильном характере. Методами биоинформатики было показано, что потенциальными ФС, способными проникать через клеточную стенку грамм (+) и грамм (-) бактерий являются моно-гетарилзамещенные катионные порфирины. В докладе представлена разработанная методика синтеза несимметричных гетарилзамещенных порфиринов. Структура полученных веществ подтверждена с помощью ЯМР 1Н спектроскопии, масс-спектрометрии и изучены их спектральные свойства. Полученные результаты позволяют считать соединения перспективными и обуславливают необходимость их дальнейшего изучения in vitro и in vivo.
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№21-73-20140)

1. Y. Liu, R. Qin, S.A. Zaat, E. Breukink, M. Heger. *J. Clin. Transl. Res*., 2015, **1.** 140

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ L-ГИСТИДИНА С УРАЦИЛОМ В ВОДНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ

Ставнова А.А.[1], Тюнина Е.Ю.[2], Межевой И.Н.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
kaa_isc@mail.ru

Взаимодействия между лекарственными средствами, в состав которых входят гетероциклические соединения, и макромолекулярными белками имеют важное значение в многокомпонентных физиологических средах (плазма крови, клеточные мембраны, внутри- и межклеточные флюиды и др.). Изучение механизмов и движущих сил образования между ними комплексов, лежащих в основе молекулярных процессов транспортировки лекарств, доставки их к клеткам-мишеням, относится к приоритетным задачам химии, биологии и фармакологии. Необходимым этапом является исследование физико-химических свойств модельных соединений биомакромолекул в водных растворах прежде, чем приступать к исследованию более сложных систем. Урацил является структурным элементом биологически значимых молекул (РНК, пиримидин, птеридин, фолиевая кислота, флавин и др.), а его производные могут использоваться в качестве противоопухолевых, антибактериальных и противовирусных препаратов. Гетероциклическая аминокислота L-гистидин характеризуется наличием имидазольной функциональной группы в боковой цепи, является предшественником в биосинтезе гистамина, способствует росту и восстановлению тканей. Гистидиновые остатки идентифицируются как активные сайты для ~50% всех белковых ферментов.

Методами денсиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены взаимодействия урацила (Ura) с гетероциклической аминокислотой, L-гистидином (His), в водном фосфатном буферном растворе (*pH* 7.4). Получены экспериментальные значения плотности и удельной теплоемкости урацила в буферном растворе в присутствии и отсутствии аминокислоты в интервале температур (288,15 – 313,15) K. Концентрация Ura изменялась от 0.004 до 0.032 моль·кг$^{-1}$ при постоянной концентрации His (0.0125моль·кг$^{-1}$). Определены кажущиеся молярные параметры урацила ($^{\varphi}V_{\mathrm{Ura}}$, $^{\square}C_p$) в буферном растворе и в буферном растворе, содержащем аминокислоту. Показано, что их концентрационные зависимости носят нелинейный характер в системе Ura – His – буфер, что может свидетельствовать об образовании молекулярного комплекса. Определены парциальные молярные свойства при бесконечном разбавлении ($^{\square}C_p^{o}$, $^{\varphi}V^{o}$) и их производные по температуре, $(\partial^{\square}C_p^{o}/\partial T)_p$, $(\partial^{\varphi}V^{o}/\partial T)_p$ и $(\partial^{2\varphi}V^{o}/\partial T^2)_p$, для Ura в водном буферном растворе и водном буферном растворе аминокислоты. Выявленная тенденция в изменении их значений с температурой показывает, что буферные системы с Ura и His более структурированы, чем буферные растворы урацила. Показано, что парциальные молярные свойства переноса ($^{\varphi}V^{o}_{\mathrm{Ura}}$, $^{\square}C_p^{o}$) урацила из буфера в буферный раствор аминокислоты имеют положительные значения в изученном интервале температур. Полученные результаты обсуждаются на основе использования модели Гэрни.

ПРИМЕНЕНИЕ ИК СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПЛАЗМЫ КРОВИ

Бельская Л.В., Сарф Е.А., Соломатин Д.В.
Омский государственный педагогический университет, Омск, Россия
belskaya@omgpu.ru

Метод ИК спектроскопии биологических жидкостей широко применяется для качественного анализа в целях диагностики ряда патологий организма человека. Однако существует потенциал для количественного и полуколичественного анализа метаболитов в плазме, сыворотке, цельной крови и моче. В данной работе проведено моделирование нормальной сыворотки крови (SPINREACT normal, 38 компонентов) и проанализирована возможность определения концентрации компонентов по характеристикам ИК спектров.

Материалы и методы. Были получены ИК спектры растворов исходной модельной сыворотки, а также разбавленной в 2, 3, 5, 7, 10 раз (в трех параллелях). Были рассчитаны коэффициенты корреляции между значениями биохимических показателей модельной плазмы (обозначены *B1*, *B2*… *B38*) и интенсивностями полос поглощения на ИК спектрах (обозначены *A1*, *A2*… *A56*). Поскольку операции умножения и деления переменных могут усиливать корреляции, а умножение на константу, сложение и вычитание переменных не влияет на корреляции, в результате из всех комбинаций вида $(A_i \cdot A_j)/(A_k \cdot A_n)$ были отобраны те, для которых сильна корреляция с каждым B_m, а именно, |r-Пирсона|>0.999, и составлена их средневзвешенная сумма, имеющая минимальную сумму квадратов отклонения значений от B_m. Вектор a_m весовых коэффициентов в этой сумме искался путем решения нелинейной задачи методом обобщенного приведенного градиента.

Результаты и обсуждение. Показано, что концентрацию каждого компонента, входящего в модельный раствор плазмы крови можно найти по обобщенному уравнению, где i=1, …, 38; *A13* – интенсивность полосы поглощения 1228 см$^{-1}$, *A15* – 1383 см$^{-1}$, *A16* – 1408 см$^{-1}$, *A17* – 1452 см$^{-1}$, *A24* – 1793 см$^{-1}$, *A27* – 1845 см$^{-1}$, *A47* – 3752 см$^{-1}$, *A48* – 3802 см$^{-1}$, *A49* – 3822 см$^{-1}$ и *A51* – 3854 см$^{-1}$.

$$B_i = \frac{(C_{1i}A_{13}A_{16}A_{24}A_{49}A_{51} + C_{2i}A_{15}A_{17}A_{27}A_{49}^2)A_{47} + C_{3i}A_{15}A_{16}A_{24}A_{27}^2A_{48}}{A_{15}A_{16}A_{24}A_{27}A_{47}A_{49}}$$

Значения C_i определены для каждого компонента *B*, например, для компонентов *B7* (лактат, ммоль/л), *B13* (триглицериды, ммоль/л), *B23* (фосфаты, ммоль/л), *B30* (кислая фосфатаза, Е/л) и *B36* (лактатдегидрогеназа, Е/л) значения приведены в таблице.

B_i	B7	B13	B23	B30	B36
C_{1i}	0,1821	0,1492	0,1631	4,072	47,22
C_{2i}	0,008412	0,006468	0,007414	0,1567	1,841
C_{3i}	-0,2612	-0,2145	-0,2341	-5,879	-68,16

Следует отметить, что *A* и *C* имеют 4 верные в широком смысле значащие цифры (предельная абсолютная погрешность не превышает единицы их последнего разряда), *B* получается на два разряда менее точным. На следующем этапе исследования планируется проверить точность определения концентрации на модельных растворах патологической сыворотки крови, а также на реальных образцах.

Заключение. Таким образом, получено обобщенное уравнение регрессии, которое позволяет рассчитать концентрацию 38 компонентов сыворотки крови по характеристикам ИК спектров.

САМООРГАНИЗАЦИЯ И ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ПОЛИКИСЛОТА/ТХ-100/ДОКСОРУБИЦИН

Ханнанов А.А., Прытков В.А., Гатаулина А.Р. , Улахович Н.А. , Кадиров А. ,
Кутырева М.П.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
arthann@gmail.com

Одним из актуальных направлений применения полимерных самоорганизующихся систем является создание синтетических носителей биологически активных соединений, в первую очередь антираковых, антивирусных, антимикробных препаратов. Системы доставки можно разделить на 2 группы, с постоянным и динамическим составом. К первым относятся системы адресной доставки на основе полимеров искусственных, так и природных. К системам с динамическим составом относятся мицелярные, липосомальные экзосомальные системы эмульсии. Преимущества и недостатки обоих типов систем связаны, в первую очередь с их природой. Объединение этих двух типов систем в составе

бинарной системы полимер/ПАВ позволяет одновременно осуществлять процессы инкапсулирования и солюбилизации без изменения химической структуры носителя.

Синтетические полимеры, используемые для создания систем биомедицинского назначения должны быть биосовместимыми, биоподобными и биодеградируемыми. Наиболее полно данным характеристикам удовлетворяют разветвленные полиэфирополиолы, модификация которых фрагментами акриловых кислот повышает растворимость и придает дополнительное сродство к целевому субстрату – доксорубицину (DOX). В качестве со солюбилизатора применялся неионогенный ПАВ, Triton X-100, широко применяемый в медицинской практике. На рис.1 представлен размер и полидисперстность систем поликислота $BH20(COOH)_6$ (ПК), ПК+DOX, ПК+ТХ-100, ПК/ТХ-100+DOX.

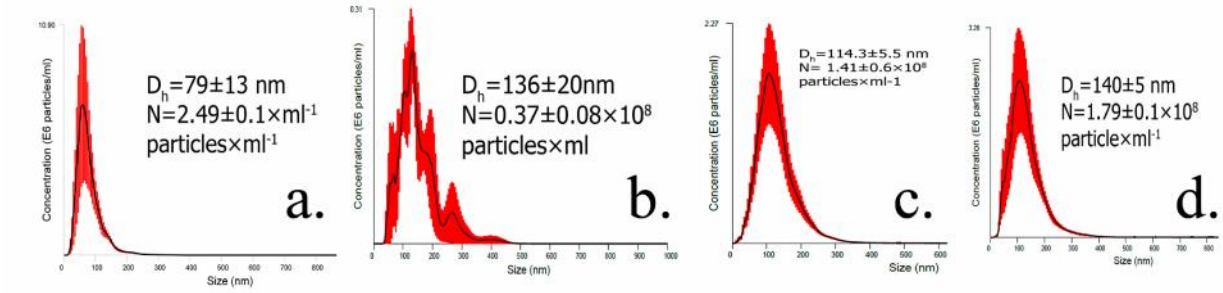


Рисунок 1. Средний размер частиц в растворе и полидисперстность в системах a) ПК; b)ПК+DOX; c) ПК+ТХ-100; d) ПК/ТХ-100+DOX. ($C_{TX\text{-}100}$=16mM, $C_{ПК}$=2.25 mM, pH=5.5).

Как видно из рис. 1 тройная система ПК/ТХ-100+DOX является монодисперсной при данных условиях. После солюбилизации ассоциата ПК+DOX мицеллами ТХ-100, средний размер частиц в системе совпадает с индивидуальными ассоциатами ПК+DOX, снижается только полидисперстность системы.

Совокупность полученных результатов свидетельствует, что гиперразветвленная полиэфирополикислота **$BH20(COOH)_6$** и ее бинарная система [**$BH20(COOH)_6$/ТХ-100]** могут эффективно связывать антираковый препарат доксорубицин с образованием стабильных ассоциатов. Ассоциаты **[$BH20(COOH)_6$/ТХ-100]/DOX** могут быть использованы в качестве средств доставки лекарственных препаратов.

ГИДРОГЕЛИ ПРИРОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ И ВТОРИЧНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ ХИМИЧЕСКОЙ И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Михаилиди А.М.[1], Котельникова Н.Е.[2]

[1] *Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия*

[2] *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

amikhailidi@yahoo.com

Среди целлюлозных материалов супернабухшие 3-D гидрогели природной целлюлозы представляют особый интерес, поскольку они обладают перспективными функциональными свойствами. Одним из путей получения гидрогелей является прямое растворение исходных целлюлозных волокон в растворителях с последующим формованием гидрогелей из растворов различными методами. В значительно меньшей степени развивается направление использования вторичных целлюлозосодержащих материалов для этих целей. Однако в настоящее время именно это направление относится к инновационным направлениям развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах, связанным с переработкой твердых бытовых и промышленных отходов. Исследования, проводимые в ИВС РАН в течение последних лет, посвящены получению и исследованию свойств гидрогелей из различного целлюлозосодержащего сырья, а именно, природных целлюлозных волокон (древесной и хлопковой целлюлозы) и отходов бумажной макулатуры [1, 2].

Краткое изложение разработанных эффективных методов растворения исходных образцов различных видов в системе N,N-диметилацетамид-хлорид лития (ДМАА/LiCl) и регенерации гидрогелей из растворов, а также свойств полученных гидрогелей будет представлено в данной презентации. Второе направление исследования – функционализация гидрогелей, а именно, получение гибридных и нанокомпозитных гидрогелей при их модификации.

Химическую и физико-химическую модификацию гидрогелей проводили с помощью координационных соединений металлов, например, Zn [3], а также Ag, Cu, Ni, в результате чего гидрогели приобретали сорбционные и биологически активные свойства, позволяющие рекомендовать их в качестве веществ биомедицинского применения.

