

CONFERENCE CLUSTER  
SOLVATION  
CRYSTALLIZATION  
SMART MATERIALS  
2018

# КЛАСТЕР КОНФЕРЕНЦИЙ 2018



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



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



Международный симпозиум  
«Умные материалы»

Летняя школа-конференция  
молодых ученых  
«Моделирование умных материалов»

## ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

1-6 июля 2018 г.  
Суздаль, Россия

**Федеральное агентство научных организаций  
Российский фонд фундаментальных исследований  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН  
Российская академия наук  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Ивановский государственный химико-технологический университет**

## **КЛАСТЕР КОНФЕРЕНЦИЙ 2018:**

**XIII Международная научная конференция  
«Проблемы сольватации и комплексообразования в  
растворах»**

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

**Международный симпозиум «Умные материалы»**

**1 – 6 июля 2018 г.**

**г. Суздаль, Россия**

**Кластер конференций 2018 и Летняя школа-конференция молодых ученых «Моделирование умных материалов» проводятся при участии и поддержке:**



ФАНО России  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

**Федеральное агентство научных организаций**



**Российский фонд фундаментальных исследований**

*Кластер конференций 2018 и Летняя школа-конференция молодых ученых «Моделирование умных материалов» проводятся при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований  
Проекты: № 18-03-20035,  
№ 18-33-10017 мол\_г*



**ИХР**

**Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН**



**Российская академия наук**



**Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова**



**Ивановский государственный химико-  
технологический университет**



**ЗАО «ШАГ»**



**Компания Техноинфо Лтд.**



**ООО "СокТрейд Ко"**



**ООО "Фотокор"**



**ОАО «ИВХИМПРОМ»**

**INTERTECH Corporation**

**INTERTECH Corporation**

**Информационная поддержка**

Научно-практический журнал «Жидкие кристаллы и их практическое использование»  
Журнал «Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология»

## **КЛАСТЕР КОНФЕРЕНЦИЙ 2018**

### **Организационный комитет**

**Председатель:** акад. РАН Лунин В.В. (МГУ, Москва)

**Сопредседатели:** д.х.н. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Бутман М.Ф. (ИГХТУ, Иваново)

**Ученые секретари:** к.х.н. Алексеева О.В., ИХР РАН, Иваново  
к.х.н. Волкова Т.В., ИХР РАН, Иваново

проф. Агафонов А.В. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Антипа Е.В. (ИХР РАН, Иваново)  
чл.-корр. РАН Антипин И.С. (ИОФХ РАН, Казань)  
проф. Асланов Л.А. (МГУ, Москва)  
проф. Бештер-Рогач М. (Университет Любляны, Словения)  
к.х.н. Будков Ю.А. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Бурилов А.Р. (ИОФХ КНЦ РАН, Казань)  
акад. РАН Бузник В.М. (ВИАМ, Москва)  
проф. Бухнер Р. (Университет Регенсбурга, Германия)  
проф. Вацадзе С.З. (МГУ, Москва)  
проф. Викторов А.И. (СПбГУ, С.-Петербург)  
проф. Галяметдинов Ю.Г. (КГТУ, Казань)  
к.х.н. Виноградов В.В. (ИТМО, С.-Петербург)  
чл.-корр. РАН Гусаров В.В. (ФТИ РАН, С.-Петербург)  
проф. Душкин А.В. (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)  
проф. Захаров А.Г. (ИХР РАН, Иваново)  
чл.-корр. РАН Иванов В.К. (ИОНХ РАН, Москва)  
проф. Идрисси А. (Университет Лилля, Франция)  
проф. Калинин А. (Институт горного дела и телекоммуникаций Атлантики, Франция)  
проф. Каманина Н.В. (ГОИ им.С.И.Вавилова, С.-Петербург)  
проф. Козик В.В. (ТГУ, Томск)  
чл.-корр. РАН Койфман О.И. (ИГХТУ, Иваново)  
проф. Колкер А.М. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Корнышев А. (Имперский колледж, Великобритания)  
проф. Ломова Т.Н. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Лу Т. (Тяньцзиньский Технологический Университет, Китай)  
проф. Мамардашвили Н.Ж. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Мартянов О.Н. (ИК СО РАН, Новосибирск)  
чл.-корр. РАН Мелихов И. В. (МГУ, Москва)  
проф. Носков С. (Университет Калгари, Канада)  
проф. Перлович Г.Л. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Родникова М.Н. (ИОНХ РАН, Москва)  
д.х.н. Румянцев Е.В. (ИГХТУ, Иваново)  
проф. Сафонова Л.П., (ИХР РАН, Иваново)  
чл.-корр. РАН Смирнова Н.А. (СПбГУ, С.-Петербург)  
проф. Сырбу С.А. (ИХР РАН, Иваново)  
д.х.н. Терехова И.В. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Усольцева Н.В. (ИвГУ, Иваново)  
проф. Федотова М.В. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Халиков С.С. (ИНЭОС РАН, Москва)  
акад. РАН Цивадзе А.Ю. (ИФХ РАН, Москва)  
проф. Шарнин В.А. (ИГХТУ, Иваново)  
проф. Щерблыкин И. (Университет г. Лунд, Швеция)

**ХIII Международная научная конференция  
«Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах»**

**Программный комитет**

**Председатель:** д.х.н. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Асланов Л.А. (МГУ, Москва)  
проф. Галяметдинов Ю.Г. (КГТУ, Казань)  
проф. Дуров В.А. (МГУ, Москва)  
проф. Захаров А.Г. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Колкер А.М. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Ломова Т.Н. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Сафонова Л.П. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Федотова М.В. (ИХР РАН, Иваново)  
акад. РАН Цивадзе А.Ю. (ИФХ РАН, Москва)  
проф. Шарнин В.А. (ИГХТУ, Иваново)

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

**Программный комитет**

**Председатель:** чл.-корр. РАН Мелихов И. В. (МГУ, Москва)  
проф. Агафонов А.В. (ИХР РАН, Иваново)  
чл.-корр. РАН Гусаров В.В. (ФТИ РАН, С-Петербург)  
проф. Душкин А.В. (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)  
чл.-корр. РАН Иванов В.К. (ИОНХ РАН, Москва)  
проф. Мурашкевич А.Н. (БГТУ, Минск)  
проф. Перлович Г.Л. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Усольцева Н. В. (ИвГУ, Иваново)  
проф. Халиков С.С. (ИНЭОС РАН, Москва)  
проф. Шилова О.А. (ИХС РАН, С.-Петербург)

**Международный симпозиум «Умные материалы»**

**Программный комитет**

**Председатель:** проф. Мамардашвили Н.Ж. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Антина Е.В. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Бурилов А.Р. (ИОФХ КНЦ РАН, Казань)  
к.х.н. Виноградов В.В. (ИТМО, С.-Петербург)  
проф. Калинин А. (Институт горного дела и телекоммуникаций Антлантики, Франция)  
проф. Ломова Т.Н. (ИХР РАН, Иваново)  
проф. Сырбу С.А. (ИХР РАН, Иваново)  
д.х.н. Терехова И.В. (ИХР РАН, Иваново)

**ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ**

Голубев В.А. (ИХР РАН, Иваново)  
Дмитриева О.А. (ИХР РАН, Иваново)  
Ефремова Л.С. (ИХР РАН, Иваново)  
Иванов К.В. (ИХР РАН, Иваново)  
Каликин Н.Н. (ИХР РАН, Иваново)  
Кручинин С.Е. (ИХР РАН, Иваново)  
Куликова Л.Б. (ИХР РАН, Иваново)  
Куликова О.М. (ИХР РАН, Иваново)

Рябова В.В. (ИХР РАН, Иваново)  
Носков А.В. (ИХР РАН, Иваново)  
Потемкина О.И. (ИХР РАН, Иваново)  
Пуховский Ю.П. (ИХР РАН, Иваново)  
Родионова А.Н. (ИХР РАН, Иваново)  
Трусова Т.А. (ИХР РАН, Иваново)  
Юров М.Ю. (ИХР РАН, Иваново)

## **ТЕМАТИКА КЛАСТЕРА КОНФЕРЕНЦИЙ 2018**

### **XIII МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ»**

#### **Секции**

#### **Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных систем в растворах и на границе раздела фаз**

- Проблемы сольватации и динамики молекул в растворах неэлектролитов и электролитов
- Фазовые равновесия, критические явления
- Термодинамические и молекулярные модели растворов
- Экспериментальное исследование и расчет энергетических и структурных характеристик ион-молекулярных и молекулярных комплексов
- Влияние растворителя на реакционную способность соединений
- Ионные жидкости

#### **Растворы в нанопорах и других структурах с ограниченной геометрией**

- Гелевые электролиты
- Растворы электролитов в нанопорах
- Структура и динамика растворов в условиях ограниченной геометрии

#### **Растворы при внешних воздействиях**

- Проблемы сольватации в сверхкритических флюидах
- PVTx – свойства жидких систем
- Электролиты в высокотемпературных электрохимических устройствах, электрохимические метаматериалы

#### **Комплексообразование и самосборка как основа создания функциональных материалов**

- Методы синтеза координационных соединений, механизмы и интермедиаты реакций комплексообразования
- Реакции лигандов во внутренней сфере комплексов металлов, строение и свойства координационных соединений
- Самосборка как способ формирования функциональных наноматериалов с упорядоченной надмолекулярной структурой

#### **Кооперативная динамика в растворах и проблемы самоорганизации**

- Современные подходы и методы исследования многокомпонентных молекулярных, ион-молекулярных и супрамолекулярных систем
- Структурная самоорганизация в растворе и на границе раздела фаз

## **X МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ**

### **«КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ»**

#### **Секции**

##### **Фундаментальные основы создания кристаллических материалов**

- Модели процессов зарождения, роста, растворения и топохимического превращения кристаллов
- Законы изменения состояния вещества при кристаллизации при переменных внешних воздействиях
- Подходы к описанию микрокинетической модели кристаллизации

##### **Функциональные и конструкционные материалы нового поколения**

- Методы синтеза окристаллизованных наноматериалов (коллоидные методы, направленный органический синтез, металлоорганические структуры)
- Управление свойствами материалов в процессах кристаллизации: металлы, нанометаллы и сплавы, наносплавы
- Материалы для электроники, оптики и фотоники. Управление кристаллизацией при создании особо чистых веществ, порошкообразных и керамических материалов
- Жидкие кристаллы и полимеры (тонкие пленки, многокомпонентные полимерные композиты, гибридные материалы с углеродными наполнителями)

##### **Многокомпонентные молекулярные кристаллы: сокристаллы, полиморфизм и создание новых материалов для медицины**

- Методология создания твердых препаратов и материалов медицинского назначения
- Проблемы растворимости плохо растворимых лекарственных соединений
- Дизайн растворимых и пролонгированных форм лекарственных соединений на основе многокомпонентных молекулярных кристаллов и супрамолекулярных систем. Создание биодоступных лекарственных соединений нового поколения
- Полиморфизм индивидуальных и многокомпонентных молекулярных кристаллов
- Системы доставки биологически активных веществ к растительным и животным мишеням
- Термодинамические аспекты образования индивидуальных и многокомпонентных молекулярных кристаллов: процессы зародышеобразования, роста и сублимации
- Проблемы биокристаллизации и биоподобных материалов

## **МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ «УМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ»**

#### **Секции**

- «Умные» полимеры и полимерные щетки
- Электроактивные и магнитоактивные материалы
- Макроциклические функциональные материалы
- Молекулярные сенсоры

## **ЛЕТНЯЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**

### **«МОДЕЛИРОВАНИЕ УМНЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

- “Умные” полимеры, полимерные щетки
- Электрохимические материалы (ионные жидкости, расплавы солей, электроактивные олимеры и т.д.)
- ПАВы и мицеллярные агрегаты
- Пористые среды (глины, цементы, цеолиты и кремниевые материалы)
- Флюиды в условиях ограниченной геометрии