1. Н.Е. Котельникова, А.М. Михаилиди, Ю.В. Мартакова. *Высокомолекулярные соединения*. *Серия А.*, 2017, **59**, 1, 76–87.
2. A.M. Mikhailidi, N.E. Kotelnikova. VIII конф. с междунар. уч. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», 5-9 октября 2020 г, 274-277.
3. В.Н. Демидов, А.М. Михаилиди, Е.Н. Власова, Н.Е. Котельникова. *Химические волокна*, 2018, **5**, 3-9.

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНИЛ- И ИМИНОСОДЕРЖАЩИХ СПИРОПИРРОЛИДИНОФУЛЛЕРИДОВ БИСАРЕНХРОМА

Маркин Г.В., Кетков С.Ю., Лукоянов А.Н., Лопатин М.А., Шавырин А.С., Куропатов В.А., Беликов А.А.
ФБГУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия
mag@iomc.ras.ru

Аценафтенхинон (**1a**), 2-(2,6-диизопропилфенилимино)аценафтилен-1-он (**1b**), N-фенилизатин (**1c**) взаимодействуют с C_{60} и фенилаланином (**2a**), метионином (**2b**) и триптофаном (**2c**) в растворе орто-дихлорбензола (ДХБ) образуя соответственно 5'-бензил-5'-гидро-1'*H*-пирроло[3',4':1,9]-(C_{60}-I_h)[5,6]фуллерен-2'-спиро-1-аценафтен-2-он (**3a**), 5'-(2-(метилтио)этил)-5'-гидро-1'*H*-пирроло[3',4':1,9]-(C_{60}-I_h)[5,6]фуллерен-2'-спиро-1-2-(2,6-диизопропилфенилимино)аценафтен (**3b**) и 5'-((1*H*-индол-3-ил)метил)-1-фенил-5'-гидро-1'*H*-пирроло[3',4':1,9]-(C_{60}-I_h)[5,6]фуллерен-2'-спиро-3-N-фенилиндолин-2-он (**3c**). Фуллерены **3a-c** реагируют с бис(3,5-диметил-третбутилбензол)хромом (**4a**) в толуоле образуя ион-радикальные соли – фуллериды **5a-c**, растворимые в ТГФ.

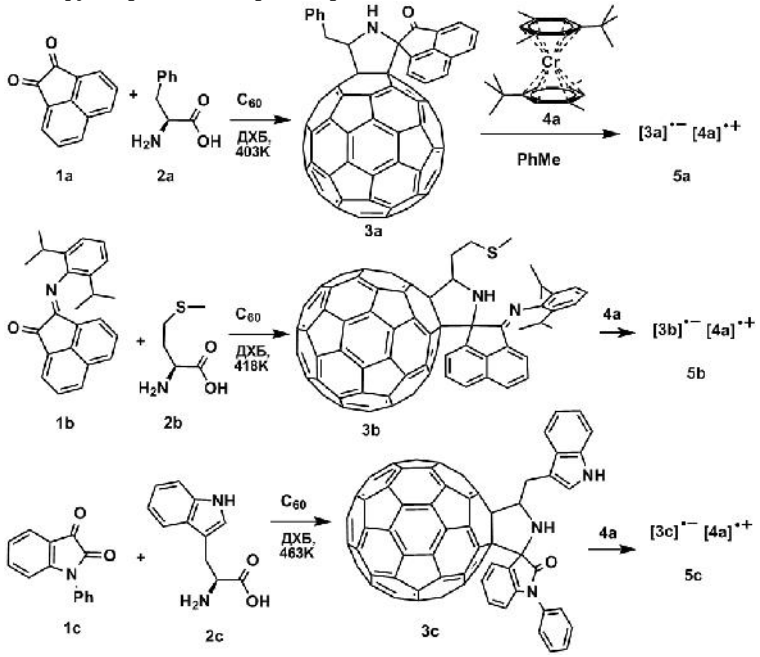


Рис.1 Синтез **5a-c** в растворе ДХБ

Работа поддержана РФФИ (№ 20-03-00659), ФЦП (RFMEFI62120X0040) с использованием Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН»

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ И ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

Михаилиди А.М.[1], Котельникова Н.Е.[2]
[1] *Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
amikhailidi@yahoo.com

Волокнистые материалы, получаемые при переработке макулатуры, содержат определенное количество целлюлозы. Поэтому они могут быть использованы не только для производства низкосортных бумаги и картона, но и для получения функциональных целлюлозных материалов. Ранее авторами были получены гидрогели (ГГ) из отходов бумаги и картона путем их растворения в системе ДМАА/LiCl с последующей

регенерацией из растворов [1]. Сравнительное изучение морфологии ГГ, лиофильно-высушенных гидрогелей (ЛФГ) и порошковых целлюлоз (ПЦ), выделенных из макулатуры путем кислотного гидролиза [2], с помощью СЭМ являлось целью данной работы.

На рис. 1 представлены изображения поверхности образцов целлюлозных образцов, полученных из газетной бумаги. Поверхность образцов ПЦ состоит из разрушенных коротких и разупорядоченных волокон, некоторая часть которых сохраняет элементы пористой структуры (рис. 1, а, стрелками указаны поры). Длина частиц 1-2 μм (предельный размер до 200 μм). Размеры пор не превышают 1-2 μм.

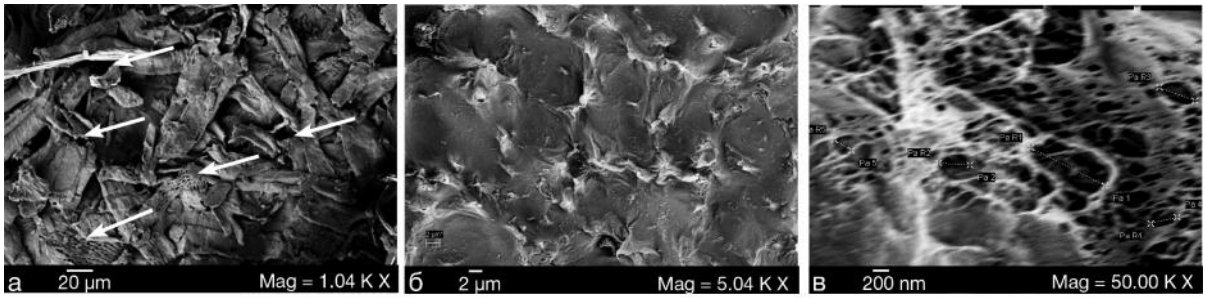


Рис. 1. СЭМ фотографии поверхности ПЦ (а), ГГ (б), ЛФГ (в), полученных из газетной бумаги

На поверхности образцов ГГ, не имеющей выраженной структуры и пор, при большом увеличении проявляются плотно упакованные и достаточно однородные элементы, напоминающие пчелиные соты с чередованием участков с гладкой текстурой, разделенных выпуклыми участками (рис. 1, б). Общая пористость ГГ, регенерированных из раствора газеты, находится в пределах 97.1-98.9 %. Поверхность образцов ЛФГ имеет полностью разупорядоченную структуру с хорошо развитой пористой системой (рис. 1, в). Распределение пор по размерам неоднородно, большинство пор находятся в диапазоне 30-50 нм (предельный размер достигает 400 нм). Таким образом, очевидно, что полученные образцы ЛФГ и ПЦ будут обладать удовлетворительными сорбционными свойствами, однако из-за различной морфологии доступность пористой системы каждого из образцов, по-видимому, будет существенно различаться.

1. A.M. Mikhailidi, N.E. Kotelnikova. *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi*, 2021, **67**(71), 1, 35-42.
2. А.М. Михаилиди, Sh.K. Saurov, В.И. Маркин, Н.Е. Котельникова. *Химия растительного сырья*, 2018, **2**, 27-35.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОГО СТАБИЛИЗАТОРА

Боровикова Л.Н., Валуева С.В.
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт -Петербург, Россия
diadora3@mail.ru

В связи с развитием нанотехнологий и расширением сегмента применения наночастиц (НЧ) в различных областях промышленности и медицины возникает все больше вопросов, касающихся их строения и свойств. Важно понимать, как конкретные НЧ взаимодействуют с окружающей средой (с молекулами растворителя), друг с другом (в рамках одного типа), с нанометровыми объектами других типов, необходимо так же учитывать явления на границе раздела фаз. Во многих случаях, можно утверждать, что свойства НЧ в системе будут зависеть, прежде всего, от характера взаимодействий между «поверхностями» отдельных компонентов. Поддержание долговременной стабильности НЧ, как в водных растворах, так и растворах биологических жидкостей (кровь, плазма) является важной предпосылкой их применения, поскольку они имеют тенденцию агрегировать. Самый простой способ стабилизации НЧ в растворах - это создание комплексов полимер – НЧ. Природа стабилизатора и НЧ определяет тип стабилизации, размер, форму и дискретность НЧ, а также оказывает влияние на физико-химические и медико-биологические свойства синтезированных нанокомплексов. В данной работе рассматриваются результаты исследования методом УФ/видимой спектроскопии спектральных характеристик нанокомплексов НЧ селена с различными полимерными стабилизаторами (ПС). Так как на спектрах поглощения отражаются специфические процессы, которые имеют место при образовании межмолекулярных связей полимеров варьируемого строения с НЧ селена, то сравнение спектральных характеристик различных селенсодержащих наносистем позволят получить информацию о влиянии структуры ПС на особенности взаимодействия ПС – НЧ в нанокомплексе. В качестве полимерных стабилизаторов были взяты додецилсульфат натрия, полиэлектролитные комплексы додецилсульфата натрия с катионным сополимером N-винилпирролидона и N,N,N,N-

триэтилметакрилоилоксиэтиламмоний йодида переменного состава, поливинилпирролидон, метилцеллюлоза, зостерин, гомополимеры поли-2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкоза и поли-4-акрилоилморфолин, а также их сополимеры с 2-диметиламиноэтилметакрилатом. Выбранные стабилизаторы различались по длине основной цепи, молекулярной массе (ММ), дифильности, плотности и знаку заряженных групп, структурно-конформационным параметрам. На зависимостях оптической плотности D от длины волны λ для синтезированных нанодисперсий четко прослеживалось влияние строения ПС на процесс формирования селенсодержащих наносистем: наблюдались сдвиг максимума полосы поглощения и изменение ее амплитуды и формы. Однако эти изменения не коррелирует с каким-то одним определенным параметром ПС (ММ полимера или ММ мономерного звена, плотностью заряда и пр.). Можно предположить, что на спектральные характеристики комплекса ПС – НЧ селена будет влиять совокупность структурно -конформационных параметров полимера [1].

1. Валуева С.В., Боровикова Л.Н. *Журн. физ. химии,* 2019**, 93**, 113-118.

АГРЕГАЦИОННЫЕ И СОЛЮБИЛИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛКИЛТРИАЛЛИЛАММОНИЙ БРОМИДОВ: ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК САЛИЦИЛАТА НАТРИЯ

Хуснутдинова Э.Р., Габдрахманов Д.Р., Кузнецов Д.М., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я.
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН
Nemezc1988@yandex.ru

В рамках данной работы сформированы супрамолекулярные системы на основе алкилтриаллиламмоний бромидов (ТА-n, n=14,16, рис. 1) в присутствии варьируемого количества гидротропной добавки салицилата натрия (NaSal). На основании тензиометрических данных установлено, что введение в систему NaSal позволяет более чем на два порядка величины снизить пороги агрегации ТА-n в водных растворах по сравнению с индивидуальными растворами амфифилов (с 3 мМ до 0.025 мМ в случае ТА-14 и с 1.1 мМ до 0.01 мМ для ТА-16).

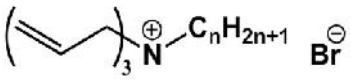


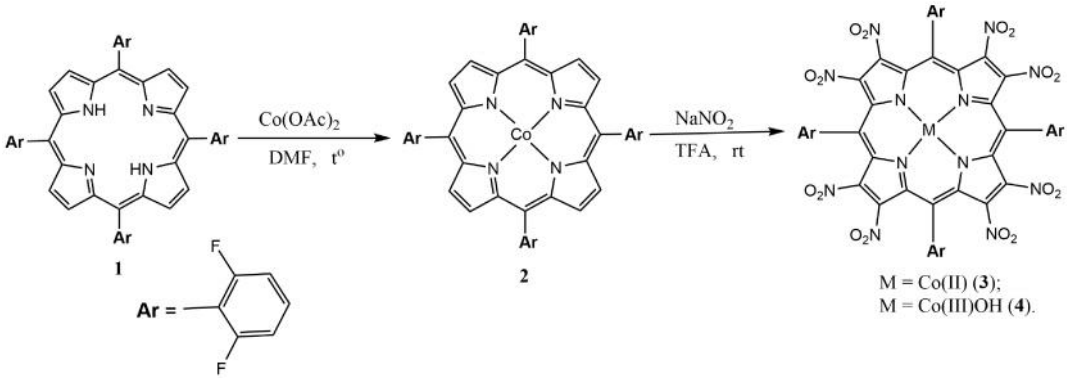
Рисунок 1. Структура ТА-n (n = 14, 16).

Методами динамического и электрофоретического рассеяния показано, что в зависимости от гомолога и выбранной концентрации NaSal (1 мМ или 3 мМ) гидродинамический диаметр агрегатов бинарных систем ТА-n/NaSal может варьироваться в диапазоне 2-20 нм, а электрокинетический потенциал агрегатов – от +10 мВ до +60 мВ. Анализ солюбилизирующей способности агрегатов ТА-n в присутствии добавок NaSal проводился с помощью метода спектрофотометрии на примере гидрофобного азокрасителя Оранж ОТ. Полученные данные позволили заключить, что бинарные системы ТА-n/NaSal могут быть использованы в качестве эффективных солюбилизаторов, которые позволяют в 60 раз увеличить растворимость липофильных веществ в воде. Выявлено, что переход от низшего гомолога к высшему приводит к полуторакратному увеличению солюбилизационной емкости системы *S* (в случае C_{NaSal} = 1 мМ вычисленные значения *S* составили 0.019 моль$_{красителя}$/моль$_{амфифила}$ и 0.028 моль$_{красителя}$/моль$_{амфифила}$ для ТА-14 и ТА-16, соответственно.

НИТРОВАНИЕ β-ПИРРОЛЬНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ 5,10,15,20-ТЕТРА-(2,6-ДИФТОРФЕНИЛ)ПОРФИРИНАТА Co(II)

Русанов А.И.[1,2], Чижова Н.В.[1], Мамардашвили Н.Ж.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
rusanov.a.i@mail.ru

Введение в молекулы порфиринов электроноакцепторных заместителей позволяет создавать системы с неравномерным распределением электронной плотности, что представляет интерес при создании материалов, обладающих увеличенной n-проводимостью и нелинейно оптическими свойствами. Введение нитрогрупп в порфириновый макроцикл позволяет получать соединения с новыми, полезными свойствами: хорошей растворимостью в органических растворителях и высокой устойчивостью комплексов металлов в агрессивных средах.



Исходный комплекс кобальта был получен при взаимодействии ацетата кобальта с 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирином (**1**) (мольное соотношение реагентов 10:1) в кипящем диметилформамиде (DMF).

Показано, что при взаимодействии 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирината Co(II) (**2**) с нитритом натрия (мольное соотношение 1:75) в трифторуксусной кислоте (TFA) при комнатной температуре в течении 7 суток образуется смесь Co(II)- и Co(III)-2,3,7,8,12,13,17,18-октанитро-тетра-(2,6-дифторфенил)порфиринов. В масс-спектре полученных соединений присутствуют сигналы с m/z 1175.6 и 1192.6, соответствующие молекулярным ионам Co(II) и Co(III)OH октанитрозамещённых комплексов.

Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ^{1}H спектроскопии и масс-спектрометрии.

**Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 18-43-370001 р_а.*

ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ ИОДИДА АММОНИЯ В СМЕСЯХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД–ВОДА ПРИ 298,15 К

Стародуб А.Н.[1], Новикова С.Н.[1], Рахманова П.А.[2], Новиков А.Н.[1], Соловьев С.Н.[2], Василев В.А.[2]
[1] *Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева, Новомосковск, Россия*
[2] *Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Москва, Россия*
nas.starodub2013@yandex.ru

Изучение аддитивности свойств многокомпонентных растворов электролитов дает информацию о ионно-молекулярных взаимодействиях в таких системах. В работе [1] на основании экспериментального исследования теплоемкости и объемных свойств растворов KI–МП–H_2O установлено, что особенности структуры смешанного растворителя МП–вода находят отражение и в свойствах трехкомпонентных систем. Представляет интерес исследование влияния параметров иона на установленные закономерности, поэтому в данной работе прецизионным пикнометрическим методом с погрешностью $1\cdot10^{-5}$ г·см$^{-3}$ экспериментально измерены плотности (ρ) растворов трехкомпонентных систем иодид аммония – ДМСО – вода во всем интервале составов смешанного растворителя при 298,15 К. На основании экспериментальных данных были вычислены кажущиеся мольные объемы Φ_v иодида аммония в смесях ДМСО–вода, концентрационные зависимости которых описываются уравнением Мэссона. Для нахождения стандартных парциальных мольных объемов $\overline{V}_2^o$ иодида аммония в смесях ДМСО–вода, соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, зависимости $\Phi_v = f(m^{1/2})$ аппроксимированы уравнениями линейной регрессии. Значения $\overline{V}_2^o$ иодида аммония в смесях ДМСО–вода приведены в таблице.

Таблица.

Стандартные парциальные мольные объемы иодида аммония в смесях ДМСО–вода

$X_{ДМСО}$	0,1	0,3	0,5	0,75	0,9	1,0
$\overline{V}_2^o$, см^3·моль$^{-1}$	57,9	60,1	55,7	50,4	48,7	47,6

Зависимость $\overline{V}_2^o$ иодида аммония в смесях ДМСО–вода имеет экстремум, расположенный в области составов $X_{ДМСО}$~0,3. Такой характер зависимости $\overline{V}_2^o = f(X_{ДМСО})$ указывает на то, что имеющее место в бинарной системе ДМСО–H_2O специфическое взаимодействие компонентов, приводящее к образованию наиболее устойчивого из возможных ассоциатов состава ДМСО·2H_2O [2], является определяющим и при

формировании трехкомпонентных растворов NH_4I – ДМСО – H_2O. Присутствие электролита не меняет знак отклонений объемов от аддитивности, но приводит к уменьшению величины этих отклонений, причем наиболее резкое в смесях с содержанием $X_{ДМСО}$ = 0.3–0.5.

1. А.Н. Новиков. *Журнал физ. химии*, 2014, **88**, 1457−1461.
2. R.L. Mancera, M. Chalaris, J. Samios. *J. Molec. Liq.*, 2004, **110**, 135-147.

СТАНДАРТНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТИОЦИАНАТ-ИОНА В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ ПРИ 298,15 К

Стародуб А.Н.[1], Новикова С.Н.[1], Рахманова П.А.[2], Новиков А.Н.[1], Соловьев С.Н.[2], Василев В.А.[2]
[1] *Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева, Новомосковск, Россия*
[2] *Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Москва, Россия*
nas.starodub2013@yandex.ru

В настоящее время широкое применение в исследовательской и технологической практике находят апротонные диполярные растворители. К этому классу относится 1-Метил-2-пирролидон или N-метилпирролидон (МП) - третичный, гетероциклический амид. МП является одним из перспективных неводных растворителей с рядом ценных свойств: хорошей растворяющей способностью по отношению к различным веществам (неорганическим солям, газам, красителям, резинам, пластическим массам), нетоксичностью, отсутствием коррозионной активности, значительным интервалом жидкого состояния. МП хорошо растворяется в других растворителях (в воде, например, неограниченно), что расширяет возможности его применения [1]. Поэтому исследование физико-химических свойств растворов на основе МП представляет как теоретический, так и прикладной интерес. Данная работа продолжает серию исследований растворов электролитов в МП. В работах [2,3] предложена система стандартных значений теплоемкости и объема ионов в МП. Для подтверждения обоснованности предложенной системы определенный интерес представляет расширение круга исследованных электролитов. При 298,15 К калориметрическим методом измерены теплоемкости (C_p) растворов тиоцианатов калия и аммония в МП. Для измерения C_p растворов была использована прецизионная калориметрическая установка. Погрешность измерения теплоемкости составляла не более $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ Дж(г· К)$^{-1}$. На основании экспериментальных данных о C_p были вычислены кажущиеся мольные теплоемкости Φ_c KCNS и NH_4CNS в МП. Экстраполяцией концентрационных зависимостей $\Phi_c = f(m^{1/2})$ к состоянию бесконечного разбавления определены стандартные парциальные мольные теплоемкости $\overline{C}^o_{p,2}$ тиоцианатов калия и аммония в МП. Разделение величин $\overline{C}^o_{p,2}$ на ионные составляющие проводили, используя значения $\overline{C}^0_{p,i}$ для ионов калия и аммония, найденные на основании предложенной для МП системы стандартных значений теплоемкости ионов [2], и исходя из условия аддитивности парциальных мольных величин. Полученные на основе разделения величин $\overline{C}^o_{p,2}$ двух электролитов значения $\overline{C}^0_{p,i}$ иона CNS^- в пределах погрешности расчета хорошо согласуются, что подтверждает обоснованность предлагаемой системы стандартных значений теплоемкости $\overline{C}^0_{p,i}$ ионов в МП.

1. А.А. Гайле, Г.Д. Залищевский. N-метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. С-Пб.: Химиздат, 2005, 704 с.
2. А.Н. Новиков. *Ж. физ. химии.* 2009. **83**, 13-16.
3. А.Н. Новиков. *Ж. физ. химии*. 2009. **83**, 414-417.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ Н ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ С КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТОМ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Форысенкова А.А.[1], Фадеева И.В.[1], Трофимчук Е.С.[2], Давыдова Г.А.[3], Ахмед А.И.[4]
[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[3]*Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН. Пущино, Россия*
[4]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
aforysenkova@igmail.com

Разработка материалов для направленной регенерации костной ткани является актуальной задачей. Перспективная основа для создания таких материалов – синтетический биосовместимый полимер поливинилпирролидон (ПВП). В настоящее время его применяют как связующее вещества во многих фармацевтических препаратах, а растворы ПВП-йод (повидон-йод) широко используют как антисептик в хирургии, комбустиологии, отоларингологии [1].

Цель настоящей работы – получение, изучение структуры и свойств композитов на основе ПВП с карбонатгидроксиапатитом (КГА). КГА синтезировали *in situ* и *ex situ* с последующим введением в раствор ПВП и альгината (ПВП:альгинат = 1:1, 1:2) и перемешиванием до однородного состояния. Из полученного геля формовали плёнки на подложке и сушили на воздухе до полного высыхания. Высушенные пленки сшивали в 5% растворе хлорида бария.Полученный *ex situ* порошок по фазовому составу соответствует КГА.

Микроструктура смесевых пленок из ПВП и альгината натрия неоднородна, содержит поры различного размера, от 10 до 100 мкм. При введении в пленку кристаллов КГА крупные поры в пленке исчезают, ее структура становится более плотной. Характер набухаемости сшитых пленок соответствует характеру набухаемости гидрогелей. Введение КГА приводит к некоторому снижению набухаемости.

Применение методов ЭПР в стационарном и импульсном режимах позволило обнаружить незначительные примеси окислов азота в КГА, полученном *in situ*, и подтвердить наличие химического взаимодействия между КГА и ПВП в исследованных композитах. Взаимодействия между полимерной матрицей и КГА *ex situ* методом РФЭС не обнаружено. Пленки с КГА обладают большей прочностью, чем пленки из чистого полимера. Пленки с составом матрицы ПВП:альгинат 1:2 обладают вязкостью в отличие от пленок с составом ПВП:альгинат 1:1.Исследование *in vitro* сшитых пленок показало, что пленки с КГА, полученным *in situ*, демонстрируют цитотоксичность, обусловленную гидролизом фосфата аммония – реагента для получения КГА. Биосовместимы пленки, содержащие КГА, полученный *ex situ*, и имеющие состав матрицы ПВП:альгинат 1:1.

Работа выполнена в рамках Госзадания №075-00328-21-00. ЭПР исследования проведены в рамках проекта 0671-2020-0051.

1. M. Contardi, D. Russo, G. Suarato, J.A. Heredia-Guerrero, L. Ceseracciu, I. Penna, N. Margaroli, M. Summa, R. Spanò, G. Tassistro, L. Vezzulli, T. Bandiera, R. Bertorelli, A. Athanassiou, I.S. Bayer. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **358**, 912–923.

ГИДРАЗОН НА ОСНОВЕ ВИТАМИНА B6 КАК ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОР НА ФТОРИД ИОНЫ В РАСТВОРЕ

Завалишин М.Н., Гамов Г.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Москва, Россия
zavalishin@gmail.com

Ионы фтора играют важную физиологическую роль. При недостатке фтора в организме развивается кариес зубов и остеопороз. Однако избыток фторид ионов может привести к флюорозу, остеосаркоме и нарушению обмена веществ [1]. Помимо своей биологической роли, фтор является сильным основанием Льюиса и может быть хорошим потенциальным катализатором для ряда неорганических и органических синтезов [2]. Поэтому разработка хемосенсоров, способных обнаруживать F^- ионы в питьевой воде и биологических образцах, представляет большой интерес. Целью настоящей работы является синтез, определение сенсорных свойств на F^- ионы гидразона пиридоксаль-5-фосфата и 2-гидразинилбензотиазолом (PLP-BTZ). Синтез гидразона был проведен в водном-этанольном растворе по методике [3]. Строение сенсора подтверждено методами ИК-спектроскопии, ^1H, ^{13}C ЯМР и MALDI TOF масс-спектрометрии. Сенсор PLP- BTZ селективно усиливает флуоресценцию в присутствии F^- ионов (рис.1) в растворе ДМСО.

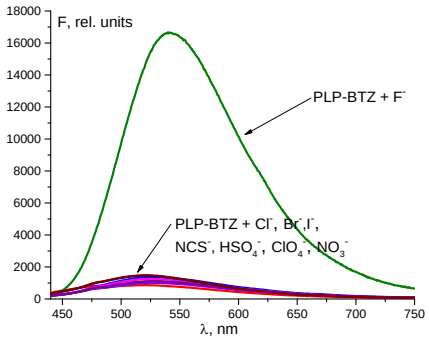


Рис. 1 - Флуоресцентные спектры сенсора PLP- BTZ (50 μM) с различными анионами (250 μM) в растворе ДМСО.