**Федеральное агентство научных организаций  
Российский фонд фундаментальных исследований  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН  
Российская академия наук  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Ивановский государственный химико-технологический университет**

**Летняя школа-конференция молодых ученых  
«Моделирование умных материалов»**

**3 – 6 июля 2018 г.**

**г. Суздаль, Россия**



## **ЛЕТНЯЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «МОДЕЛИРОВАНИЕ УМНЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

### **Организационный комитет:**

#### **Председатель:**

чл.-корр. РАН **Койфман О.И.** (ИГХТУ, Иваново)

#### **Заместитель председателя и ученый секретарь школы:**

к.х.н. **Будков Ю.А.** (МИЭМ НИУ ВШЭ, Москва и ИХР РАН, Иваново)

проф. Бриллиантов Н.В. (университет Лестера, Великобритания)

проф. Викторов А.И. (СПбГУ, Санкт-Петербург)

д.х.н. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Корнышев А.А. (Лондон, Имперский колледж, Великобритания)

### **Программный комитет**

#### **Председатель:**

чл.-корр. РАН **Койфман О.И.** (ИГХТУ, Иваново)

#### **Заместитель председателя программного комитета:**

к.х.н. **Будков Ю.А.** (МИЭМ НИУ ВШЭ, Москва и ИХР РАН, Иваново)

проф. Бриллиантов Н.В. (университет Лестера, Великобритания)

проф. Викторов А.И. (СПбГУ, Санкт-Петербург)

д.х.н. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Корнышев А.А. (Лондон, Имперский колледж, Великобритания)

## PHASE TRANSITION AND CRITICAL PHENOMENA IN NANO- AND PORE-FLUIDS

Abdulagatov I.M.<sup>1</sup>, Polikhronidi N.G.<sup>2</sup>, Batyrova R.G.<sup>2</sup><sup>1</sup>Dagestan State University, Makhachkala, Dagestan, Russian Federation<sup>2</sup>Institute of Physics of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences,  
Makhachkala, Dagestan, Russian Federation  
ilmutdina@gmail.com

When fluids are in restricted space (narrow pores, for example) or nanoparticles are suspended in the fluid, their phase and critical behavior (thermodynamic properties) can be dramatically different from that of the bulk fluid. Confined fluids (pore fluids) and nanofluids are commonly encountered in biology, geology, and in many other industrial applications. Knowledge of the phase and critical behavior, thermodynamic and transport properties of fluids in confinement are important from both the fundamental and the technological point views.

Phase transition and critical phenomena in pure 2-propanol and nanofluid (2-propanol+TiO<sub>2</sub>) were studied in the present work. Thermal (vapor-pressure, one-phase  $PVTx$ , and thermal- pressure coefficient  $\gamma_V$ ), caloric (heat capacity  $C_V$ ) properties, and the critical temperature ( $T_c = 428.99$  K) of pure 2-propanol and 2-propanol based nanofluids (2-propanol+TiO<sub>2</sub>) with a concentration of nanoparticles TiO<sub>2</sub> (with 15 nm size) of 0.132 wt % have been measured near the critical point of pure base fluid (2-propanol). The measurements of these properties were made as a function of temperature in the range from (314 to 553) K along the selected near-critical effective isochore of 282.68 kg·m<sup>-3</sup>. We have experimentally observed that the measured heat capacity ( $C_V$ ) of the 2-propanol+TiO<sub>2</sub> nanofluid sample is increasing with temperature passes through a maximum around 428.99 K, then decreases gradually and smoothly approaching to pure 2-propanol behavior at higher temperatures. The results were interpreted in term of finite-size scaling theory [1]. The measured values of  $C_V$  were used to study of the universal finite-size scaling function,  $g_{C_V}^{\text{exp}}(tL_n^{1/\nu}) = C_V^{\text{exp}} L_n^{-\alpha/\nu}$ , where  $x = tL_n^{1/\nu}$  is the finite-size scaling variable. The pseudocritical temperatures of the nanofluid as a function of system size (average distance between the nanoparticles or pore size,  $L_n$ )  $T_C(L_n) = T_C(\infty)(1 + x_{0m}L_n^{-1/\nu})$ , where  $x_{0m} = -33.92$ , was studied. We experimentally observed that discontinuities  $C_V(T) \propto t^{-\alpha}$  that appear in the thermodynamic limits ( $L_n \rightarrow \infty$ ,  $\xi \propto t^{-\nu}$  for pure 2-propanol) is smoothed for finite volume ( $L_n \ll \xi$ ). The crossover from bulk singular behavior ( $L_n \rightarrow \infty$ ) of  $C_V$  to finite-size behavior ( $L_n \ll \xi$ ) was experimentally observed. Also the effect of nanofluid instability on the critical behavior of the base fluids was studied. We experimentally found that at temperatures above 500 K thermal destabilization of the nanofluid completely changes the temperature behavior of heat capacity, i.e.,  $C_V$  sharply increases with temperature increasing instead of smoothly approaching to pure 2-propanol  $C_V$  behavior as predicted by finite-size scaling theory.

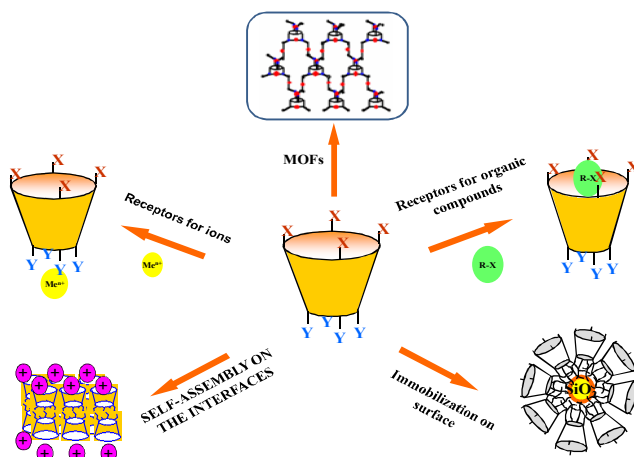
This work was supported by Russian Foundation of Basic Research (RFBR) grants №16-08-00536 and №18-08-00500

1. M.E. Fisher, M.N. Barber, *Phys. Rev. Lett.*, 1972, 28, 1516-1519.

**THIACALIX[4]ARENES DERIVATIVES:  
A SCAFFOLD FOR SUPRAMOLECULAR SYSTEMS DESIGN**

Antipin I.S.<sup>1,2</sup>, Solovieva S.E.<sup>1,2</sup>, Konovalov A.I.<sup>2</sup><sup>1</sup> Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation<sup>2</sup> A.E. Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan, Russian Federation  
(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: nanoparticles, metal-coordinated networks, Langmuir-Blodgett nanolayers, molecular magnets etc.

*Acknowledgments.* The authors gratefully acknowledge of the RSF (14-13-01151) and RFBR grants (16-03-00920 and 17-03-00389) for the financial support.

1. A.Ovsyannikov, S.Ferlay, S.E.Solovieva, I.S.Antipin, A.I.Konovalov, N.Kyritsakas, M.W. Hosseini. *Dalton Trans.*, 2013, 42, 9946-9953.
2. A.Ovsyannikov, S.Ferlay, S.E.Solovieva, I.S.Antipin, A.I.Konovalov, N.Kyritsakas, M.W.Hosseini. *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 6776-6778.
3. V.Burilov, A.Valiyakhmetova, D.Mironova, R.Safiullin, M.Kadirov, K.Ivshin, O.Kataeva, S.Solovieva, I.Antipin. *RSC Adv*, 2016, 6, 44873-44877.
4. V.A.Burilov, D.A.Mironova, R.R.Ibragimova, S.E.Solovieva, I.S.Antipin, B.König. *RSC Adv.*, 2015, 5, 101177-101185.
5. S.E.Solovieva, R.A.Safiullin, E.N.Kochetkov, N.B.Melnikova, M.K.Kadirov, E.V.Popova, I.S.Antipin, A.I. Konovalov. *Langmuir*, 2014, 30, 15153-15161.
6. Ovsyannikov A.S., Noamane M.H., Abidi R., Ferlay S., Solovieva S.E., Antipin I.S., Konovalov A.I., Kyritsakas N., Hosseini M.W. *Cryst.Eng.Comm.* 2016, 18, 691-703.
7. A.S.Ovsyannikov, S.Ferlay, S.E.Solovieva, I.S.Antipin, A.I.Konovalov, N.Kyritsakas, M.W.Hosseini. *CrystEngComm*, 2018, 20, 1130-1140.
8. V.Burilov, A.Valiyakhmetova, D.Mironova, E.Sultanova, V.Evtugyn, Yu.Osin, S.Katsyuba, T.Burganov, S. Solovieva, I.Antipin. *New J. Chem.*, 2018, 42, 2942-2951.

## IONIC LIQUIDS: SIMPLE OR COMPLEX ELECTROLYTES?

Bešter-Rogač M.

*Faculty of Chemistry and Chemical technology, University of Ljubljana, Ljubljana, Slovenia  
marija.bester@fkkt.uni-lj.si*

Over recent decades ionic liquids (ILs) attracted the attention of many researchers as suitable systems for a wide range of applications. Favorable physical and chemical properties of ILs, such as high thermal and electrochemical stability, large liquidus range, non-flammability, biodegradability and recyclability, make them interesting to so-called green solvents with little waste, risk and hazard problems [1]. It has been found [2] that ILs are more complex than molecular solvents and thus their bulk and interfacial structures are markedly different. ILs show rich structural diversity both in the nature of ions that can be employed as well as in the organization of these ions in the liquid phase. By increasing the alkyl cationic side-chain length even the transition from the known spatially heterogeneous structure to a liquid crystal-like phase was observed [3]. However, the growing number of reviews dealing with the physico-chemical properties of ILs in their pure state has been extended to investigations of their mixtures with molecular co-solvents. It turned out, that ILs in solutions can serve as excellent model (electrolyte) systems, because they exist in diverse structure and the hydrophobic part of the cation can be vary almost optional. Investigations of ion association of ILs in diverse organic solvents reveal namely that their ion pairing is entropy driven and thus associated with cation desolvation, in line with the only moderate strength of cation-solvent interactions [4,5]. The association of

imidazolium based ILs as model 1,1-electrolytes in water solutions is weak but evidently dependent on the molecular structure (alkyl chain length), which also strongly affects the mobility of imidazolium cations [6]. According to experimental and computational results, hydrophobic hydration of the side chain on the imidazolium ring is most responsible for structure making/breaking properties of investigated imidazolium salts [7].

Ionic liquids with long alkyl chains behave similar to conventional surfactants forming aggregates in water [8], but due to the possible variations in the chain length and counter-ions they are extremely appropriate for studying self-assembly processes in solutions.

Thus, ILs exhibit properties from simple salts to liquid crystal-like structures and there are still many unexplored opportunities for manipulating their structure to control their functions and applications.