Установлено, что ионы Cl^-, Br^-, I^-, NCS^-, NO_3^-, ClO_4^-, HSO_4^- не являются интерферирующими анионами для качественного и количественного определения фторид ионов в растворе при одновременном присутствии

двух анионов в равной концентрации. Сенсор успешно протестирован на определение фторид ионов в тестовых образцах в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам Президента РФ (проект № СП-1556.2021.4)

1. S. Matsuo, K.I. Kiyomiya, M. Kurebe. *Arch. Toxicol*. 1998, **72**, 798–806.
2. J.A. Kalow, A.G. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, **132,** 3268–3269.
3. G.A. Gamov, A.N. Kiselev, V.V. Aleksandriiskii, V.A. Sharnin *J. Mol. Liq*, 2017, **248**, 1148-1155.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ PLURONIC P123/ДМСО

Галеева А.И., Зимина М.В., Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
marina-ls@list.ru

Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) являются универсальными организованными системами, применяющиеся для разработки эффективных систем адресной доставки биологически активных субстанций [1-3]. Блок-сополимер Pluronic P123 благодаря низкой токсичности, высокой адгезивной способности, активно используется в системах селективной доставки лекарственных средств.

В данной работе получены ЛЖК на основе блок-сополимера Pluronic P123 и диметилсульфоксида (ДМСО), использующийся для повышения проницаемости лекарственных средств. Системы исследованы методами (ПОМ) дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), вискозиметрии. По данным поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) определены концентрационные и температурные диапазоны существования лиотропных систем. Образование ЛЖК происходит при следующей концентрации компонентов: P123 – 50-90% мас., ДМСО – 10-50% мас. Для определения термодинамических характеристик фазовых переходов использовался метод ДСК. Для ЛЖК следующего состава P123/ДМСО 60/40% мас. на термограмме наблюдался пик, принадлежащий переходу мезофаза - изотропная жидкость при T_{LC-I} = 35,7 ºС и ΔH=-0,96 кДж/моль, ΔS_{LC-I}= 3,11 Дж/моль·К. Для системы состава P123/ДМСО 90/10% мас. удалось зафиксировать фазовый переход при при T_{LC-I} = 26,8 ºС, характеризующийся ΔH=-2,01 кДж/моль и ΔS_{LC-I}= 6,7 Дж/моль·К. Реологические свойства полученных систем исследовались на программируемом вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO с измерительной системой конус/плита, скорость сдвига варьировалась от 0,07 $с^{-1}$ до 7,5 $с^{-1}$. Для исследованных образцов при увеличении концентрации полимера в системе от 30 до 80 мас. % наблюдалось повышение значений вязкости. Анализ кривых течения показал, что для ЛЖК характерно неньютоновское течение нелинейного пластичного тела. Оценка реологического поведения систем проводилось в рамках микрореологических моделей Гершеля-Балкли и Кэссона, Бингами, Оствальда, Ньютона. Высокий коэффициент корреляции экспериментальных данных и рассчитанных параметров систем P123/ДМСО получен для модели Кэссона (R^2=0,95-0,97). Таким образом, полученные лиомезофазы могут являться эффективными системами для инкапсулирования биоактивных субстанций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-03-00620.

1. N. Selivanova, A. Gubaidullin, Y. Galyametdinov. *Colloids Surf.*, A, 2021, **620**(5), 126570-126576.
2. Н.М. Селиванова, А.И. Галеева, Ю.Г. Галяметдинов. *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2020, **20(2)**, С. 28-39.
3. А.И. Галеева, Н.М. Селиванова, Ю.Г. Галяметдинов. *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2021, **21(1)**, С. 23-33.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ МОДЕЛИ UNIQUAC ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ "ИМИДАЗОЛИНИЕВАЯ СОЛЬ – СМЕШАННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ"

Софронова Ю.И.[1], Феофанова М.А.[1], Евдокимов А.Н.[2], Артамонова А.С.[2]
[1]*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия*
eanchem@mail.ru

Экспериментальное изучение и моделирование равновесия жидкость-пар традиционно связывается с задачами, возникающими при разработке методов разделения и очистки веществ. К подобным процессам относится один из видов экстрактивной дистилляции – солевая ректификация, в которой соль является разделяющим агентом азеотропных систем. Методы моделирования фазовых равновесий и

термодинамических функций флюидных систем бурно развиваются на протяжении последних десятилетий: формулируются новые подходы, расширяются границы применимости методов. Это касается круга рассматриваемых систем, диапазона условий, увеличения возможностей предсказания на основе моделей. Характерная особенность развития методов моделирования в последние 20 лет заключается в приложении этих методов к все более сложным объектам. Особое внимание привлекают системы, содержащие полиэлектролиты, ионные жидкости и другие органические соли, разнообразные биологические молекулы, вещества, проявляющие способность к агрегации с образованием пространственных мезоструктур и т. п. Для моделирования фазовых равновесий в системах на основе органических солей и ионных жидкостей наиболее часто используются модели локальных составов, в которые введены дополнительные члены, эмпирически учитывающие электростатические взаимодействия. Так, ранее нами для корреляции данных о парожидкостном равновесии в тройных системах «смешанный растворитель – имидазолиниевая соль» [1, 2] была использована электролитная модель NRTL [3]. В данной работе мы применили электролитную модель UNIQUAC [4], которая учитывает геометрические параметры компонентов тройных систем (в т.ч. катиона и аниона имидазолиниевой соли), наряду с энергетическими взаимодействиями. Параметры модели UNIQUAC рассчитаны исходя из собственных экспериментальных данных о давлении пара и температурах в соответствующих двойных системах. В качестве имидазолиниевых солей выбраны: хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния, а также бромид и гексафторфосфат 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния, а в качестве смешанных растворителей – двойные неводные азеотропные системы: ацетон–метанол, этилацетат–этанол и метилацетат–метанол. Установлено, что модель UNIQUAC показала большую точность при расчете мольных долей растворителей в паровой фазе, а также температуры в системах, чем модель NRTL.

1. М.А. Феофанова, Ю.И. Софронова, А.Н. Евдокимов, А.В. Курзин. *Вестн. ТвГУ. Сер. «Химия»*, 2020, № 4 (42), 63-69.
2. А.Н. Евдокимов, А.В. Курзин, М.А. Феофанова, Ю.И. Софронова, В.Б. Франчук. *Ж. физ. химии*, 2021, **95**, 958-960.
3. B. Mock, L.B. Evans, C.-C. Chen. *AIChE J.*, 1986, **32**, 1655-1664.
4. B. Sander, A. Fredenslund, P. Rasmussen. *Chem. Eng. Sci.*, 1986, **41**, 1171-1183.

ТИАЗАМЕЩЕННЫЕ ПОРФИРИНОИДЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЖИДКОФАЗНЫХ СЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

Крук Н.Н. [1], Плотникова А.О. [3], Вершиловская И.В. [1], Люлькович Е.С. [1,2], Пуховская С.Г. [3], Иванова Ю.Б [4],.Сырбу С.А [4]

[1] УО «Белорусский государственный технологический университет» 220006, Минск, ул. Свердлова, 13а, Беларусь

[2] РУП «Белмедпрепараты» 220007, Минск, ул. Фабрициуса, 30, Беларусь;

[3] Ивановский государственный химико-технологический университет. 153000, Иваново, пр-т Шереметевский, 7, Российская Федерация;

[4] Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук 153045, Иваново, ул. Академическая, 1, Российская Федерация

Создание новых материалов для решения конкретных технологических задач является одной из основных тенденций развития современной химии. Разработка новых эффективных способов установления и определения химических соединений в различных средах путем использования молекулярных сенсоров является одной из актуальных задач современной науки. Эффективность работы любого химического сенсора определяются физико-химическими свойствами соединений, которые используются в качестве источника аналитического сигнала и способствуют распознаванию того или иного субстрата. Важен также способ трансдукции первичного химического сигнала в аналитический сигнал, непосредственно используемый для диагностики, так как он определяет простоту производства и удобство использования сенсора. Оптический метод преобразования аналитического сигнала является одним из наиболее привлекательных по ряду причин. Представители класса тетрапиррольных соединений могут служить в качестве преобразователей первичного аналитического сигнала в оптический отклик сенсора. Они обладают достаточно интенсивной флуоресценцией, которая может быть использована для этих целей. В настоящей работе изучены координационные свойства и спектрально-люминесцентные характеристики 21-тиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и 21,23-дитиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина с использованием методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. Определены квантовые выходы флуоресценции и проанализирована взаимосвязь измеренных величин со спин-орбитальными взаимодействиями в π-сопряженной системе макроцикла. Тушение флуоресценции гетеропорфиринов интерпретировано на основании представлений об усилении спин-орбитального взаимодействия при гетерозамещении. Показано, что если источником спин-

орбитального возмущения является один из атомов π-сопряженной системы макроцикла, то эффективность спин-орбитального взаимодействия в π-сопряженной макрогетероциклической системе резко возрастает. В работе обсуждаются перспективы использования данных соединений для создания ион-чувствительных сенсорных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00214

АДСОРБЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Максимова А.Г., Терзиян Т.В.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
Tatiana.terzian@urfu.ru

В последнее время адсорбция полисахаридов на поверхности дисперсных частиц стала предметом интенсивных исследований. Адсорбционные покрытия природных полимеров на частицах необходимы как для стабилизации самих частиц в жидких средах, так и для защиты среды от контакта с поверхностью частиц. Так, указывается на биомедицинское применение магнитоуправляемых частиц с покрытием из полисахаридов для разработки систем доставки лекарств, концентрирования и сепарирования физиологически активных веществ.

Процесс адсорбции полисахаридов на поверхности частиц в водной среде имеет свои особенности связанные высокомолекулярной природой адсорбируемого вещества и процессами формирования двойного электрического слоя (ДЭС), как на поверхности частиц, так и в клубках макромолекул. Альгинат натрия – полисахарид, состоящий из остатков маннуровой и гулуроновой кислот, где ион водорода карбоксильной группы заменен на ион натрия. Полиэлектролитная природа альгината натрия обеспечивает возможность формирования ДЭС. Двойной электрический слой частиц образуется в результате гидролиза и диссоциации поверхностных групп, природа которых определяется природой самих частиц. Знак и величина электрокинетического потенциала оказывают влияние на механизм и количественные параметры адсорбции. В этой связи, актуальным является изучение процесса адсорбции полисахаридов на поверхности частиц различной химической природы во взаимосвязи с электрокинетическими свойствами компонентов адсорбционных систем.

Целью данной работы стало изучение процесса адсорбции альгината натрия на частицах железа и оксида железа в водной среде, а также измерение дзета-потенциала компонентов адсорбционных систем.

В работе использовали альгинат натрия (SigmaAidrichc) с молекулярной массой 190 кДа. Наночастицы железа и оксида железа (FeO_x) были получены методом электровзрыва проволоки в инертной среде для железа и окислительной среде для оксида, на базе Института элекрофизики УрО РАН. Удельная поверхность дисперсных порошков составила 7,5 и 6,7 $м^2/г$ для железа и оксида, соответственно.

Величина адсорбции была определена методом спектрофотометрии при температуре 25°С. Величину электрокинетического потенциала определяли с помощью прибора динамического светорассеяния Brookhaven ZetaPlus. Получены изотермы адсорбции и значения дзета-потенциала частиц при дробном добавлении алгината натрия в жидкой среде. Изотермы были описаны уравнением Лангмюра, что позволило оценить величину предельной адсорбции, которая оказалась больше для железа, чем для оксида железа. Показано, что адсорбционное равновесие определяется величиной дзета-потенциала частиц в водной суспензии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 20-12-00031).

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А
Абдуллаев А.С. 137
Абдуллаева Ф.А. 242
Абдуллин А.Р. 57,140
Абдухалимова И.М. 205
Абиев Р.Ш. 163,260
Авалян Р.С. 306
Агаева З.Р. 242
Агазаде А.И. 233
Агафонов А.В. 80,165,188,194, 195,353,378
Агафонов М.А. 84,85,195,363
Агаян Г.М. 48
Агеева Т.А. 293
Акимова И.А. 112
Акопова О.Б. 172,183
Аксенов А.С. 225
Алвердиев И.Дж. 203
Алеева С.В. 19
Алекперова Т.М. 231
Александрийский В.В. 81
Александров А.А. 170,186
Алексеев Е.А. 281
Алексеева О.В. 151,180,188
Алешонкова А.А. 358
Алиев Ф.Р. 227
Алиева А.З. 296
Алистер Д.А. 83,290,377
Алпатов А.А. 323
Альмяшева О.В. 141
Амарантов С.В. 68
Амирасланов И.Р. 230
Андреева Н.А. 319,323
Андрианов Н.Т. 238
Аникеенко А.В. 14
Анкудинов А.В. 145
Анохин А.С. 238
Антина Е.В. 18,21,25,29,31,32,52,56, 142,339,343,349,375
Антина Л.А. 31,32,352,356,362
Антипин И.С. 155,291
Антипова М.Л. 54,55
Антонов А.А. 317
Антонова О.А. 87,88
Антонюк С.Н. 324,325,336
Антропова Т.В. 294,302
Антуганов Д.О. 69,270
Анфимова И.Н. 302
Апостолов А.Г. 280
Артамонов К.А. 142
Артамонова А.С. 392
Артамонова О.В. 94
Артамонова С.Д. 320
Артёменко А.А. 291
Артемкина Ю.М. 112
Архарова Н.А. 153,199
Архипова Е.А. 37,282
Асланов Л.А. 218
Атнагулова Д.Р. 79
Афинеевский А.В. 175,176
Ахапкина Т.Е. 107
Ахияров А.А. 350
Ахмед А.И. 390
Ахмедов Э.И. 297,331
Ахмедова Н.Ф. 331
Б
Бабаева Б.А. 331
Бабанлы Д.М. 227
Бабанлы М.Б. 230,231,233
Бабенко С.В. 24
Багрова Е.Г. 278
Бажева Р.Ч. 321
Байрамова С.С . 326
Байрамова У.Р. 202
Баканина А.К. 96
Балабаев Н.К. 48
Балахонцев И.С. 354
Балицкая Л.В. 232
Балицкий В.С. 232,318
Балмасова О.В. 190
Баранаускайте В.Э. 91
Баранник А.А. 372
Баранников В.П. 33,348
Баранников М.В. 309
Баранчиков А.Е. 124,170,183,197,198,288
Баскакова С.С. 138
Баско А.В. 161,196,197
Баталин О.Ю. 160
Батов Д.В. 87,88
Батракова А.А. 81
Батуева Т.Д. 300,301
Бегларян А.А. 306
Безбах И.Ж. 204,220,250
Безрядин С.Г. 68
Беликов А.А. 106,386
Белов К.В. 33,132,351,352,377
Белов Ю.С. 240
Белова В.В. 253,280
Белова Л.О. 311
Белоусова Ю.А. 374
Белых Д.В. 81
Бельская Л.В. 384
Беляев В.В. 165
Березин Д.Б. 73,74
Березин М.Б. 18,25,29,31,32,40,142,349
Березин Н.Б. 68
Березин Я.А. 168
Беспрозванных Н.В. 263,282
Бехбудова С.К. 242
Бикбаев Р.Г. 131
Биричевская К.В. 177
Бичан Н.Г. 30,64,65,66,339,344,376
Блиничев В.Н. 329
Блохина Л.И. 86
Блохина С.В. 185,189,190
Богачев Н.А. 28,44,59
Богдан Т.В. 54,55
Богданова Е.Е. 218

Бойнович Л.Б. 162,168
Бойцов Д.Е. 157,358,379
Болвинова Д.А. 373,374
Болматенков Д.Н. 350,354
Бондарев В.А. 109
Бондаренко Г.В. 72
Боровикова Л.Н. 210,212,387
Борщев О.В. 150,152,181
Бочаров П.С. 342,371,375
Бочарова И.В. 216
Бубликова Т.М. 232,318
Будков Ю.А. 56,355
Бузанов Г.А. 91
Бузник В.М. 253
Бумагина Н.А. 29,343,352
Бумбина Н.В. 172,183
Бурилов В.А. 291
Бурмистров. В.А. 81,288,334
Буряков А.М. 226
Бутман М.Ф. 144
Бучинская И.И. 234, 248
Бушкова Т. М. 183
Быков В.А. 135
В
Вавилова С.Ю. 152,171,287
Валов Н.Р. 28
Валуева С.В. 212,387
Василев В.А. 96,389,390
Васильев Н.А. 160,191,192,361,375,380
Васильева Н.А. 125,150
Вафина Н.Г. 160
Ведерникова И.А. 365
Ведь М.В. 175
Велиева Д.С. 244
Вершиловская И.В. 393
Вершинина И.А. 88,200
Веселова В.О. 277
Викторова А.С. 265,267
Виноградов Н.М. 144
Вирзум Л.В. 98
Вихрова О.В. 135,175
Владимирцева Е.Л. 377
Власов В.А. 235
Вовкотруб Э.Г. 103,104
Водянова О.С. 172
Воинова М.А. 146
Волков В.В. 20,102
Волкова К.Р. 28
Волкова Т.В. 192
Волкова Т.Г. 205
Волошенко Г.И. 26,110
Волошин А.Э. 125,136,138,150,170
Волчёнкова В.А. 319,323
Воробей А.М. 134
Воробьев С.В. 329
Воробьев С.И. 325
Воронин А.П. 158,160,192
Воронов В.В. 170
Воронова М.И. 175,286
Ворончихина Л.И. 220
Вошкин А.А. 253,265,266,278, 280,283,284
Вощиков В.И. 292
Врублевский А.П. 123
Вылегжанина М.Э. 212
Вьюгин А.И. 25,29,192,193
Г
Габдрахманов Д.Р. 388
Гаврилов В.В. 146
Гайтко О.М. 277
Галеева А.И. 392
Галяметдинов Ю.Г. 165,392
Гамов Г.А. 12,33,118,347,391
Гарибян А.А. 85,363
Гаркушин И.К. 245
Гаркушина И.С. 210
Гармашов С.И. 156
Гаршев А.В. 142
Гасанова З.Т. 202
Гатаулина А.Р. 384
Гахраманов Т.О. 297
Гвоздева И.А. 328
Герасимов И.А. 144
Герасимова Л.Г. 334
Геращенко О.В. 124
Гирсова М.А. 294,302
Глаголева Е.В. 307
Гладнев С.В. 59
Глебов Е.М. 11
Глебова А.А. 327
Глебова И.Б. 292
Глухоедов Н.А. 44
Глушак А.А. 368
Глушко В.Н. 86
Гнеденков С.В. 332
Голованов Р.Ю. 161,196,197
Головина Г.Ф. 302
Голуб Н.А. 311
Голубева М.А. 144
Голубева Н.К. 181
Голубина Е.Н. 252,337
Голубь А.С. 177
Гопин А.В. 135,139,199
Горбачева Т.Т. 309
Горбунов А.О. 28
Горбунова И.Ю. 272
Горбунова М.Н . 301
Гордиенко П.С. 322
Горнухина О.В. 88,200
Гостев Ф.Е. 64
Граждан К.В. 369
Гребенев В.В. 150,152,264
Гречин О.В. 49
Гречишников Н.В. 332
Гржегоржевский К.В. 90
Григорьев М.В. 59,236
Григорьев М.С. 91
Григорьева В.Д. 261
Григорян Г.С. 101
Григорян З.Л. 98
Гридчин С.Н. 93,240
Гринвальд И.И. 117
Гришина Е.П. 80,193,194,195,353, 366,378

Грищенко Д.Н. 273
Громова Н.М. 379
Груздев М.С. 66,89,122,226
Губарев Ю.А. 58,192,193,382
Гудыменко А.В. 147
Гужель Ю.А. 316
Гусаров В.В. 146,163
Гусев Е.В. 293
Гусева Г.Б. 18,21,52,56
Гусейнов С.С. 58,192,193,365
Гусейнов Э.Р. 242
Гусейнова С.Э. 244
Гущина А.С. 106
Д
Дабижа О.Н. 222,313
Давыдова Г.А. 390
Данилина В.В. 38,149
Данилов Ю.А. 135,175
Данилова В.В. 34
Данилович Д.П. 141,162
Даулет А.К. 247,333
Дворецкий В.А. 225,226
Дворяк С.В. 262
Делягина Е.С. 43,195
Демина П.Б. 175
Деникаев А.Д. 90
Денисова С.А. 113
Дербенева Т.В. 222
Дербишина У.М. 114,346
Джабаров Э.Э. 242
Джардималиева Г.И. 307
Дикарева Н.В. 175
Дмитриев А.В. 255
Дмитриева Е.Э. 274
Дмитриева О.А. 114
Догадаева С.А. 349
Долгова В.К. 135,139,199
Дороватовский П.В. 155
Доронина Н.В. 273
Дрозд К.В. 157,158,186,187,192, 358
ДубининаТ.В. 173
Дудин Ю.А. 135
Дунаев А.М. 256,275
Духова Ю.С. 364
Дымникова Н.С. 286
Дышин А.А. 72,132,351,356
Дьякова Л.В. 278
Дьякова Ю.А. 154
Дьяченко А.Н. 337,338
Е
Евдокимов А.Н. 392
Евдокимова А.В. 364,365
Евдокимова О.Л. 365
Егоров А.В. 91
Егоров Г.И. 70
Егоров Н.Б. 297
Егоров Ф.Г. 337,338
Егорова Б.В. 39
Егорова А.А. 197
Егорова Е.М. 245
Егорова М.И. 91
Егорышева А.В. 277
Елисеев С.С. 85
Елисеева Е.А. 221
Еловиков Д.П. 140
Емельченко Г.А. 125
Емельяненко А.М. 162, 168
Емельяненко К.А. 162,168
Еникеева М.О. 162
Еремин А.С. 221
Ерзунов К.А. 355
Ермакова Е.А. 238
Ермакова Л.Э. 294
Ерохина Е.В. 286
Ерошин А.В. 339
Ершов Д.С. 263
Еселевич Д.А. 251,259
Ефимов А.Ю. 82
Ефимова К.В. 190
Ефимова М.С. 327
Ефремова Е.П. 201
Ж
Жабанов Ю.А. 339,368
Жарникова Н.В. 172,183
Жижин К.Ю. 198
Жохов А.А. 125
Журавлев О.Е. 220
Журавлева Т.С. 177,178,179
З
Заболотных С.А. 113,300
Завалишин М.Н. 347,391
Завидная А.Г. 332
Завьялов С.А. 178,179
Зайнуллин О.Б. 133,147,264
Зайцев В.В. 223
Зайцев В.П. 261,289
Зайцева П.А. 303
Зайцева С.В. 41,84
Зарембо В.И. 211,238,239
Зарембо Д.В. 239
Затонская Л.В. 213
Захаров А.Г. 175,176,286
Захаров Б.Г. 250
Захаров М.С. 164
Захарова Л.Я. 388
Заходяева Ю.А. 265,266,278,280, 283,284
Звездина С.В. 93
Звонков Б.Н. 175
Зданович С.А. 41,84
Здоровейщев А.В. 175
Зейналов С.Б. 242
Зейналова Г.С. 233
Зейналова С.З. 310
Земова Ю.С. 114
Зеников Г.Р. 371
Зимина М.В. 392
Зиновьева И.В. 265,266,284
Зиновьева Ю.Н. 269
Злобин В.В. 141
Золотарев А.А. 69
Зубенко А.Д. 39
Зуева Г.А. 303

Зулумян Н.О. 306
Зырянов В.Я. 131,137,156
И
Иванов А.В. 116,225
Иванов А.С. 37,282
Иванов В.К. 125,170
Иванов С.М. 304
Иванов С.П. 27,59,350
Иванова А.Г. 292
Иванова В.Ю. 68
Иванова О.П. 177,178,179
Иванова Ю.Б. 52,119,357,370,393
Ивановская Н.А. 248
Ивлев Д.В. 72,355
Игнатьева К.А. 99
Избякова А.С. 218
Ильина А.Ю. 98
Ильина Е.Г. 213
Ильина Т.А. 96
Ильичёва А.А. 203,205,244
Ильясова А.Н. 161,196,197
Имамалиева С.З. 227
Иманова Н.А. 326
Инаркиева З.И. 321
Исаакян А.Р. 306
Исабаева М.А. 247,333
Исаев Я.И. 352
Исаева В.А. 118
Исаева Е.А. 297
Исаева И.Ю. 222
Искендерова А.И. 297
К
Кадиров А. 384
Кадцын Е.Д. 14,36,77
Казак А.В. 165,173
Казанчян А.М. 306
Казенас Е.К. 319,323
Казоян Е.А. 98
Кайгородова Е.Ю. 345, 346
Каликин Н.Н. 355
Калинина Е.Г. 210
Калиничев А.Г . 17,368
Калинкина В.А. 352
Калмыков С.Н. 39
Калягин А.А. 31,32,362
Каляманова Я.Э. 348
Каманина Н.В. 124,167
Каменева С.В. 129
Камышан А.А. 84
Камышева К.А. 240
Капаруллина Е.Н. 273
Капралова Т.С. 246
Капустин Р.В. 117
Караваев И.А. 91
Карасева Д.А. 267
Каримов Д.Н. 153,199,234,248
Карпова Е.В. 28
Касенов Б.К. 247,333
Касенова Ш.Б. 247,333
Касиков А.Г. 255,257,278,300
Кашкай А.М. 243
Кербер М.Л. 272
Керимли Ф.Ш. 297
Керимова У.А. 296
Кернер А.А. 371
Кетков С.Ю. 106,386
Кизим Н.Ф. 252,337
Кийко А.В. 249
Кийко С.А. 249
Киппер А.И. 210
Кирилин А.Д. 311
Кириллов А.Е. 366
Киселёв А.Н. 84,119, 357,382
Киселев М.Г. 72,132,351,355
Киселев М.Р. 18,184
Кисельков Д.М. 318
Кисленко С.А. 26,34
Кислина И.С. 26,110
Кислинская Е.Е. 84
Клименко И.В. 142,143
Клименко М.С. 142
Климова И.А. 345
Клычевских Ю.А. 266,280
Князева М.В. 155
Ковалев С.И. 125,150
Ковалева А.Н. 327
Коваленко А.С. 124
Ковальский В.А. 175
Ковальчук М.В. 154
Кожемякин Г.Н. 240,249
Козик В.В. 251
Козлов А.А. 225,226
Козлов А.П. 271
Козлов Д.А. 142,145,146
Козлова Н.Н. 136,170
Козлова Т.О. 177
Козлякова Е.С. 28
Койфман М.И. 114
Койфман О.И. 41,81,86,334
Кокурина Г.Н. 303
Кокшаров С.А. 19
Колесников А.А. 211,215,238,239
Колесников А.Л. 355
Колесников Б.А. 215
Колкер А.М. 67,70,72,89,122,226
Колмакова А.А. 288
Колобов А.Ю. 224
Колобов М.Ю. 329,330
Колосов В.Н. 335
Коморников В.А. 133,147
Коморников В.А. 264
Конарев П.В. 20,102
Конгапшев А.А. 321
Кондратенко Т.В. 308
Кондратенко Ю.А. 69,181,270
Конкина И.Г. 59
Конон М.Ю. 241
Кононова Е.Г. 16
Конюкова А.В. 251
Копица Г.П. 124
Копкова Е.К. 308,309
Коптяев А.И. 258,259
Кордонская Ю.В. 154
Коробейникова Е.Н. 220