1. T. L. Greaves, C. J. Drummond. *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 11379–11448.
2. R-Hayes, G. G. Warr, R. Atkin. *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 6357–6426.
3. Y. Ji, R. Shi, Y. Wang, G. Saielli. *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 1104–1109.
4. M. Bešter-Rogač, A. Stoppa, R. Buchner. *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 1426–1435.
5. M. Bešter-Rogač, J. Hunger, A. Stoppa, R. Buchner. *J. Chem. Eng. Data* 2010, **55**, 1799–1803.
6. M. Bešter-Rogač, M.V. Fedotova, S.E. Kruchinin, M. Klähn. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 28594–28605.
7. R. Tomaš, A. Tot, J. Kuhar, M. Bešter-Rogač. *J. Mol. Liq.*, 2018, **254**, 267–271.
8. B. Šarac, Ž. Medoš, A. Cognigni, K. Bica, L.-J. Chen, M. Bešter-Rogač. *Colloid Surf. A*, 2017, **532**, 609–617

## CONFORMATIONAL BEHAVIOR OF FREE, LOADED AND FIELD-AFFECTED POLYELECTROLYTE CHAINS

Nikolai V. Brilliantov

*Department of Mathematics, University of Leicester, Leicester LE1 7RH, United Kingdom*

Conformation behaviour of a single polyelectrolyte chain in different conditions is studied theoretically and numerically. We start from salt-free dilute polyelectrolyte solutions and analyse the dependence of the gyration radius of a chain on the strength of electrostatic interactions, counterion charge and properties of the solvent. Next, a setup based on a polyelectrolyte chain, grafted on a charged plane, under an action of external mechanical force is studied; the force acts at the free chain end. We investigate the conformation behaviour of the chain in response to the surface charge of the plane, the magnitude of the external force and properties of the solvent, including concentration of salt ions.

Two different setups are analysed – a constant external force and the force, arising in a deformable target body, linked to the polyelectrolyte chain. In the latter case the magnitude of the force is determined by the conformation of the chain and by the elastic properties of the target body. Our theoretical findings are in a good agreement with the results of Molecular Dynamics simulations. Possible applications of the setup to polyelectrolyte-based nano-actuators, operated by the external electric field is discussed.

## COOPERATIVE DYNAMICS OF IONIC LIQUIDS AND THEIR MIXTURES WITH POLAR SOLVENTS

Richard Buchner

*Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Regensburg, 93040 Regensburg, Germany  
richard.buchner@chemie.uni-regensburg.de*

Because of many interesting physico-chemical properties and the large number of potential applications room temperature ionic liquids (RTILs), i.e. room-temperature molten salts, are in the focus of research for two decades now.<sup>1</sup> Among those protic ionic liquids (PILs) are an emerging sub-class with unique properties due to the presence of proton-donor and acceptor sites on the cations and anions. Thus, in addition to the Coulomb and van-der-Waals interactions dominating the properties of aprotic ionic liquids, strong hydrogen bonds can be formed among the ions but also with suitable solutes.<sup>2</sup>

In this contribution we discuss the use of dielectric spectroscopy in the investigation of ionic liquids and their mixtures with polar solvents.<sup>3</sup> After a brief introduction highlighting the peculiarities and pitfalls when

determining the dielectric properties of such systems and a short description of the instrumentation used, the presentation will work out the features distinguishing the cooperative dynamics of pure aprotic and protic ionic liquids.

The second focus of the talk will be on mixtures of both protic and aprotic ionic liquids with polar solvents. These investigations showed that aprotic ionic liquids keep their molten-salt like behavior down to IL mole fractions of ~0.4 before gradually turning into “conventional” electrolyte solutions. The behavior of protic ILs is more complicated. We show that in these mixtures the PIL forms a continuous H-bond system with protic solvents whereas with aprotic solvents it depends on the protophilicity of the solvent. Either fingerprints of heteroassociation via hydrogen-bonding are found or segregation into PIL-rich and solvent-rich domains occurs, eventually leading to phase separation.<sup>4,5</sup>

1. R. Hayes, G. G. Warr, and R. Atkin, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6357.
2. T. L. Greaves, and C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11379.
3. T. Sonleitner, D. A. Turton, S. Waselikowski, J. Hunger, A. Stoppa, M. Walther, K. Wynne, R. Buchner, J. Mol. Liq. **2014**, *192*, 19.
4. T. Sonleitner, V. Nikitina, A. Nazet, and R. Buchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18445.
5. A. Nazet, L. Weiß, R. Buchner, *J. Mol. Liq.* **2017**, *228*, 81.

## MECHANICAL EFFECTS OF FLUIDS ADSORPTION IN NANOPOROUS MATERIALS

Gennady Y. Gor

*Department of Chemical and Materials Engineering, New Jersey Institute of Technology*

*University Heights, Newark, NJ 07102, USA*

*e-mail: gor@njit.edu web: <http://porousmaterials.net>*

Nanoporous materials have high surface area and, therefore, they have multiple technological applications involving gas or liquid adsorption. When a fluid is adsorbed in the pores of the nanometer scale, many properties of the fluid deviate from the properties of the same fluid in bulk. Additionally, the adsorbed fluid affects the solid. In the current presentation I will discuss two effects caused by the mechanical stresses emerging as a result of fluid adsorption: the strains of the nanoporous solids, “adsorption-induced deformation” [1], and the change of the elastic properties of the fluid itself [2].

Adsorption-induced deformation has been known for many decades [3], but in recent years the development of new materials, as well as advances experimental and modeling techniques revitalized interest to this phenomenon. It also attracted attention in the context of actuation driven by adsorption [4]. Typical strains induced by fluid adsorption in nanoporous solids are seemingly small, being only of the order of 0.1%. However, these strains correspond to the colossal stresses of the order of 10-100 MPa. Therefore the primary theoretical question in the study of adsorption-induced deformation is how to predict the stresses in the pores. I will outline the two alternative approaches for the stress calculation. The first one, the “solvation pressure” approach, attributes the stress resulting from the fluid adsorption to a normal pressure of a confined fluid on the pore wall [5]. The routes to calculate the solvation pressure will be discussed, and the results will be illustrated with comparison to experimental data. Some experiments, however, cannot be explained within the “solvation pressure” approach even qualitatively and require an alternative “surface stress” approach, which attributes the stress to the tangential forces at the solid-fluid interface [6].

Additionally, I will show how the stresses that cause the deformation of the solid affect the properties of the fluid itself. Recent ultrasonic experiments have revealed that the elastic modulus of liquid argon adsorbed in the pores of Vycor glass deviates from the modulus of the bulk liquid argon at the same pressure and temperature [7]. Elastic modulus of the fluid can be calculated from the molecular simulation in the grand canonical ensemble, since the fluctuation of number of molecules in the pore is directly related to the isothermal compressibility of the fluid. The calculations carried out that way agree well with the experimental data and suggest that the modulus is a linear function of the “solvation” pressure in the pores [8].

1. G. Y. Gor, P. Huber, N. Bernstein, *Appl. Phys. Rev.*, 2017, 4(1), 011303.
2. G. Y. Gor, *Langmuir*, 2014, 30(45), 13564.
3. F. T. Meehan, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1927, 115(770) 199.
4. Q. Zhao, et al., *Nat. Commun.*, 2014, 5, 4293.
5. G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Langmuir*, 2010, 26(16), 13021.
6. G. Y. Gor, N. Bernstein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(14), 9788.
7. K. Schappert, R. Pelster, *Europhys. Lett.*, 2014, 105(5), 56001.
8. C. D. Dobrzanski, M. A. Maximov, G. Y. Gor, *J. Chem. Phys.* 2018, 148(5), 054503.

**ATOMISTIC COMPUTATIONAL MODELING OF CONFINED AQUEOUS FLUIDS  
IN NATURAL AND SYNTHETIC NANOSTRUCTURED MATERIALS RELEVANT TO ENERGY,  
ENVIRONMENTAL, AND GEOCHEMICAL APPLICATIONS**

Kalinichev A.G.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 – IMT Atlantique, Université de Nantes, CNRS/IN2P3), Nantes, France

<sup>2</sup>International Laboratory for Supercomputer Atomistic Modelling and Multi-Scale Analysis, National Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia  
kalinich@subatech.in2p3.fr

Molecular-scale knowledge of the thermodynamic, structural, and transport properties of aqueous solutions at interfaces and in nanopores of clays, cement, and other similar natural or synthetic nanostructured materials is crucial for quantitative understanding and prediction of many important natural and industrial processes, including mineral weathering, geological carbon sequestration, water desalination, geological nuclear waste disposal, shale oil and gas exploration, etc. Recent advances in computational molecular modeling techniques help to provide invaluable atomistic view on such materials and processes [1], thus significantly complementing the experimental investigations and leading to a greatly improved understanding of the specific effects of the substrate structure and composition on the structure, dynamics and reactivity of the interfacial and nano-confined aqueous solutions. However, in most such simulations, mineral substrate particles are usually represented by infinite layers in periodic boundary conditions, i.e., they are not assumed to have any edges and only the fluid-solid interactions with a single surface is studied. But even with this simplification, atomic-scale simulations of such systems are often quite challenging, because of the great diversity of their atomic composition the significant degree of their structural and compositional disorder.

This talk will provide an overview of recently introduced modifications [2] to the original ClayFF force field [3], which now allows to realistically model the hydrated edges of finite size mineral nano-particles in large-scale classical molecular dynamics (MD) simulations. The structure of aqueous solutions and ion adsorption at the basal and edge surfaces of several clay-related and cement-related phases are investigated in detail for a number of monovalent and divalent cations [4,5]. Specific surface adsorption sites are initially identified in unconstrained MD simulations, and then probed individually by the calculations of potentials of mean force [6], which provide accurate site-specific quantitative information on the free energies of adsorption and the thermodynamics of interfacial cation exchange.

1. A.G.Kalinichev, X.Liu, R.T.Cygan. *Clays and Clay Minerals*, 2016, **64**, 335-336.
2. M.Pouvreau, J.A.Greathouse, R.T.Cygan, A.G.Kalinichev, *J. Phys. Chem. C.*, 2017, **121**, 14757-14771.
3. R.T.Cygan, J.-J.Liang, A.G.Kalinichev, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 1255-1266.
4. A.G.Kalinichev, N.Loganathan, B.F. gouana-Wakou, Z.Chen, *Procedia Earth and Planetary Science*, 2017, **17**, 566-569.
5. I.Androniuk, C.Landesman, P.Henocq, A.G.Kalinichev, *Physics and Chemistry of the Earth A/B/C*, 2017, **99**, 194-203.
6. N.Loganathan, A.G.Kalinichev, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 7829-7836.

**NEW HORIZONS IN IONICS: ELECTROCHEMICAL ‘METAMATERIALS’**

Alexei A. Kornyshev

*Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Imperial College London  
University of Science, Technology, and Medicine, SW7 2AZ London, United Kingdom*

Term *metamaterials* stands for materials with unusual properties and functionalities. These, mainly photonic metamaterials, were enabled by progress in nanotechnology. Highly demanded now is their tuneability, ideally in real time. Physical chemistry responded to it with the idea of chemically tuneable self-assembly of nanostructures, however, without real-time control, but electrochemistry could be the game changer here. At electrochemical interfaces one can create electric fields, controlled by potentiostat that may not only affect the structural changes in real time, but could literally turn them on and off.

Typical examples of such systems are:

(1) self-assembling **electro-tuneable/switchable nanoplasmonic devices** such as

- mirror-windows
- reflectors with tuneable spectra
- optical cavities

- nano-columnar displays
- (2) **variable-focus electrowetting-based lenses and mirrors**
  - (3) **supercapacitors** for energy storage and backup
  - (4) polymer-electrolyte-based **electroactuators** for converting voltage in mechanical motion for robotics
  - (5) **reverse actuators** for generating AC current from mechanical motion, e.g. walking
  - (6) **voltage-controlled lubricity** for tuning or turning friction on and off

What unites all these topics from the physical point of view is the key role of ionic structures controlled by applied potential at the nanoscale. Noteworthy new scenarios for *electrochemical metamaterials* were almost always navigated by theory, some realised, some in the stage of development. Altogether, these emerging directions open new horizons in *ionics*, interesting from both fundamental and applied points of view.

Electric-field control at the nanoscale is based on ionic screening. Although for this we can use ordinary electrolytes, for many reasons it is interesting and appropriate to employ *room-temperature ionic liquids* and their mixtures with solvents.

In my talk I will show few selected examples of electrochemical metamaterials, with a primary focus on *photonic* ones, as well as smart structures for robotics and current generating shoes.

With intention to overview in the allocated time just a small part of this emerging research area, my talk will be majorly based on a series of joint works of Imperial College theoretical chemical physics team (**Dr. D. Sikdar, Z. Goodwin, C. Zagar, A. Bucher, H. Weir**, et al) with experimentalists (**Prof. J. Edel and Prof. A. Kucernak, Dr. L. Velleman, Y. Ma, Dr. A. McIntosh**, et al) as well as with our partners at the University of Tel Aviv (**Prof. M. Urbakh**) and University of Iowa (**Prof. M. Flatte**), Rice University (**Prof. A. Kolomeisky**), Duesseldorf University (**Prof. H. Loewen and Prof. M. Eikerling**), and few other groups, to be highlighted and acknowledged in the talk.

#### HIGHLY SENSITIVE MAGNETOACTIVE ELASTOMERS: FROM SYNTHESIS TO PHYSICAL PROPERTIES AND APPLICATIONS

Stepanov G.V.<sup>1,2</sup>, Nadzharyan T.A.<sup>1</sup>, Makarova L.A.<sup>1</sup>, Alekhina Yu.A.<sup>1</sup>, Perov N.S.<sup>1</sup>,  
Kazimirova E.G.<sup>1</sup>, Kramarenko E.Yu.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*State Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, Russia*  
*kram@polly.phys.msu.ru*

Magnetoactive elastomers (MAEs) comprise soft polymeric matrices filled with magnetic nano- or microparticles. Interactions between magnetic particles in magnetic fields lead to a reorganization of magnetic filler structure with the formation of chain-like aggregates controlled by elastic and magnetic forces. As a result, these materials can simultaneously demonstrate a number of different magneto-induced physical effects. In addition to the most studied magnetorheological effect, i.e. considerable increase of MAE rheological characteristics in magnetic fields, MAEs are able to significantly change their dimensions and demonstrate a shape memory effect in the presence of rather small magnetic fields (up to 600 mT). Furthermore, quite recently magnetodielectric and magnetoresistive effects have been found in these materials. All these phenomena are very perspective for practical applications of these materials.

The present lecture will give an overview of synthetic approaches to obtain MAEs with a high response to external magnetic fields together with an analysis of the influence of MAEs components (which are magnetic filler and a polymer matrix) specificity on the resulting properties of MAEs depending on magnetic field. Rheological as well as electromagnetic properties of MAEs in magnetic fields will be described in details. Furthermore, we will demonstrate high prospects of using this smart material in two novel applications, namely, (i) as an element of a magnetic fixator for treatment of complicated retinal detachments [1] and (ii) for development of hydrophobic and superhydrophobic coatings with tunable structure and wettability which can be controlled by external magnetic fields [2].

*Financial support of the Russian Science Foundation (project № 16-15-00208) is gratefully acknowledged.*

1. L.A. Makarova, T.A. Nadzharyan, Yu.A. Alekhina, G.V. Stepanov, E.G. Kazimirova, N.S. Perov, E.Yu. Kramarenko. *Smart Mater. Struct.* 2017, **26**, 095054.
2. V.V. Sorokin, B.O. Sokolov, G.V. Stepanov, E. Yu. Kramarenko, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, **459**, 268.

## IMPROVING THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SOLID-STATE DRUGS VIA PHARMACEUTICAL COCRYSTALS

Tong-Bu Lu<sup>1</sup>, Jia-Mei Chen<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute for New Energy Materials and Low Carbon Technologies, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China*

<sup>2</sup>*School of Pharmaceutical Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China  
e-mail id: lutongbu@mail.sysu.edu.cn, lutongbu@tjut.edu.cn*

Pharmaceutical cocrystals are defined as crystalline materials composed of an active pharmaceutical ingredient (API) and one or more pharmaceutically acceptable compounds (guests, coformers), usually held together by reliable hydrogen bonding interactions in the same crystal lattice. The molecular packing rearrangements of APIs in cocrystals are facilitated by the introduction of guest molecules into the crystal lattice, resulting in the modification of their relevant physicochemical properties. Pharmaceutical cocrystals have drawn great attention from both academia and industry, as pharmaceutical cocrystals provide new opportunities to enhance the physicochemical properties, such as the melting point, hygroscopicity, mechanical properties, permeability, solubility, dissolution rate, and bioavailability of APIs. In addition, the formation of cocrystals may also create the intellectual property and new patents of APIs, and thus extend their life cycle in the pharmaceutical industry. Herein, we will show a few examples that unfavorable physical properties can be improved via the formation of pharmaceutical cocrystals and salts.

1. Huang, Y.; Li, J. M.; Lai, Z. H.; Wu, J.; Lu, T. B.; Chen, J. M. *Eur. J. Pharm.* **2017**, *109*, 581.
2. Deng, J. H.; Lu, T. B.; Sun, C. C.; Chen, J. M. *Eur. J. Pharm.* **2017**, *109*, 255.
3. Lin, R. Z.; Sun, P. J.; Tao, Q.; Yao, J.; Chen, J. M.; Lu, T. B. *Eur. J. Pharm.* **2016**, *85*, 141.
4. Chen, Y.; Li, L.; Yao, J.; Ma, Y. Y.; Chen, J. M.; Lu, T. B. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 2923
5. Dai, X. L.; Li, S.; Chen, J. M.; Lu, T. B. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4430.
6. Song, J. X.; Chen, J. M.; Lu, T. B. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 4869.
7. Li, A. Y.; Xu, L. L.; Chen, J. M.; Lu, T. B. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 3785.
8. Yan, Y.; Chen, J. M.; Lu, T. B. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 612.
9. Chen, J. M.; Li, S.; Lu, T. B. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 6399.
10. Yao, J.; Chen, J. M.; Xu, Y. B.; Lu, T. B. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5019.
11. Song, J. X.; Yan, Y.; Yao, J.; Chen, J. M.; Lu, T. B. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 3069.
12. Yao, J.; Mo, Y. H.; Chen, J. M.; Lu, T. B. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 2599.
13. Li, S.; Chen, J. M.; Lu, T. B. *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 6450.

## KINETICS AND SOLVATION OF BIOMOLECULES IN BIOLOGICAL NANOPORES

Van Anh Ngo, Shudipto Kazi Amin, Sergei Noskov

*Center for Molecular Modeling, Department of Biological Sciences, University of Calgary, Calgary, AB, Canada, T2N 1N4, Canada  
snoskov@ucalgary.ca*

The electrophoretic transport of single-stranded DNA, proteins or metabolites through biological nanopores such as alpha-hemolysin ( $\alpha$ HL) or Voltage-Dependent Anion Channels (VDAC) is a promising and cost-effective technology with the potential to revolutionize genomics and sensory applications. Here, we apply a combination of theoretical and experimental methods in the attempt to elucidate several selective modifications in the pore which were proposed to be central for the effective discrimination between purines and pyrimidines. Electrophysiological recordings were combined with all-atom Molecular Dynamics simulations (MD) and a recently developed Brownian Dynamics (BROMOC) protocol to investigate residual ion currents and pore-DNA interactions for two homo-polymers e.g. poly(dA)<sub>40</sub> or poly(dC)<sub>40</sub> blocking the pore. The calculated residual currents and contrast in the poly(dA)<sub>40</sub>/poly(dC)<sub>40</sub> blocked pore are in qualitative agreement with the experimental recordings (1, 2). Next, we will review applications of cutting-edge MD simulations to understanding of conformational switching (gating) common to many biological pores and molecular mechanisms underlying voltage-induced gating. Hypothetically, nanopore transitions from open to closed states involve large conformational rearrangements that both alter ion selectivity and hinder the passage of the metabolites. We performed all-atom Molecular Dynamics simulations at  $\pm 150$  mV with ionization states corresponding to pH = 7 and 4.5 for enhancing the voltage sensitivity. Over 70- $\mu$ s atomistic simulation reveal gating transition between open and closed states. Next, we built the Markov State Model correlating the



structural changes of the beta-barrel and movements of key residues with ionic permeation and ion-occupancy configurations (3-5).

1. S. Markosyan *et al.*, Effect of confinement on DNA, solvent and counterion dynamics in a model biological nanopore. *Nanoscale* **6**, 9006-9016 (2014).
2. P. M. De Biase *et al.*, What controls open-pore and residual currents in the first sensing zone of alpha-hemolysin nanopore? Combined experimental and theoretical study. *Nanoscale* **8**, 11571-11579 (2016).
3. O. Tejjido *et al.*, Acidification asymmetrically affects voltage-dependent anion channel implicating the involvement of salt bridges. *The Journal of biological chemistry* **289**, 23670-23682 (2014).
4. S. Y. Noskov *et al.*, Current state of theoretical and experimental studies of the voltage-dependent anion channel (VDAC). *Biochim Biophys Acta* **1858**, 1778-1790 (2016).
5. S. Y. Noskov, T. K. Rostovtseva, S. M. Bezrukov, ATP transport through VDAC and the VDAC-tubulin complex probed by equilibrium and nonequilibrium MD simulations. *Biochemistry* **52**, 9246-9256 (2013).

## SUPRAMOLECULAR STRUCTURES OF AMPHIPHILIC DYES FOR PHOTOCHEMICAL AND PHOTOPHYSICAL APPLICATIONS

M. Presselt

FSU/IPHT/CEEC/SciCuls GmbH & Co. KG i.G. Jena/Germany

Well organized supra-molecular structures have frequently evolved in nature and essentially determine particular functions. Similarly, the supra-molecular structures of chromophores developed for organic electronics essentially determine the properties of the active layers crafted from them such as photo-absorption, charge separation and transport. Thus, the optimization of morphology and control of the supra-molecular geometry plays an important role to establish new active layers with defined directional photonic characteristics and is generally advantageous to derive morphology-property relations – both regarding the optical and electronic properties.

This contributions reports on self-assembly and assembly *via* the Langmuir-Blodgett (LB) technique[1] of amphiphilic thiazoles to highly ordered structures.[2,3] Thereby, control of the morphology of the resultant active layers can be accessed. The supra-molecular structures in the produced thin-films essentially depend on multitude of parameters that can be perfectly controlled, such as polarity of the chromophore, number, position and polarity of polar head groups, number, position and type of spacers between the chromophore and the polar heads, as well as the properties of the LB subphase. Within this talk the influence of selected molecular parameters on the supra-molecular structure will be presented. The molecular structure is characterized by means of the LB-isotherm in conjunction with molecular modelling, atomic force microscopy and fluorescence anisotropy.

Furthermore, thermodynamic properties of the obtained thin films were investigated by means of LB-hysteresis experiments, annealing-dependent fluorescence anisotropy measurements, and in-situ detection of self-assembly (SA) by means of the surface-sensitive photothermal deflection spectroscopy. The latter experiment is developed further to enable detection of the SA-film's response to induced photodegradation. Thus, the self-healing of the SA-film can be demonstrated in-situ.