Коробов М.А. 275
Королев В.В. 190
Косвинцев О.К. 295
Косенко Н.Ф. 138,218,263,340
Костанян А.Е. 280
Костенко М.О. 134
Костиков Д.А. 147
Костромина Н.В. 304
Котельникова Н.Е. 385,386
Котова М.Е. 146
Котцов С.Ю. 129
Коунина Л.Е. 70
Кочетов А.Н. 329
Кочетова Л.Б. 115
Кочина Т.А. 69,181
Кочкина Н.Е. 144
Кошелев А.В. 153,199
Кошкин А.В. 22
Краев А.С. 353,378
Красилин А.А. 145,146
Красильников В.Н. 251
Красовская З.С. 343
Крахалев М.Н. 131,137,147,156
Кренев В.А. 279
Крестьянинов М.А. 67,72,355
Кривандин А.В. 179
Кривенко К.А. 309
Кривоногова Н.В. 204
Криничная Е.П. 177,178,179
Крисюк Б.Э. 111
Критский Е.Л. 195
Крук Н.Н. 393
Круппа А.И. 24
Кручинин С.Е. 47,48
Крушева М.А. 117
Крылов Е.Н. 98
Крылов И.А. 105
Крылов И.В. 153
Крысенко Г.Ф. 274,322
Крюков Р.Н. 135,175
Крюкова А.Е. 102
Крючков И.А. 272
Ксенофонтов А.А. 25,31,142,339,342,371,375
Ксенофонтова К.В. 348,371
Куанышбеков Е.Е. 247,333
Кубалова Л.М. 209
Кувалакова С.Э. 15
Кувичкина Т.Н. 273
Кувшинова Е.М. 88
Куделина Е.А. 323
Кудин Л.С. 256,275
Кудрявцев И.К. 218
Кудрякова Н.О. 65,80,193,194,195, 353,366,376,378
Кудряшова З.А. 329
Кузнецов В.А. 289
Кузнецов Д.М. 388
Кузнецова А.С. 294
Кузнецова С.А. 251
Кузьмиков М.С. 72,358
Кукушкина Е.С. 309
Кукушкина Н.В. 74
Кулибекова Т.Н. 244
Куликова О.М. 86,360
Кулишов А.А. 150,152,154,181
Кульницкий Б.А. 255
Кумеева Т.Ю. 171,268,287
Куншина Г.Б. 216
Куранова Н.Н. 83,106,290
Курбатова М.С. 348
Курганский Д.Р. 336
Куриленко Л.Н. 302
Курилов А.Д. 165
Куропатов В.А. 106,386
Курский В.Ф. 38
Кустов А.В. 87,88
Кустова Т.П. 115
Кутузова В.Е. 203,205,244
Кутырева М.П. 99,384
Кушнир Е.А. 168
Кушнир Р.А. 83,290

Л

Лабутин А.Н. 281
Лагусева В. С. 373
Лановецкий С.В. 295
Лаптев В.И. 305
Лебедев В.А. 145
Лебедев М.А. 380,382
Лебедева Е.О. 175,176
Лебедева Н.Ш. 58,192,193,365
Лебедева Т.Н. 161,196,197
Лебедев-Степанов П.В. 154
Левин А.А. 145
Левин М.М. 37
Левина А.В. 283,284
Лененко Н.Д. 177
Лепилова О.В. 19
Лермонтов С.А. 288
Лесников В.П. 135,175
Лешина Т.В. 24
Липатова И.М. 275,288,290,292
Липин А.А. 276
Липин А.Г. 276
Липина А.А. 377
Лисица К.А. 251
Лихачева С.С. 245
Лихонина А.Е. 73,92,93
Лобанов А.В. 142,143
Лобов А.Н. 350
Ломакин М.С. 260
Ломова Т.Н. 64,65,66
Лопатин М.А. 106,386
Лосев Н.В. 288
Лосева О.В. 116
Лугинина А.А. 186
Луканов М.М. 339
Лукашенко С.С. 388
Лукоянов А.Н. 386
Любимцев А.В. 370
Любичев Д.А. 359
Люлькович Е.С. 393
Лясникова М.С. 150,152,181
Лященко А.К. 82,201

М

Магомедов М.Н. 130,131
Магсумов Т.И. 13,61,62
Майоров А.В. 111
Майоров В.Д. 26,110
Майоров Д.В. 308,309,311,312
Маисая К.З. 337,338
Макаров Д.М. 70,74
Макарова Л.И. 290
Максимов В.Г. 328
Максимов С.В. 265
Максимова А.Г. 394
Макшанова А.О. 360
Малаховский С.С. 304
Малясова А.С. 86,380
Мамардашвили Г.М. 345,346
Мамардашвили Н.Ж. 92,10,114,388
Мамедов С.Э. 297,331
Мамедов У.А. 242
Мамедов Ф.М. 230
Мамедов Э.С. 297,331
Мамедов Э.Ш. 244
Мамедова А.З. 331
Мамедова Г.А. 248
Мамедова Л.С. 242
Мамедова С.Г. 242,326
Мамин Э.А. 111
Манин А.Н. 157,158,186,187,358, 379
Маноменова В.Л. 125,136,138,150,170
Маркарян Ш.А. 98,108
Маркин Г.В. 106,386
Марфин Ю.С. 44,172,348,371
Марченкова М.А. 154,173
Масалов В.М. 125
Маслаков К.И. 265
Масленникова Т.П. 146
Маслова М.В. 334
Мастова А.В. 24
Матвеев В.А. 311
Махмудова М.А. 230
Мацкевич Н.И. 261,289
Машадиева Л.Ф. 202,203
Маякова М.Н. 170
Медведев Н.Н. 14,36,57,77
Медведев О.С. 271
Медведева А.А. 22
Медков М.А. 273,274,322
Межевич Ж.В. 68
Межевой И.Н. 33,174,379,383
Межуева М.А. 38
Мельникова Ю.Д. 51
Мерещенко А.С. 59
Механников И.А. 373
Мещерякова Е.С. 219
Милевский Н.А. 265,266,280
Минеев Л.И. 144
Мирзалиева С.Э. 331
Мирзоева Р.Дж. 202
Мирошниченко М.Н. 335
Митрофанова А.А. 303
Митусова К.А. 212
Митяева А.А. 246
Михаилиди А.М. 385,386
Михайлина Н.А. 203,244
Михайлова Т.А. 313
Михайловский В.Ю. 285
Мозгова В.А. 65,344,376
Молодцов П.А. 267
Молчанов Е.Е. 348
Моренко И.В. 222
Морозов Н.А. 282
Моршнев Ф.К. 73,74
Моталов В.Б. 256,275
Моторина Е.В. 66,345
Мудрук Н.В. 317
Муллоярова В.В. 361
Муринов Ю.И. 59
Мухаметзянов Т.А. 140

Н

Набасов А.А. 259
Набиев Э.Р. 231
Набойщикова Н.А. 293
Надпорожский М.А. 270
Надточенко В.А. 64
Намазов Дж.С. 203
Насирли Г.Ф. 248
Наумова Ю.А. 336
Неёлова О.В. 209
Нежданов А.В. 135
Нигматуллина А.И. 298,300
Никитина М.Г. 15
Никишин Д.В. 323
Никишина Е.Е. 332
Николаев А.И. 253,317,323,334
Николаев А.Л. 135,139,199
Николаев А.М. 124
Нисина О.Е. 295
Ничипоренко В.А. 14,36,77
Новиков И.В. 81
Новиков А.Н. 96,389,390
Новиков А.Ю. 289
Новикова С.Н. 96,389,390
Новоженов В.А. 215
Новоторцев Р.Ю. 268
Норман Г.Э. 40
Носикова Л.А. 329
Носков А.В. 151,180,188
Нотфуллин А.А. 350
Нуранеева Е.Н. 21,32,56

О

Овсепян Т.А. 306
Овсянников А.С. 155
Овченкова Е.Н. 30,64
Овчинников Н.Л. 144
Одинцова Е.Г. 54,55,56,341,373,374
Одинцова О.И. 355,377
Ожередов И.А. 136
Олихова Ю.В. 304
Ольхович М.В. 185,189,190
Онучак Л.А. 246
Онучин Д.В. 272
Опарин Р.Д. 355
Орехов А.С. 153
Орехов М.А. 40

Орлова А.В. 50
Орлова М.А. 168,199
Осипов Н.И. 133
Осипова А.М. 99
Осипова В.В. 165
Остаева Г.Ю. 221,222
Остапчук Е.А. 236
Отлётов А.А. 339
Охрименко Т.М. 201
П
Павлов С.В. 34
Павлова К.А. 138,218,340
Панарин Е.Ф. 212
Панова Т.А. 209
Парафин А.Е. 135
Паренаго О.О. 134
Парчиева М.М. 321
Паслова М.С. 262
Пахомов П.М. 371,372,373
Пашанова А.В. 39
Пенкина Т.Н. 319,323
Пенькова О.И. 203,205,244
Переслыцких Н.В. 101
Перлович Г.Л. 158,160,185,189,
190,375,380
Петренко В.Е. 54,55
Петров А.А. 158
Петрова Л.С. 355,377
Печенкина Е.Н. 279
Печникова Н.Л. 74
Пешнев Б.В. 323
Пиголкина Н.А. 172
Писарев В.В. 17
Писаревский Ю.В. 154
Пискарева А.А. 191,375
Плетнева М.В. 311
Плешаков В.М. 168
Плотникова А.О. 119,357,393
Плюснин В.Ф. 11
Плющенко А.В. 210
Подгорбунский А.Б. 332
Подзорова Л.И. 203,205,244
Поздеева Т.Ю. 257
Покинтелица Е.А. 206
Полоник В.Д. 336
Полунин С.В. 272
Поляков Н.Э. 24
Полякова И.Г. 241
Пономарева Д.В. 310
Пономаренко С.А. 150,181
Попков М.А. 129
Попова Т.В. 50,51,104,105
Порозова С.Е. 257
Постников В.А. 150,152,154,181
Постникова И.В. 329
Почивалов К.В. 128,161,196,197
Почкин М.О. 256
Прибылов А.А. 320
Привезенцева К.Д. 180
Прищепа О.О. 131,147
Прокопович М.А. 267
Пророкова Н.П. 152,171,268,287
Проскурина О.В. 140,162,163
Прохоров И.А. 220
Прохорова Т.Ю. 335
Прытков В.А. 384
Пузык А.М. 361
Пуховская С.Г. 52,119,357,370,393
Пушихина О.С. 28
Пырэу Д.Ф. 15
Пыхова Н.А. 255
Пышкин А.А. 27,59
Р
Равчеева Е.А. 32,362
Рамазанова А.Г. 190
Раменская Л.М. 80,193,194,195,
353,366,378
Расторгуев Д.Д. 271
Рахимова У.Дж. 245
Рахманова П.А. 96,389,390
Ревенко А.О. 142
Ремпель С.В. 259
Ретивов В.М. 86
Решетилов А.Н. 273
Решетько С.С. 268,282
Рогачев А.В. 173
Родина Т.А. 116,316
Родионова С.К. 319,323
Родичева Ю.А. 288,288
Родникова М.Н. 16,18,48,184
Рожков В.А. 271
Розанов Е.С. 369
Романова М.Н. 269
Россова А.А. 99
Рошколаева А.Б. 215
Рубашкин А.А. 120
Рублева Н.В. 175,176
Руднева Е.Б. 125,136,138,150,170
Рудобашта С.П. 303
Румянцев Е.В. 348,371
Русакова Д.С. 210
Русанов А.И. 388
Русейкина А.В. 236
Русинова Е.В. 114
Рустамова Дж.Т. 326
Ручьева О.А. 223
Рушиназ И.Р. 244
Рыбакова Д.И. 60
Рыжаков А.М. 138
С
Саванчук Р.В. 123
Савилов С.В. 37,133,144,262,265,271
Савинкина Е.В. 91
Сагинтаева Ж.И. 247,333
Садкова К.С. 340
Садовская Н.Ю. 86
Сазонова О.И. 123
Салимов З.Э. 227
Салюлев А.Б. 103,104
Самофалова Т.В. 101,201
Самошкин Д.А. 261
Сапрыкин Р.В. 307
Саркисян А.Р. 108
Сарф Е.А. 384