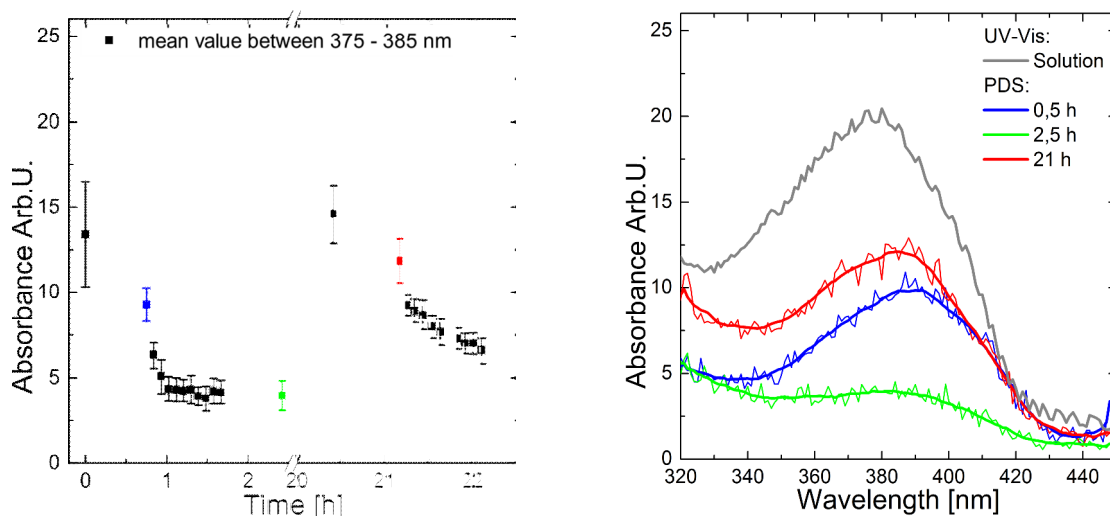


Figure: Left: Photodegradation of a self-assembling film as shown by the decrease of the absorption with time and recovering of the absorption overnight in the dark

Right: Selected absorption spectra of the series shown on the left panel as well as a solution reference absorption spectrum

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (PR 1415/2-1) and the Bundesministerium für Bildung und Forschung (FKZ 03EK3507) for the financial support.

- [1] S. Das, F. Herrmann-Westendorf, F.H. Schacher, E. Täuscher, U. Ritter, B. Dietzek, M. Presselt, ACS Appl Mater Interfaces 8 (2016) 21512.
- [2] S.H. Habenicht, S. Schramm, S. Fischer, T. Sachse, F. Herrmann-Westendorf, A. Bellmann, B. Dietzek, M. Presselt, Wei, R. Beckert, H. Görls, Journal of Materials Chemistry C 4 (2016) 958.
- [3] M.L. Hupfer, M. Kaufmann, F. Herrmann-Westendorf, T. Sachse, L. Roussille, K.-H. Feller, D. Weiß, V. Deckert, R. Beckert, B. Dietzek, M. Presselt, ACS Appl Mater Interfaces 9 (2017) 44181.

## PROBING OF MOLECULAR ORGANIZATION IN POLYMERS AND AGGREGATES BY OPTICAL SPECTROSCOPY AND MICROSCOPY

Scheblykin I. G.

Chemical Physics, Lund University, PO Box 124, 22100, Lund, Sweden  
ivan.scheblykin@chemphys.lu.se

Optical spectroscopy is widely used in biology and material science. An optical microscope proving resolution in space can be combined with methods of light analysis based on steady-state and time-resolved spectroscopy (absorption, luminescence and light scattering). Such instrument which one may call a micro-spectrometer is a very powerful and universal tool for applied and fundamental research on functional materials.[1]

Micro-spectrometer probes local optical and electronic properties with spatial resolution better than 1 micrometre. Moreover, the phenomenon of fluorescence allows for detection and studying of individual fluorophores, luminescent polymer chain, natural light-harvesting antennas – virtually anything with nano-size and strong luminescence.[2]

In this lecture I will tell how luminescence micro-spectroscopy is used to study fluorescent  $\pi$ -conjugated polymers from thin films to individual chains. Such conjugated polymer materials possess many electronic properties inherent to semiconductors and are used in photo-voltaics, electroluminescence and other applications in optoelectronics. In particular I will talk about utilization of excitation and emission light polarization properties in order to obtain information about conformation of individual polymer chains, energy transfer between chains and their organization in thin polymer films.[3,4]

If time allows, examples of our micro-luminescence experiments with other semiconductors – metal halide perovskites (e.g. methylammonium lead tri-iodide) will be given. These materials are prepared by crystallization at room temperature their precursors on a substrate followed by annealing at 100C. Despite of such inexpensive solution processing, these perovskites lead to solar cells with efficiencies up to 20%. From the fundamental point of view these semiconductors possess such interesting phenomena as luminescence photo-brightening, defect curing, ion migration, and other light-induced photochemical processes which can be nicely monitored by luminescence micro-spectroscopy.[1,5,6]

- [1] A. Dobrovolsky, A. Merdasa, E.L. Unger, A. Yartsev, I.G. Scheblykin. *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 34.
- [2] B. Kozankiewicz, M. Orrit. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 1029–43.
- [3] D. Täuber, W. Cai, O. Inganäs, I.G. Scheblykin. *ACS Omega*, 2017, **2**, 32–40.
- [4] R. Camacho, S. Tubasum, J. Southall, R.J. Cogdell, G. Sforazzini, H.L. Anderson, T. Pullerits, I.G. Scheblykin. *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 15080.
- [5] C.S. Ponseca, Y. Tian, V. Sundström, I.G. Scheblykin. *Nanotechnology*, 2016, **27**, 82001.
- [6] A. Merdasa, Y. Tian, R. Camacho, A. Dobrovolsky, E. Debroye, E.L. Unger, J. Hofkens, V. Sundström, I.G. Scheblykin. *ACS Nano.*, 2017, **11**, 5391–5404.

## MOLECULAR THERMODYNAMIC TOOLS FOR ENGINEERING SOFT SMART MATERIALS

Victorov A.I.

St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia  
victorov\_a@yahoo.com

Despite significant progress in theoretical description and modeling, the search of soft smart materials remains primarily empirical, mostly based on intuitive rather than theoretical grounds. The advanced models of soft matter systems have not yet become a standard tool in the arsenal of a chemical engineer, in contrast to the equations of state developed for the uniform bulk phases that are widely used in phase equilibria calculations for

the design of separation and purification processes. In this work we overview some of the recent advances in molecular thermodynamic modeling of soft mesostructured systems and discuss the factors that restrain their wide application.

Illustrative examples are given of model predictions for several types of systems including shape transitions of diblock copolymer aggregates in solution, swelling equilibria in pH responsive mesoscopic gels, spontaneous perforation of an amphiphilic bilayer and specific effects of added salt on surfactant self-assembly in solution. Though rather different in chemical nature and applications, these systems are all characterized by self-assembly into soft mesoscale structures that are sensitive to external conditions and applied stimuli. Molecular thermodynamic aggregation models predict a number of important thermodynamic and structural characteristics (equilibrium size and stability of the aggregates of different morphology, equilibrium swelling and salt uptake, elastic properties, solute partitioning, etc.) in terms of several adjustable parameters and molecular characteristics of components. Consideration of nanoscale morphology gives rise to interesting structure-property relations reflected by relatively simple models. Inherent limitations of the existing molecular thermodynamic models and recent trends in the field are discussed.

We thank the Russian Science Foundation (project # 16-13-10042) for financial support.

### SOFT-CORE APPROACH TO MODELING MORPHOLOGY AND TRANSPORT IN PROTON EXCHANGE POLYELECTROLYTE MEMBRANES

Aleksey Vishnyakov<sup>1,2</sup>, Alexander V Neimark<sup>2</sup>

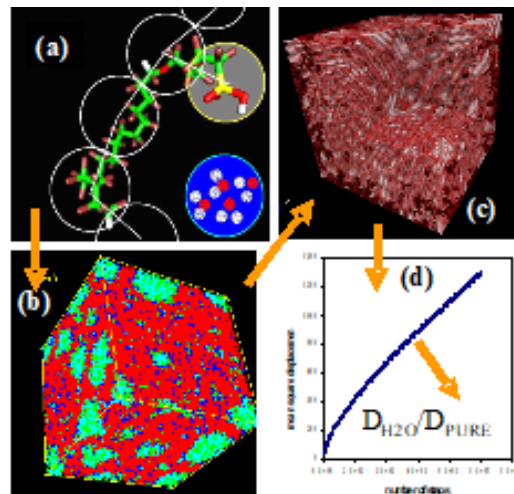
<sup>1</sup>Center for Computational and Data-Intensive Science and Engineering,  
Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Department of Chemical and Biochemical Engineering, Rutgers University, Piscataway NJ, USA  
a.vishnyakov@skoltech.ru

The talk described recent developments in applications of dissipative particle dynamics (DPD) [1] to predictive simulations of nanostructured materials. In DPD, large molecules are dissected into quasiparticles that interact with each other through “soft” repulsive short-range potentials. This approach provides a superb computational efficiency and expands simulation spatial and temporal scales. The price to pay is crudeness of the models that limits their applicability.

Recent efforts to expand the applicability of soft-core models and make it quantitatively predictive include advancing the model-building and parameterization, explicit consideration of electrostatic interactions and consideration of reactivity. The presentation reviews these efforts by several prominent research groups and then describes the application of DPD morphology and transport in two well-known proton exchange polyelectrolyte membranes: sulfonated polystyrene (the hydrophilic subphase of sPS-based block copolymer membranes for fuel cells) and Nafion [2,3]. Modeling the proton conductivity requires not only parameterization of potentials and inclusion of electrostatic interactions but also a proton model that artificially mimics Grotthius hopping mechanism. At each stage, the methodology is validated against experimental data on reference systems.

Despite the crudeness of the model, simulation results qualitatively, and in many respects quantitatively, predict the specifics of nanoscale segregation and transport in the hydrated PEM, including water diffusion and proton conductivity. The limitations of the approach are especially visible at low hydration and related to the model particle size. Overall, the proposed model opens up an opportunity to study self-assembly and water and proton transport in polyelectrolytes using computationally efficient DPD simulations, and, with further refinement, it may become a practical tool for theory informed design and optimization of perm-selective and ion-conducting membranes with improved properties.



1. R. D. Groot, P. B. Warren. *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 4423.
2. M-T. Lee, A. Vishnyakov, A.V. Neimark. *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 014902.
3. A. Vishnyakov, M-T. Lee, R. Mao, A.V. Neimark. *J. Chem. Phys.*, 2018, **148**, 024108.

## INVESTIGATIONS FROM MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF THE CRYSTALLIZATION TENDENCIES OF MODEL PHARMACEUTICALS

J. Gerges, L.-C. Valdès, F. Affouard

Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR CNRS 8207 Département de physique – BAT P5  
Université de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq France  
frederic.affouard@univ-lille1.fr

The natural tendency of a material to crystallize or to vitrify cannot be easily predicted [1,2]. It is a fundamental problem in material science with many implications in the pharmaceutical developments in particular for the formulation of drugs in the amorphous state. The crystallization occurs in general in two steps of nucleation and growth during which the same fundamental factors appear: i) the molecular mobility measured for example by the diffusion or indirectly by the viscosity, ii) the driving force which is the difference in the Gibbs free energy between the liquid and the crystalline states and iii) the interfacial free energy between the liquid and the solid. The knowledge of these three parameters coupled with theoretical approaches like the classical nucleation theory and some growth models (normal, 2d, screw dislocation) can provide an estimation of the ability of a material to crystallize or not.

In this work, by means of molecular dynamic simulations, we determined the main factors involved in the nucleation and the growth of different materials. The overlap of the nucleation and growth zones enabled us to analyze the crystallization tendency of these materials and especially emphasis the role of the crystal-liquid interfacial free energy. This analysis particularly allowed us to clarify the unexplained glass-forming ability of some materials and the preferential crystallization of certain metastable polymorphs.