Сафаралиева З.С. 244
Сафронов А.П. 114
Сафронов В.В. 204,250,302
Сачков Ю.И. 258
Свергун Д.И. 20
Свидченко Е.А. 150,152,181
Северин А.В. 139,168,199
Седов И.А. 13,61,62,140
Селиванова Н.М. 392
Селютина О.Ю. 24
Семейкин А.С. 88
Семенов В.Н. 101,201
Семенов С.А. 307
Семерикова А.Н. 261,289
Серегин А.Ю. 173
Сеткова Т.В. 232,318
Сидорова А.О. 96
Синебрюхов С.Л. 332
Синельников А.А. 124
Синельщикова О.Ю. 263,282
Синько А.А. 136
Сиротинкин В.П. 205
Сироткин Н.А. 165
Скобля Е.С. 285
Скорба В.Р. 96
Скоротецкий М.С. 150,181
Скрипкин М.Ю. 28,59
Славчева Г.С. 94
Смагин В.П. 213,215
Смирнов В.И. 33
Смирнов П.Р. 49
Смирнова А.И. 144,172,183
Смирнова А.Л. 363
Смирнова В.Б. 319,323
Смирнова Д.Н. 151,188
Смирнова Д.С. 380
Смирнова Е.С. 290
Смирнова Н.Л. 87,88
Смирнова П.Н. 86
Смотров М.П. 60
Соболь О.В. 208
Соборнова В.В. 377
Созонтов Е.А. 302
Соколов А.А. 354
Соколов А.Ю. 257
Соколов Г.С. 292
Соколова А.Н. 163
Соловьев В.О. 278,280
Соловьев С.Н. 96,107,117,305,389,390
Соловьева С.В. 155,278,280
Соломатин Д.В. 384
Соломонов Б.Н. 350,354
Солоненко А.П. 299
Солонина И.А. 16,18,184
Сорокин Т.А. 150,181
Сорокина Н.И. 133,136,150,152,181
Софронова Ю.И. 392
Спиридонова Н.А. 256
Ставнова А.А. 174,383
Станкус С.В. 261
Стародуб А.Н. 96,389,390
Стельмах Н.М. 74
Степко А.С. 154,181
Степович М.А. 188
Столбов Д.Н. 144,265,267
Столяр С. В. 241
Стрелов В.И. 204,250
Стрельникова С.С. 238
Сурин Н.М. 150,152,181
Суров А.О. 159,160,191,192,
361,375,380
Суров О.В. 175,176,286
Суслова Е.В. 133,261,262,268,271
Сутормин В.С. 131,147
Сырбу С.А. 52,84,119,357,370,382,393
Сычева Г.А. 224

Т

Такмакова Е.В. 101
Таланова И.О. 205
Тания О.С. 90
Тараканова Е.Г. 26,110
Таран Г.С. 198
Тарарушкин Е.В. 17,368
Тарасов А.Б. 158
Тарасова Г.Н. 174
Тафеенко В.А. 28,218
Терехова И.В. 43,84,85,195,363
Терзиян Т.В. 114,394
Терзян А.М. 306
Тертышная Ю.В. 164
Тимаков И.С. 133,147,264
Тимофеев В.И. 154
Тимофеев И.В. 131
Тимощик О.А. 300
Тимощук Е.И. 310
Титов В.А. 165,286
Титов Д.Д. 205
Тихонов В.А. 295
Ткачев Е.Н. 261,289
Тойкка А.С. 167
Толмачев М.В. 59
Толстой В.П. 127
Толстой П.М. 361
Томкович М.В. 141
Торлопов И.И. 238
Торховский В.Н. 324,325
Травкин В.В. 258
Трифонова И.П. 334
Тронев И.В. 129
Трофимчук Е.С. 390
Троцкий Ю.А. 269
Трусова Е.А. 143
Труфанова М.К. 240
Тукумова Н.В. 290
Туркина Н.С. 240
Туртубаева М.О. 247,333
Тюнина Е.Ю. 33,97,174,383
Тюрин Д.В. 41

У

Уголков В.Л. 145,146,292
Узденов Е.А. 262
Улахович Н.А. 99,384
Усачева Т.Р. 83,290,377
Усольцев С.Д. 172

Усольцева Н.В. 144,165,172,173,183
Ухин К.О. 318
Ф
Фабинский П.В. 110
Фадеева И.В. 319,390
Фадеева Ю.А. 74
Фам Тхи Лан 83
Фатеев С.А. 158
Фатыхова А.М. 291
Федоров А.Я. 284
Федоров М.В. 34
Федоров П.П. 125,170,186
Федорова М.И. 283,284
Федорова О.А. 39
Федосеев В.Б. 342
Федотов М.А. 323
Федотова М.В. 47,48
Фейзер К.А. 156
Феофанов М.С. 104
Феофанова М.А. 392
Филатова Н.В. 138,218,263,340
Фокина Н.В. 309
Фолманис Г.Э. 323
Фоменко Ю.А. 285
Фомин А.С. 319
Фомина А.А. 319,323
Фомина Н.А. 358
Фомина О.Н. 319,323
Фомичев С.В. 279
Фомкин А.А. 320
Форысенкова А.А. 390
Фрейдзон А.Я. 181
Фролов К.В. 124
Х
Хабибуллина Г.Р. 219
Хайдуков К.В. 199
Халилов Л.М. 219
Халипова О.С. 251
Халисов М.М. 145
Хамитов Э.М. 27,59
Хамова Т.В. 124
Ханнанов А.А. 99,384
Хараев А.М. 321
Харнутова Е.П. 213
Хасанов С.С. 150
Хижняк С.А. 373
Хижняк С.Д. 371,372
Хлюстова А.В. 165
Ходов И.А. 33,132,351,352,377
Холькин А.И. 253
Хорошавина Ю.В. 292
Хорошилов А.В. 18
Храпова Е.К. 145,146
Хрушкова Ю.В. 52,370
Хрыкина А.В. 60,79
Хусаинов Д.И. 226
Хуснутдинова Э.Р. 388
Ц
Царева Ю.В. 280
Цатурян А.А. 64
Цветов Н.С. 216
Цвигун Н.В. 124
Целинко Е.В. 212
Целищев Ю.Г. 318
Цзя Чжунъюй 177
Цыганов А.Б. 120
Цырульников Н.А. 28
Ч
Чагин О.В. 330
Чаусов Д.Н. 165
Чевела В.В. 68
Чеканова Л.Г. 300
Чекунова М.Д. 97
Чекушкин П.М. 26
Червонова У.В. 89,122,226,344
Черепанова Е.А. 271
Черкасов А.В. 106
Черкасов Д.Г. 38,79,149
Чернов Д.И. 149
Чернова Е.В. 186
Чернышев В.А. 236
Чернышев В.В. 218
Черняк С.А. 265,267
Чижик В.И. 91
Чижова Н.В. 93,109,114,388
Чиканова Е.С. 299
Чуев Г.Н. 48
Чулкова Е.В. 162
Чураков А.В. 158
Ш
Шавырин А.С. 106,386
Шаламова Е.С. 168
Шарапова А.В. 185,189,190
Шарифова С.К. 242
Шаталова О.В. 179
Шашурин Д.А. 271
Шведова М.А. 94
Шевелева А.Е. 334
Шевченко А.Е. 299
Шевченко В.Г. 251
Шейнин В.Б. 86,360
Шелаев И.В. 64
Шелепова Е.А. 57
Шелехова Д.А. 119,357
Шелков Г.А. 271
Шерудилло А.С. 356
Шеханов Р.Ф. 240
Шибаева В.Д. 188,194,353,378
Шилова О.А. 124,292,313
Шипко М.Н. 188
Ширинова С.М. 331
Шкуринов А.П. 136
Шлегель В.Н. 261
Шмуклер Л.Э. 74
Шорохова Т.В. 52,370
Шушунин Д.Н. 190
Щ
Щебетовская Н.В. 206
Щеглова Н.В. 50,51,104,105
Щеголихин А.Н. 143
Щелокова Е.А. 300
Щербаков В.В. 112
Щукина Е.С. 334

Э
Эгамов М.Х. 245
Эпов Д.Г. 274
Эпов О.А. 110
Ю
Юлмасов Г.С. 220
Юрасик Г.А. 154
Юренков М.В. 37
Юрина Е.С. 58,192,193,365,382
Юрицын Н.С. 217
Юров М.Ю. 161,196,197
Юсибов Ю.А. 203,231,233
Юсифов Ю.Х. 296
Юсова А.А. 290,292
Я
Ягофаров М.И. 350,354
Якиманский А.В. 212
Яковлев К.А. 311,312
Ялхороева М.А. 321
Янков Д.С. 280
Япрынцев А.Д. 177
Ярусова С.Б. 322

A
Adamova L.V. 13
Agarkov A.S. 182
Aghazade A.I. 229
Agieienko V.N. 35
Ahmadov E.J. 315
Ahmedova N.Ya. 313
Alatortsev Oleg A. 165
Alekberova T.M. 232
Aleksanyan L.L. 112
Antipin I.S. 7,182
Antonova O.A. 77
Artem O. Surov 165
Artobolevskii Sergei V. 165
Ashirov G.M. 207
Avramenko N.V. 108
B
Babanly M.B**.** 208,229,232,315,326
Barannikov V.P. 54
Baranov V.V. 78
Batov D.V. 77
Belousov E.M. 166
Bešter-Rogač M. 6,8
Bondarenko G.V. 45
Buchner R. 8,35
Budkov Yu.A. 11
Burilov V.A. 7
C
Chernyshev V.A. 237
Churakov Andrei V. 165
D
Dmitrieva O.A. 42
F
Fadeeva Yu.A. 75,76
Fedorova I.V. 62,63,75,76
Fedotova M.V. 8,24
Filonova E.A. 166
Fionov A.V. 270
Friesen S. 8
G
Gabrielyan L.S. 95
Gagarin I.D. 166
Gojayeva I.M. 229
Gotlib I.Yu. 7,71
Graewert M. 20
Grigoriev M.V. 237
Grigoryan K.R. 100,112
Grzhegorzhevskii K.V. 13
Gubaidullin A.T. 182
Gulujeva S.A. 313
H
Hambardzumyan L.P. 112
Harifi-Mood A.R. 35
Harutyunyan L.R. 314
Harutyunyan R.S. 314
Hovhannisyan H.H. 112
Huster D. 22
I
Iakovleva E.A. 7,357
Imamaliyeva S.Z. 228
Indeikin E.A. 121
Iserovich P. 119
Islamov D.R. 182
Ivanov E.V. 77,78
Ivanova N.G. 78
Izzatli S.B. 208
J
Jafarov Y.I. 207,208
Jeffries C.M. 20
K
Kalinichev A.G. 5
Kalugin O.N. 9
Kerner A.A. 23
Kessler V.G. 10
Khodov I.A. 22
Kniazeva M.V. 182
Koifman O.I. 43
Korchak P.A. 19.70
Korobov M.V. 108
Kravchenko A.N. 78
Kruchinin S.E. 8
Krutova O.N. 46
Ksenofontova K.V. 23
Kulikova O.M. 42.43
Kustov A.V. 77
L
Lebedeva E.V. 78
Lebedeva E.Y. 77
Lyashchenko A.K. 46
Lytkin A.I. 46
M
Makhrov Denis E. 165
Maksimchuk T.Yu. 166
Malafeeva E.V. 121
Mamardashvili N.Zh. 5
Mamedov A.N. 228,315.326
Manucharyan V.K. 95
Marfin Yu.S. 23
Mashadiyeva L.F. 207
Maslakov K.I. 270

Mereshchenko A.S. 381
Meyer H.-J. 232
Mezhevoi I.N. 16
Mikheev I.V. 108
Mineeva N.S. 121
Mirzoyeva A.M. 228
Mustafajeva A.N. 313
N
Nosov V.G. 381
O
Orujlu E.N. 208,229,326
Ostrosablin A.N. 381
Ostroushko A.A. 13,166
Ovsyannikov A.S. 182
Ovsyannikov S.A. 7
P
Papanyan Z.K. 95
Parashchuk Olga D. 165
Parfenova A.M. 108
Perlovich G.L. 126
Permiakova A.E. 166
Popkov V.I. 214
R
Rebrikova A.T. 108
Rubashkin A.A. 119
Rumyantsev E.V . 23
Ruseikina A.V. 237
Russkikh O.V. 166
S
Safonova E.A. 7,19,70,357
Safonova L.P. 62.63,75,76
Savilov S.V. 148,270
Scheidt H.A. 22
Seisenbaeva G.A. 10
Senyavin V.M. 108
Sheinin V.B. 42,43
Shilajyan H.A. 100,112
Shilov I.Yu. 46
Shmukler L.E. 75,76
Shukurova G.M. 207
Simonova O.R. 35,78
Smirnov V.I. 53,54
Smirnova N.L. 77
Soloviev M.E. 121
Solovieva S.E. 7,182
Sosnovsky V.B. 381
Stavnova A.A. 16
Stelmakh N.M. 75
Sultanova S.G. 228
Suslova E.V. 270
Svensson F.G. 10
Sysoeva A.A. 381
T
Tangamyan L.S. 314
Terziyan T.V. 13
Tetko I.V. 9
Tropsha A. 169
Tyunina E.Yu. 16,46
U
Uchiyama H. 10
Ulyanov A.N. 148,270
Usoltseva L.O. 108
V
Vasilev Nikita A. 165
Vener Mikhail V. 165
Victorov A.I. 7,71,357
Vidyakina A.A. 381
Vlasov V.V. 121
Volkov D.S. 108
Volkova T.V. 35,78
Vylkov A.I. 166
Y
Yablokov M.E. 63
Yu Seong-Cho 148
Z
Zakharova A.P. 13
Zatikyan A. L. 100
Zaverukhin S.E. 381
Zheglov D.A. 381