*This project has received funding from the Interreg 2 Seas programme 2014-2020*

*co-funded by the European Regional Development Fund under subsidy contract 2S01-059\_IMODE*

1. Gerges, J., Affouard, F., Predictive Calculation of the Crystallization Tendency of Model Pharmaceuticals in the Supercooled State from Molecular Dynamics Simulations, *The Journal of Physical Chemistry B* 119 10768-10783 (2015)
2. L. C. Valdès, J. Gerges, T. Mizuguchi, F. Affouard, Crystallization tendencies of modelled Lennard-Jones liquids with different attractions, *The Journal of Chemical Physics* 148 014501 (2018)

## TRENDS IN CHANGE OF ACIDITY OF AMINO ACIDS INVOLVED IN PEPTIDE LINKAGE

Barannikov V.P.<sup>1</sup>, Badelin V.G.<sup>1</sup>, Lytkin A.I.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

<sup>2</sup>*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*  
vpb@isc-ras.ru

Acid dissociation of peptide and protein determine their ionic state and has a major influence on the course of many biochemical processes. The study of acid dissociation of peptides is complicated by overlapping stepwise of the process. Therefore all equilibria should be taken into account to determine dissociation constants for each active group of the peptide. A special software is usually used to analyze experimental titration curves.

The compilation of own and literature data enables to establish certain trends in the variation of acidity for peptides as compared with amino acids. At going from amino acid to peptide the dissociation constant decreases for terminal carboxyl group; for terminal amino group the dissociation constant increases. The change in the strength of a given group in an amino acid is greatest when the acid is combined with another to form a dipeptide; an addition of another amino acid to form a tripeptide alters its strength very much less, while further lengthening of the chain produces only extremely small changes in its value. This trend is resulted from weakening the inductive effect of the carboxyl group in peptide chain and from weakening effect of the mutual influence of carboxyl and amino groups through a solvent medium. The enthalpy and entropy change for acid dissociation of amino acids and peptides is considered in the report. The significant difference in dissociation entropy of amino acids and peptides shows that the process is strongly affected by specific solvation of active groups. The dependences of dissociation entropy of dipeptides on temperature and hydrophobicity of substituent are analyzed.

Little or no data are available on the more complex peptides involving those trivalent amino acids such as lysine, arginine, histidine, and the dicarboxylic acids, which furnish the free groups to proteins. The mutual influence of the side carboxyl, amino and imidazole groups leads to the appearance of some features in the dissociation of these peptides. For dipeptides of aspartic and glutamic acids, the ability to dissociation is redistributed by complex way among the three COOH groups. The ability to the dissociation grows for one side COOH group

and falls for another group as compared to the  $\gamma$ -COOH group of monomeric acid. All three carboxyl groups in these peptide molecules are rather distant from the amino group. The acidic properties of end COOH groups are also significantly weaker as compared to the  $\alpha$ -COOH group of monomeric acid. The acidity of the side amino and imidazole groups changes in a similar way at going from lysine and histidine to its peptides.

The difference in acid properties results to a difference in fraction distribution of ion forms of amino acids and peptides. The fraction of zwitter-ion decreases and the fraction of anion form increases at going from aliphatic amino acids to its peptides.

The change in fraction distribution of ion forms results in a modification of reactivity of peptides as compared with amino acids. Data on constants of the interaction of peptides with pyridoxal-5'-phosphate co-ferment are compared with the data for amino acids.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №18-43-370018\_p\_a).*

## PHOTOACTIVE SUPRAMOLECULAR DEVICES AND MACHINES BASED ON MACROCYCLIC AND UNSATURATED COMPOUNDS

Gromov S.P.<sup>1,2</sup>, Vedernikov A.I.<sup>1</sup>, Ushakov E.N.<sup>1</sup>, Petrov N.Kh.<sup>1</sup>, Chibisov A.K.<sup>1</sup>, Alfimov M.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Photochemistry Center of RAS, FSRC "Crystallography and Photonics of, RAS, Moscow, Russia

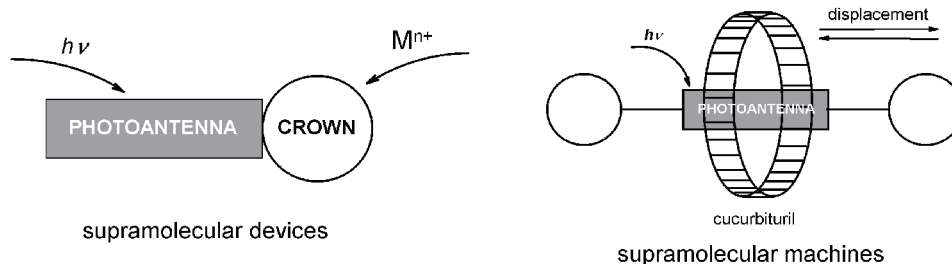
<sup>2</sup>Department of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

spgromov@mail.ru

Currently a new trend is formed in nanotechnology "bottom-up": supramolecular engineering of supramolecular devices and machines for various purposes. The most convenient means for controlling supramolecular devices and machines is light, which can be easily adjusted both in the wavelength and in the amount.

We propose a new unique class of polyfunctional photoactive compounds: unsaturated (polymethine) dyes functioning as photochromes, fluorophores and ionophores [1]. A large body of research has been performed for their synthesis, determination of their spatial structures, study of self-assembly features to give supramolecular systems, and also study of fluorescent, photochemical and complexing properties.

Resulting from the research, we elaborated for the first time universal supramolecular meccano, allowing one to accomplish building-up, with using a limited number of complementary compounds with participation of metal cations and hydrogen bonds, photoactive supramolecular systems of varied architecture with adjusted properties.<sup>2</sup> Within the same class of compounds one can construct in solution, solid and at the air-water interface new types of photoswitchable supramolecular devices, photocontrolled supramolecular machines, photoactive monolayers and monocrystals susceptible to all of the key photoprocesses.



The high practical value of these studies deserves attention. They provide a new strategy for the design of materials for supramolecular and nanophotonics, which was demonstrated, first of all, by the creation of practically important sensor [3] and photochromic materials [4,5].

*This work was supported by the Russian Science Foundation, the RFBR, the RAS, the Ministry of Science and Education, the Moscow Government, the INTAS, the CRDF, the DFG, the Royal Society, and the ISF.*

1. S.P. Gromov, M.V. Alfimov. *Russ. Chem. Bull.*, 1997, **46** (4), 611-636.
2. S.P. Gromov. *Russ. Chem. Bull.*, 2008, **57** (7), 1325-1350.
3. E.N. Ushakov, M.V. Alfimov, S.P. Gromov. *Russ. Chem. Rev.*, 2008, **77** (1), 39-58.
4. S.P. Gromov. *Review Journal of Chemistry*, 2011, **1** (1), 1-26.
5. E.N. Ushakov, S.P. Gromov. *Russ. Chem. Rev.*, 2015, **84** (8), 787-802.

## SOLVATION AND COMPLEX FORMATION IN ACETONITRILE SOLUTIONS OF $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$ AND 3-HYDROXYFLAVONE: MULTITECHNIQUE APPROACH

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

Here we present the results of multitechnique (conductometry, spectroscopy, molecular dynamics simulations, quantum chemical calculations) investigation of the influence of cation size/nature and temperature on solvation, ion association, complex formation, microscopic structure and particle dynamics in the acetonitrile solutions of  $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) and 3-hydroxyflavone (flv). It was shown that complex particles  $[\text{MgClO}_4\text{flv}]^+$ ,  $[\text{Caflv}]^{2+}$ ,  $[\text{Srflv}]^{2+}$ ,  $[\text{BaClO}_4\text{flv}]^+$ , and  $[\text{Ni}(\text{AN})_5\text{flv}]^{2+}$  in the investigated solutions are formed (Fig. 1). This process is not followed by substitution of hydrogen atom of 3-hydroxyl group of the ligand molecule. Using the results of molecular dynamics simulations and NCI analysis it was established that additional stabilization of the  $[\text{MgClO}_4\text{flv}]^+$  and  $[\text{BaClO}_4\text{flv}]^+$  complexes is determined by strong affinity of perchlorate anion to interact with flavonol via intra-complex hydrogen bond between an oxygen atom of the anion and the hydrogen atom of the 3-hydroxyl group [1-3].

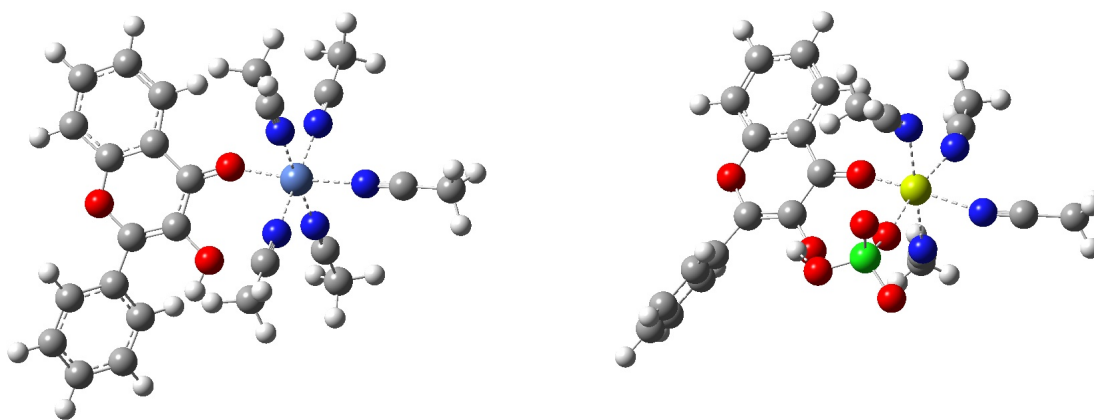


Fig. 1. Snapshots of the  $[\text{Ni}(\text{AN})_5\text{flv}]^{2+}$  (left) and  $[\text{Mg}(\text{AN})_4\text{ClO}_4\text{flv}]^+$  (right) complexes. Hydrogen bonds and interaction paths are shown by dash lines.

1. V.N. Agieienko, O.N. Kalugin. *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 12251–12262.
2. V.N. Agieienko, Y.V. Kolesnik, O.N. Kalugin. *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 194501.
3. V.N. Agieienko, N.A. Otrushko, O.N. Kalugin. *J. Mol. Liq.*, 2017, **245**, 27-34.

## THE STRUCTURE-KINETIC CHANGES OF WATER IN SOLUTIONS AND DIELECTRIC SPECTRA IN A WIDE FREQUENCY RANGE

Lyashchenko A.K.  
 Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia  
 aklyas@mail.ru

The structure-kinetic model of water with roto-translational motion or rotation of molecules around different axis of tetrahedral fragment of H-bond network is developed. It describes the complex permittivity and absorption spectra of water over all range of orientation polarization, using the confined rotator\confined rotator theoretical scheme (CR\CR). The same model is in the case of aqueous nonelectrolyte solutions for two kinds of dipole molecules. Different changes for hydrophobic and hydrophilic hydration are determined on the level of elementary processes. It is in agreement with experimental absorption and MD spectral simulation data for model systems. On the level of collective processes there are the same effects. The experimental investigations of dielectric properties of solutions (about 10 systems) at 7-25 GHz in a temperature range show (in the enthalpy activation parameters) different sign influence of polar and nonpolar groups of solute molecules on water structure.

We consider a general approach of complementary organization of hydration spheres of ions and solute molecules with initial bulk water in the first concentration zone. It includes the geometrical and molecular-kinetic basic. A model of the water motion within hydration sheath was proposed. It is based on the concept of initial boundary ion. The parameters of the structural surrounding of such ion, as well as the translational,

rotational and librational motion of water molecules in the first sphere are the same, as those for molecules in water. It is shown that confined rotator/extend diffusion model (the limiting variant of CR\CR scheme) is applicable for the spectral calculations of electrolyte solutions in a good agreement with experimental spectral data from the literature. Characteristics of negative/positive hydration are discussed in the case of elementary dynamic processes. The distinctions of ions with hydrophobic or hydrophilic hydration are established. The hydration difference is also in the case of collective relaxation changes of water from experimental investigation of dielectric properties at 7-25, or 7-120 GHz in the temperature range (for 40 systems). The static dielectric permittivity, calculated from high frequency data, decreases with concentration. It is in a good agreement with the same data in computer MD simulation for model solution.