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады приглашенных лекторов КЛАСТЕРА КОНФЕРЕНЦИЙ	**5-10**
Тезисы докладов XIV Международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах»	**11-123**
Тезисы докладов XI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»	**124-252**
Тезисы докладов VI Международной научной конференция по химии и химической технологии	**253-338**
Тезисы докладов XIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения)	**339-394**
Алфавитный указатель	**395-405**
Содержание	**406**
Рекламные материалы	

КЛАСТЕР КОНФЕРЕНЦИЙ 2021:

XIV Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах»

XI Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения"

VI Международная научная конференция по химии и химической технологии

XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения)

(Тезисы докладов)

Тезисы докладов опубликованы в авторской редакции

ISBN 978-5-904580-87-2

Подписано в печать 19.07.2021 г. Формат 60x84 1/8
Печать плоская. Печ. л. 52,0. Усл. печ. л. 48,4.
Заказ № 21301. Тираж 50 экз

Изд. Лиц. ЛР № 049975 от 29.06.1999

Отпечатано в АО «Ивановский издательский дом»
153000, г. Иваново, ул. Степанова, 5. Тел./факс: (4932) 30-32-37, 30-14-11
E-mail: 301411@rambler.ru

25 ЛЕТ

УСПЕШНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ОБЛАСТИ ФИЛЬТРАЦИИ – НАУКОЕМКОСТЬ, ЭФФЕКТИВНОСТЬ, БЕЗОПАСНОСТЬ

НПП «ТЕХНОФИЛЬТР» – РОССИЙСКИЙ ЛИДЕР В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ И ПРОИЗВОДСТВА МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН, ФИЛЬТРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ И СИСТЕМ ФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ И ЛАБОРАТОРНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД.

- Современное специализированное производство европейского уровня в соответствии с требованиями GMP.
- Участие в высокотехнологичных проектах.
- 17 патентов.
- Экспорт в 40 стран.
- Производство сертифицировано (ISO серии 9000).

25 YEARS

OF SUCCESSFUL ACTIVITIES IN THE FIELD OF FILTRATION – SCIENCE INTENSITY, EFFICIENCY, SAFETY

NPP TECHNOFILTER IS THE RUSSIAN LEADER IN DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF MICROFILTRATION MEMBRANES, FILTER ELEMENTS AND FILTRATION SYSTEMS FOR INDUSTRIAL AND LABORATORY FILTRATION OF LIQUIDS AND GASES.

- European level specialized production in accordance with the requirements of GMP
- Participation in high-tech projects
- 17 patents
- Exports to 40 countries
- The production is certified (ISO 9000)

СЕГОДНЯ «ТЕХНОФИЛЬТР» ОТВЕЧАЕТ ВЫСОКИМ СТАНДАРТАМ БЕЗОПАСНОСТИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ И НЕ ИМЕЕТ АНАЛОГОВ В СВОЕЙ ОТРАСЛИ В РОССИИ И СНГ.

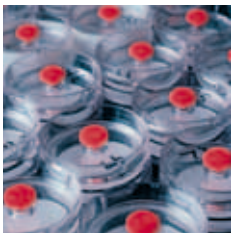
Мы будем рады помочь в решении практических задач фильтрации, используя инновационные технологии, широкий ассортимент продукции и многолетний профессиональный опыт.

НПП «Технофильтр» предлагает

- Современные решения для биотехнологических, фармацевтических, химических, косметических, пищевых производств и лабораторий.
- Инновационные технологии для алкогольной отрасли и индустрии напитков.
- Уникальную продукцию для микробиологического и санитарно-вирусологического контроля.
- Разработки для оборонного комплекса и индустриальных процессов.

НПП «Технофильтр» производит и поставляет

- Микро- и ультрафильтрационные мембраны.
- Стерилизующие мембранные фильтры (фильтропатроны, капсулы, диски).
- Мембранные фильтры с контролем пирогенности водных растворов.
- Фильтрующие элементы глубинного типа для тонкой очистки и осветления жидких сред.
- Сорбционно-фильтрующие элементы патронного типа
- Фильтрационные системы для концентрирования и удаления вирусов.
- Фильтры для сжатого воздуха, газов, пара, фильтры «дыхания».
- Приборы для тестирования целостности мембранных фильтрационных систем
- Корпуса-фильтродержатели и фильтрационные установки.



NOWDAYS TECHNOFILTER MEETS THE HIGHEST STANDARDS OF SAFETY AND ENVIRONMENTAL FRIENDLINESS, AND IS UNIQUE IN THE INDUSTRY IN RUSSIA AND THE CIS.

We will be happy to assist in solving practical problems of filtration, using innovative technology, a wide range of products and many years of professional experience.

NPP Technofilter offers

- Modern solutions for biotech, pharmaceutical, chemical, food industries and laboratories.
- Innovative technologies for alcoholic beverage industry.
- Unique products for microbiological and sanitary-virological control.
- Development for the defense industry and industrial processes.

NPP Technofilter manufactures and supplies

- Micro- and ultrafiltration flat membranes.
- Sterilizing grade membrane filters (filter cartridges, capsules, discs).
- Membrane filter cartridges for pirogen-free water solutions.
- Depth filter elements for polishing and clarifying of liquids.
- Sorption filter cartridges.
- Filtration system concentration and removal of viruses.
- Filters for compressed air, gases and steam, steel tank-vent filters.
- Integrity testers of membrane filtration systems.
- Filter Housings and filtration systems.

ООО НПП «ТЕХНОФИЛЬТР» / Россия, 600031, г. Владимир, ул. Добросельская, 224
Тел.: +7 (4922) 47-47-41, +7 (4922) 47-09-25 / E-mail: technofilter@mail.ru
ООО NPP Technofilter / 224 Dobroselskaya St., Vladimir, 600031, Russia
Tel .: +7 (4922) 47-47-41, +7 (4922) 47-09-25 / E-mail: technofilter@mail.ru
www.technofilter.ru / www.filter-ru.com

ТЕХНОФИЛЬТР
TECHNOFILTER

TechnoInfo

sales@technoinfo.ru
www.technoinfo.ru
+7 (499) 270 66 26

АНАЛИТИЧЕСКОЕ, ЛАБОРАТОРНОЕ, ИСПЫТАТЕЛЬНОЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Анализ поверхности

- Электронная микроскопия
- Вторичная ионная масс-спектрометрия
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- Рассеяние медленных ионов
- Цифровая оптическая микроскопия

Исследование структуры и химического состава

- Системы монокристальной дифрактометрии
- Мало- и широкоугловое рассеяние
- Оптическая спектроскопия

Биология и биотехнология

- Структура клеток и тканей
- Структура взаимодействия молекул
- Физиология клеток
- Селекция клеточных структур

Микро- и нано-электроника

- Электронная литография
- CVP и PVD технологии
- Ионная имплантация

Геология и петрофизика

- Автоматизированный минералогический анализ
- Цифровой Анализ Керна
- Портативные анализаторы элементного состава
- Экспресс-анализаторы керна

Технологическое оборудование

- Криогенная техника
- Термообработка
- Промышленные печи

Компания «Техноинфо» предлагает широкий спектр уникального оборудования для решения задач во многих областях науки. Будучи официальным представителем ведущих мировых производителей, «Техноинфо» также обеспечивает гарантийное и постгарантийное обслуживание установленных систем, обучение персонала и методическую поддержку пользователей.

Все сотрудники компании имеют профильное образование в своей области, поэтому мы подбираем наиболее подходящее решение в зависимости от потребностей пользователя. Большинство систем производится по индивидуальному заказу с учётом пожеланий клиента.

К нашим ключевым партнёрам относятся компании: FEI Company, Rigaku Oxford Diffraction, Applied Photophysics, Molecular Devices, IonTOF, Kratos, Keyence, Olympus, Xenocs, и другие.

TECHNOINFO

MOLECULAR DEVICES · Xenocs · Rigaku oxford diffraction · ThermoFisher SCIENTIFIC · Xenemetrix · KRATOS ANALYTICAL A SHIMADZU GROUP COMPANY · ionTOF

helicon

Компания Хеликон обеспечивает полный рабочий процесс необходимым оборудованием и расходными материалами для молекулярной и клеточной биологии и прикладных исследований.

ДЕЛАЕМ ВОЗМОЖНОЙ РАБОТУ ЛАБОРАТОРИЙ В РОССИИ НА МИРОВОМ УРОВНЕ

ООО «Компания Хеликон» поставляет передовые решения ведущих мировых брендов и производит лабораторное оборудование для молекулярной биологии.

Подробнее на сайте www.helicon.ru

ДОСТАВКА

ОБУЧЕНИЕ

СЕРВИСНОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ

МЕТОДИЧЕСКАЯ ПОДДЕРЖКА

Центральный офис:
121374 г. Москва, Кутузовский проспект, д. 88
Тел. 8 (800) 770-71-21 Факс +7 (495) 930-00-84
mail@helicon.ru

www.helicon.ru

Представительство в Сибирском регионе:
630090 г. Новосибирск, ул. Инженерная, 28
Тел. +7 (383) 207-84-85, novosibirsk@helicon.ru

Представительство в Северо-Западном Регионе:
195220 г. Санкт-Петербург, ул. Гжатская д. 22 корп. 1
Тел. +7 (812) 244-85-52, spb@helicon.ru

Представительство в Приволжском регионе:
420021 г. Казань, ул. Татарстан, д. 14/59, оф. 201
Тел. +7 (843) 202-33-37, volga@helicon.ru

Представительство в Южном регионе:
344116 г. Ростов-на-Дону, ул. 2-ая Володарская, д. 76/23а
Тел. +7 (863) 294-87-66, rostov@helicon.ru

Сверхкритические флюидные технологии – «зеленая химия» в России

Supercritical.ru

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Поставка СКФ-оборудования от ведущих мировых производителей

- Системы СКФ-экстракции
- СКФ-хроматографы
- Системы диспергирования
- Реакторы высокого давления
- Насосы для СК-CO_2
- Комплектующие и запчасти

Applied Separations (США)
Core Separations (США)
EXTRATEX (Франция)
SFE Process (Франция)
SITEC (Швейцария)
Waters Corp. (США)
Thar Process (США)
и др.

Консалтинг и кастомизация оборудования

- Разработка методик, консультации
- Подбор комплектации оборудования
-Сборка СКФ систем из комплектующих
- Доставка, установка, монтаж и запуск оборудования
- Обучение работе на оборудовании
- Гарантийное и пост-гарантийное сервисное обслуживание оборудования

Формирование СКФ информационного пространства

- Научно-практический журнал «Сверхкритические флюиды: теория и практика»
- Цикл конференций «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации»
- Цикл семинаров по сверхкритическим флюидным технологиям в рамках деловой программы ежегодной выставки «Химия» в Экспоцентре

ЗАО «ШАГ»
119002, г. Москва, Карманицкий пер., 9
Арбат Бизнес Центр, офис 501А
тел.: +7 (495) 956-13-09
E-mail: info@supercritical.ru

INTERTECH Corporation

TA

Оборудование для термического анализа

Дифференциальные сканирующие калориметры

- Регистрация тепловых эффектов: температуры стеклования, кристаллизации, плавления, полиморфных превращений, определение термостабильности и т.д.

Приборы для механического анализа (ТМА и ДМА)

- Различные режимы деформации: сжатие, растяжение, изгиб по двум и трем точкам, пенетрация, сдвиг, сжатие в жидкости, растяжение в жидкости и т.д.

Анализаторы теплофизических параметров

- Анализаторы для определения тепло- и температуропроводности жидких и твердых материалов, определения ТКЛР, исследования свойств, контроля технологических процессов и качества материалов

Термогравиметрические и синхронные термоанализаторы

- Современные анализаторы, отличающиеся высокой степенью автоматизации, гибкостью настройки эксперимента и простотой обращения

TA Instruments - мировой лидер в производстве оборудования для термического анализа

• ПОСТАВКА ОБОРУДОВАНИЯ • МЕТОДИЧЕСКАЯ ПОДДЕРЖКА • СЕРВИСНОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ

РОССИЯ	Москва	+7 (495) 232-4225	УКРАИНА	Киев	+38 (044) 230-2373
	Екатеринбург	+7 (343) 217-3536	ЦЕНТРАЛЬНАЯ АЗИЯ И ЗАКАВКАЗЬЕ	Нур-Султан	+7 (717) 295-5111
	Новосибирск	+7 (383) 335-9635		Алматы	+7 (727) 386-9129
	Красноярск	+7 (391) 258-0823		Баку	+994 (50) 250-2800
БЕЛАРУСЬ	Минск	+375 (29) 650-5657		Ташкент	+998 (71) 200-3222

info@intertech-corp.ru

www.intertech-corp.ru

Кластер конференций проводится при поддержке

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Российская Академия Наук
Основана в 1724 году

ТЕХНОФИЛЬТР
TECHNOFILTER

INTERTECH Corporation

helicon

iStok

TechnoInfo

ISBN 978-5-904580-87-2