We consider the different properties of salt solutions, connected with above mentioned dielectric parameters in the frequency range. Radio brightness temperatures and contrasts of salt solution were calculated for millimeter range of wavelengths. They are in a good agreement with experimental data at 61.2 GHz (about 5 systems, determined using radiometer). As a result, there are a new distant laboratory method and a theoretical basis of such measurements.

The dielectric approach allows to establish the correspondence between short scale dynamics (elementary motion of water molecules), to a long scale (dielectric relaxation), macroscopic parameters (static dielectric permittivity), thermodynamic activity of water in aqueous salt solutions in a range of concentrations and separation processes (membrane subdivision of nonelectrolytes, impurity influence on salt crystal growth and others).

*Financial support by RFBR (grant N 16-03-00725) is gratefully acknowledged.*

## НЕСТЕРЕОТИПНЫЕ ИДЕИ И ПРОНИКНОВЕНИЕ В ПРИРОДУ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ

Баев А.К.

Минск, Беларусь

E-mail: alexeibaev@mail.ru

В настоящей лекции иллюстрируется перспектива разработанных нестереотипных идей [1, 2] и подходов для выявления природы и определения величин энергий вновь формируемых специфических межмолекулярных взаимодействий в молекулярных бинарных растворах, характеризующихся межчастичным взаимодействием атомом контактирующих молекул системы. Это явление в химии обозначено Г.А. Крестовым. Природа и теория которого раскрываются и развиваются, и получая свое определение в работах автора доклада. Основными идеями данных представлений выступают:

1. Существование атома углерода в пентакоординированном состоянии и его участие в формировании специфических межмолекулярных взаимодействий;
2. Новый тип внутримолекулярного взаимодействия – обратная дативная связь между атомом углерода С лиганда и центральным атомом А в комплексе  $AR_k C(2e) \rightarrow A(0e)$ ,
3. Несостоятельность модели  $sp^3(C)$ –гибридизации электронной конфигурации атома С;
4. Наличие существенно неподделенной  $2s^2(C)$  – электронной пары, способной смещать электронную плотность на атом акцептора с атома донора;
5. Все вакансии связей молекулы принимают участие в формировании взаимодействий;
6. Энтальпия (энтропия) испарения (сублимации) связана с числом и энергией формируемых молекулой специфических взаимодействий;
7. Плодотворная идея Г.А. Крестова о доминирующем влиянии структуры молекул компонентов на формирование структуры раствора.

Выполняемый термодинамический анализ растворов молекулярных бинарных систем базируется на основе а) прецизионных измерений равновесных давлений пара растворов бинарных систем с однородным и разнородными атомами элементов главных подгрупп с сочетанием метильного, этильного, пропильного, бутильного лигандов и б) результатов обработки изотерм давления с учетом концентрационных зависимостей состава пара, коэффициентов активности компонентов, энтальпий и энтропий испарения. На основе идеи Г.А. Крестова, результатов откликов на зависимостях  $\Delta_{\text{vap}}H^0(T, K) = f(x)$  и  $\Delta_{\text{vap}}S^0(T, K) = f(x)$  и термодинамических свойств обосновываются структурные реорганизации образования в растворах двух сольватов со структурной организацией, определяемой электронной конфигурацией центрального атома элемента, и “смешанного димера” с последовательным чередованием молекул компонентов и сеткой специфических взаимодействий. Полученные энергии вновь формируемых в растворах взаимодействий и их закономерные ряды обосновали несостоятельность принятого отнесения систем с отрицательным отклонением на изотермах давления

пара к стабилизации взаимодействий в растворах. Причиной этого явления выступает пониженная стабильность одного из вновь образуемых типов взаимодействий в сравнении с более летучим компонентом. Поэтому положение Рауля, связывающее отрицательное отклонение на изотермах давления со стабилизацией взаимодействия в растворах, не является всеобщим и отнесение его к закону не корректно. На примерах экспериментального исследования одно- и разнолигандных метильных и метильных с этильным бинарных систем обсуждаются проблемы влияния длины цепи лиганда, заряда центрального атома элемента и изоструктурной метильной группы на энергии формируемых специфических взаимодействий.

1. Baev, A. K. Pentacoordinated Carbon Atom at Intermolecular Interactions. Russian Journal of Coordination Chemistry. 1996, V. 22. № P.399.
2. Baev A. K. Specific Intermolecular Interactions of Organic Compounds. Springer. Hiedelberg, Dordrecht, London, New York. 2012. 434 p.

### ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ ВОДЫ, МОЧЕВИНЫ И ТМАО В ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКЕ ГЛОБУЛЯРНОГО БЕЛКА

Медведев Н.Н.<sup>1,2</sup>, Волошин В.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения  
Российской академии наук, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия  
nikmed@kinetics.nsc.ru

Методом полноатомной молекулярной динамики исследована динамика молекул растворителя в окружении глобулярного белка SNase. Исследованы модели, полученные нами ранее в работе [1], где изучались распределения молекул воды и косольвентов - триметиламинооксида (ТМАО) и мочевины вблизи белка для разных составов растворителя: чистая вода, бинарные, а также тройные растворы мочевины и ТМАО при разных концентрациях.

Для описания подвижности молекул в зависимости от расстояния до белка было предложено рассчитывать среднее смещение молекул за короткое время (2 пс), изначально расположенных в тонком слое на заданном расстоянии от поверхности белка. Построены распределения таких смещений, а также зависимости от расстояния (профили) средних смещений для воды и косольвентов для разных составов растворителя.

Для изучения времени жизни молекул растворителя вблизи белка были рассчитаны кривые выхода для молекул, изначально находившихся в оболочке заданной толщины  $R$  выделенной вокруг белка. Поскольку полученные кривые выхода не описываются одной экспонентой, то в качестве характерного времени жизни мы используем *время полувыхода*, т.е. время за которое выйдет половина молекул, изначально находившихся в данной оболочке.

Рассчитанные подвижности наших молекул вдали от белка хорошо коррелируют с коэффициентами самодиффузии молекул в растворе. Самыми подвижными являются молекулы воды, затем мочевина и ТМАО. Показано, что все молекулы растворителя (как вода, так и косольвенты) движутся заметно медленнее вблизи белка, чем вдали. При этом, увеличение подвижности с расстоянием от белка происходит неравномерно и коррелирует с положениями максимумов функций распределения соответствующих молекул вокруг белка.

Время полувыхода из оболочек с большим  $R$  коррелирует с подвижностью молекул: чем подвижней, тем меньше время. Это выполняется для всех молекул и всех составов растворителя. Однако в области гидратной оболочки наблюдаются различия. В частности, обнаружено, что время полувыхода для молекул ТМАО меньше, чем для мочевины, тогда как подвижность мочевины больше, чем у ТМАО. Это может означать, что смещения этих молекул в гидратной оболочке не изотропно: мочевина предпочитает смещаться вдоль поверхности белка, а ТМАО - радиально. Эти результаты дополняют выводы работы [1] о свойствах данных косольвентов в гидратной оболочке белка и помогают уточнить интерпретацию осмофобного эффекта на молекулярном уровне.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-03-00045.

1. N. Smolin, V.P. Voloshin, A.V. Anikeenko, A. Geiger, R. Winter, N.N. Medvedev. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**(9), 6345-6357.



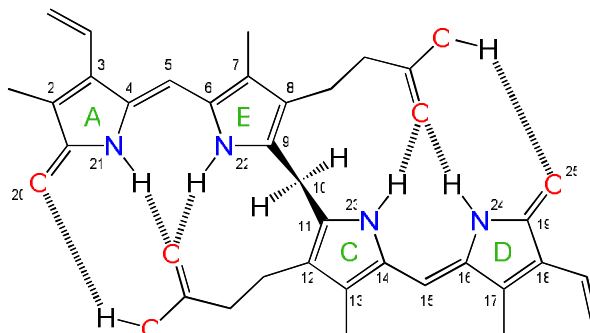
## ЭФФЕКТЫ СОЛЬВАТАЦИИ В ХИМИИ БИЛИРУБИНА

Румянцев Е.В., Соломонов А.В., Марфин Ю.С., Кочергин Б.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

evr@isuct.ru

Уникальность билирубина predetermined, прежде всего, стабильностью его пространственной «ridge tile»-структуры, сформированной шестью водородными связями и имеющей несколько центров донорно-акцепторного взаимодействия:



Этим обусловлены изменения физико-химических свойств пигмента в зависимости от условий и вызваны проявления ряда биологических эффектов. В докладе будут представлены результаты коллектива авторов с привлечением данных литературы, раскрывающих эффекты межмолекулярных взаимодействий в химии билирубина.

Объяснение весьма разнообразных по физико-химической природе свойств и процессов с участием дипирринов и их *bis*-производного – билирубина, оказалось возможным на основе сочетания подходов классической координационной и супрамолекулярной химии, объединенных в общую методологию. Понимание механизмов антиоксидантного и антирадикального действия билирубина позволило развить существующие и создать новые представления о биохимических функциях соединений на основе тетрапиррольной структуры. Полученные данные по взаимодействию билирубина с активными формами кислорода в водных и неводных растворах важны для моделирования мембранных структур клетки, в особенности при условиях окислительного стресса, позволяя глубже понять процессы старения. Выявленные закономерности в области влияния билирубина на физико-химические параметры связывания низкомолекулярных веществ с белками формируют базу, необходимую для развития медицинской и супрамолекулярной химии. Разработанные технологии иммобилизации белковых молекул и синтетических полимеров в золь-гель синтезе открывают перспективу создания новых биосовместимых материалов на основе неорганических матриц в качестве перспективных сорбентов и носителей лекарственных препаратов, обладающих высокой связывающей способностью к билирубину и другим гетероциклическим биообъектам. Проведенные исследования по адсорбции билирубина из его водных растворов позволяют рекомендовать используемые подходы для производства новых высокоэффективных гемосорбентов и их применение в системах очистки плазмы крови.

## НОВЫЕ ОКСИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Агафонов А.В.<sup>1</sup>, Иванов В.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

e-mail: [ava@isc-ras.ru](mailto:ava@isc-ras.ru)

Электрореологические жидкости - суспензии поляризующихся материалов в диэлектрических жидкостях, относятся к перспективному классу умных материалов, физико-химическими свойствами которых можно управлять с помощью электрических полей. При воздействии электрического поля электрореологические жидкости быстро изменяют вязкопластичные свойства в зависимости от напряженности электрического поля, вплоть до потери текучести и приобретения свойств твердого тела. Разработке новых типов электрореологических жидкостей в последнее время посвящено значительное число работ, что связано с поиском фундаментальных принципов влияния структуры и типа материала на межчастичные взаимодействия в электрических полях, и практическим применением при создании электроуправляемых устройств, основанных на контролируемом сопротивлении приложенной силе. Электрореологический эффект связан с формированием частицами дисперсной фазы упорядоченных структур при наложении электрического поля. Прочность таких структур и величина электрореологического эффекта в электрическом поле зависит от ряда факторов – поляризуемости частиц наполнителя, их размера и формы, особенностей фазового состава и степени кристалличности, наличия полярных молекул или функциональных групп на их поверхности, а так же концентрации дисперсной фазы, свойств дисперсионной среды, от напряженности электрического поля, температуры, и ряда других условий. В докладе представлены результаты изучения закономерностей влияния разнообразных оксидных наноматериалов, полученных с помощью различных кристаллизационных методов их синтеза, в качестве наполнителей электрореологических жидкостей, на величину электрореологического эффекта. Проанализированы диэлектрические спектры суспензий оксидных наноматериалов в силиконовых жидкостях в зависимости от типа материала дисперсной фазы и его концентрации. Представлены новые данные об электрореологическом эффекте в суспензиях наночастиц оксида церия, оксида вольфрама, оксида марганца, соединений висмута, диоксида титана с различной формой частиц. Приведены результаты, характеризующие необычный - «отрицательный» электрореологический эффект и высказаны соображения о причинах его появления.

*Работа поддержана Российским научным фондом грант 16-13-10399*

## КРУПНОРАЗМЕРНЫЕ ПОЛИГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА В ПОЛУЧЕНИИ СТОЛБЧАТОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Карасев Н.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

[butman@isuct.ru](mailto:butman@isuct.ru)

В последнее время интенсивно развиваются методики получения новых экологически безопасных полифункциональных наноматериалов на основе различных слоистых систем. Интеркалированные слоистые системы представляют большой интерес для синтеза сорбентов и носителей катализаторов, суперионных проводников, оптических и фотоактивных материалов, наномагнитов, ионообменников, электродов и мембран.

Среди этих систем особое место занимают интеркалированные слоистые алюмосиликаты. В частности, монтмориллонит, интеркалированный полигидроксикомплексами различных металлов из растворов и зольей, позволяет посредством отжига получать слоисто-столбчатую (пилларную) структуру: в межслоевом пространстве относительно равномерно распределены наночастицы оксидов различных металлов (пиллары), которые иммобилизованы сшивкой с силикатными слоями. Благодаря увеличенному базальному расстоянию  $d_{001}$  и регулярному распределению наночастиц кристаллитов (1.5 – 4 нм) столбчатый монтмориллонит характеризуется уникальными текстурными и физико-химическими свойствами, такими как: развитая удельная поверхность, большой объем микро- и мезопор, термическая стабильность и наличие активных центров различной природы.

В докладе представлены способы получения  $Al_2O_3$ - и  $TiO_2$ -столбчатого монтмориллонита с помощью растворов, содержащих крупноразмерные комплексы алюминия и титана, и результаты изучения их структурных, текстурных и функциональных свойств. На стадии синтеза и интеркаляции полигидроксикомплексов использованы методы ультразвуковой и гидротермальной активации, а также механической активации исходного монтмориллонита, что позволяет регулировать пористость

материалов. Приводятся результаты исследований методами: ЯМР и флуоресцентной спектроскопии, рентгенофазового и дифференциально-термического анализа, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, сканирующей электронной микроскопии, низко-температурная адсорбция-десорбция азота, квантовой химии и др.

Показано, что фазовые превращения  $Al_2O_3$ -пилларов могут быть обнаружены при исследовании термической эмиссии ионов щелочных металлов. Получен и охарактеризован новый класс гибридных термически устойчивых пилларных материалов со сшитыми силикатными и графеновыми слоями последовательной интеркаляцией поливинилового спирта и полигидроксикомплексов алюминия.

Полученные пилларные материалы были охарактеризованы как адсорбенты для удаления водорастворимых красителей. Обнаруженные различия в эффективности адсорбции красителей для материалов с разной структурой пилларов интерпретированы с учетом как зарядового состояния тактоидов в суспензиях, так и текстурных свойств адсорбентов. Фотокаталитическая активность  $TiO_2$ -столбчатого монтмориллонита, полученного при разных температурах отжига с анализом соотношения нанокристаллических фаз анатаза и рутила, была оценена по фотодеградации водорастворимого красителя под действием УФ-излучения. Методом импедансной спектроскопии изучены электролитические свойства  $Li^+$ - и  $Na^+$ -допированного  $Al_2O_3$ -столбчатого монтмориллонита.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 16-03-01016).

### МЕХАНИЗМЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕОДНОРОДНЫХ ПО СОСТАВУ И СТРОЕНИЮ НАНОЧАСТИЦ

Альмяшева О.В.<sup>1,2</sup>, Красилин А.А.<sup>1</sup>, Гусаров В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия, victor.v.gusarov@gmail.com

На примере образования в гидротермальных условиях наночастиц на основе диоксида циркония в системах  $ZrO_2-M_2O_3-H_2O$  ( $M - Y, In, Gd$ ) комплексом экспериментальных методов показано, что при определённых соотношениях оксидных компонентов в системе формируются структуры типа «кристаллическое ядро состава  $c-ZrO_2(M_2O_3)$  – аморфная оболочка на основе  $M_2O_3$ ». Определено влияние такой структуры наночастиц на размер кристаллитов  $c-ZrO_2(M_2O_3)$ , образующихся в гидротермальных условиях. Сопоставление полученных ранее результатов по механизму формирования нанокристаллов на основе диоксида циркония при гидротермальной обработке рентгеноаморфных гидроксидов [1], выявивших роль квазидвумерных предшественников имеющих структуру типа плоскостей (111)  $c-ZrO_2$ , с данными по формированию наночастиц со строением «кристаллическое ядро на основе твёрдого раствора  $c-ZrO_2(M_2O_3)$  – аморфная оболочка на основе  $M_2O_3$ » позволило предложить и термодинамически обосновать механизм выделения (сегрегации) примесного компонента в виде аморфной оболочки на основе  $M_2O_3$  в процессе дегидратации соосаждённой композиции рентгеноаморфных гидроксидов. Основным термодинамическим фактором, определяющим данный процесс, выделена зависимость термодинамических функций смешения компонентов от мерности объекта [2].

Если в рассмотренном случае срастания квазидвумерных кристаллических слоёв переменного состава с образованием трёхмерных нанокристаллов изменение растворимости компонентов при переходе от квазидвумерных структур к трёхмерным приводило к выделению примесного компонента на поверхность нанокристаллов  $c-ZrO_2(M_2O_3)$  с формированием наночастиц типа «кристаллическое ядро – аморфная оболочка», то в случае сворачивания квазидвумерных слоёв в кристаллические наноситки была теоретически описана и экспериментально подтверждена возможность перераспределения компонентов с изменением кривизны слоя наноситки без изменения его структуры [3]. Вместе с тем, теоретический анализ показывает потенциальную возможность влияния изменения состава наноситки по толщине на его морфологические и структурные трансформации.

Описанные эффекты обеспечивают потенциальную возможность широкого варьирования строения, морфологии, размеров и свойств наночастиц переменного состава вследствие их самоорганизации с перераспределением компонентов по объёму частиц в процессе синтеза.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10252)

1. О.В.Пожидаева, Э.Н.Корыткова, И.А.Дроздова, В.В.Гусаров. Журнал общей химии. 1999, **69** (8), 1265-1270.
2. O.V.Almjasheva, A.A.Krasilin, V.V.Gusarov. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2018, **9** (4). (In print)
3. A.A.Krasilin, A.M.Suprun, E.V.Ubyivovk, V.V.Gusarov. Materials Letters. 2016, **171**, 68-71.

## НАНОТЕХНОЛОГИИ В ОПТИКЕ

Каманина Н.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Отдел «Фотофизика сред с нанообъектами», АО «ГОИ им. С.И.Вавилова»,  
Кадетская линия В.О., д.5, корп.2, Санкт-Петербург, 199053, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский электротехнический институт («ЛЭТИ»),  
ул. Профессора Попова, д.5, 197376, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: [nvkamanina@mail.ru](mailto:nvkamanina@mail.ru); <http://www.photophysics-lab.org/>

С акцентом на модификацию свойств стратегических оптических неорганических материалов ( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnS}$ , проводящих слоёв ИТО, др.), с учётом знаний и накопленного опыта коллектива научного отдела «Фотофизика сред с нанообъектами», представлены результаты исследований о существенном изменении основных характеристик неорганических матриц, поверхность которых модифицирована углеродными нанотрубками (УНТ) при применении лазерного ориентированного метода осаждения. Учтены основные особенности УНТ, обусловленные их развитой поверхностью, высокой проводимостью, прочностью С-С связей, малой величиной показателя преломления, многоступенчатым механизмом переноса носителей. Приводятся аналитические, квантово-химические и экспериментальные результаты исследований по изменению спектральных, механических параметров, а также лазерной прочности и угла смачиваемости выбранных модельных неорганических матриц. Полученные данные позволяют расширить область применения модифицированных оптических неорганических материалов в оптоэлектронике, солнечной энергетике, микроскопии, Фурье-спектроскопии, космосе, самолётостроении.

Дополнительно, кратко представлены результаты изучения рефрактивных параметров органических композитов (полимеров, мономеров, жидких кристаллов), сенсibilизированных фуллеренами, шунгитами, квантовыми точками, оксидами графена, др. наночастицами, свето-индуцированные процессы в которых инициированы использованием схемы четырёх-волнового смешения лазерных пучков.

По влиянию поверхностного наноструктурирования на основные свойства оптических материалов данные частично опубликованы в источниках [1,2], а влияние процесса наносенсibilизации на свойства органических систем частично представлены в работах [3-5].

Исследования были поддержаны Международным проектом «BIOMOLEC» (FP7, Marie Curie Action, 2012-2015), проектом «Нанокоатинг-ГОИ» (2012-2015), а также Российско-Израильским проектом «Адаптация» (2017).

1. N.V. Kamanina, Yu.A. Zubtcova, A.A. Kukharchik, C.Lazar, I.Rau. *OPTICS EXPRESS*, 2016, **24**(2), 6 pages. DOI:10.1364/OE.24.00A270 | OPTICS EXPRESS A270
2. N.V.Kamanina. Chapter 8, p.167-183, <http://dx.doi.org/10.5772/68123> in the book “Nanomechanics” Edited by A. Vakhrushev, 192 pages, 2017, InTech.
3. N.V. Kamanina, S.V. Serov, N.A. Shurpo, S.V. Likhomanova, D.N. Timonin, P.V. Kuzhakov, N.N. Rozhkova, I.V. Kityk, K.J. Plucinski, D.P. Uskokovic, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2012, **23**(8), 1538-1542. DOI 10.1007/s10854-012-0625-9
4. N.V. Kamanina, S.V. Likhomanova, Yu.A. Zubtcova, A.A. Kamanin, A.Pawlicka. *Journal of Nanomaterials*, 2016, Article ID 8989250, 9 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2016/8989250>.
5. N.V. Kamanina, S.V. Serov, Y.Bretonniere, Ch.Andraud, *Journal of Nanomaterials*, 2015, Article ID 278902, 5 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/278902>.

## ПУТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ К МАТЕРИАЛАМ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Мелихов И.В.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
[Melikhov@radio.chem.msu.ru](mailto:Melikhov@radio.chem.msu.ru)

За последние 20 лет накоплено множество экспериментальных данных о создании и использовании новых материалов. Однако эти данные, приведенные в 1,7 млн научных статей и 1,6 млн патентов, не дают возможности обобщить результаты экспериментов в виде теории, позволяющей предсказать, при каких воздействиях на вещество оно может быть превращено в материал нового поколения (МНП), характеризующийся минимальными затратами на его создание и максимальной экологической безопасностью его использования. В связи с отсутствием такой теории представляется необходимым проведение специальных экспериментальных исследований по выявлению зависимости свойств материала от кинетики элементарных процессов, приводящих к превращению исходных веществ в материал. При этом представляется целесообразным осуществлять многопараметрическую характеристику создаваемого материала и завершать исследования обобщением результатов экспериментов в виде системы кинетических уравнений, обеспечивающих компьютерный поиск

оптимальных условий создания МНП. Учитывая это, можно принять, что при создании кристаллосодержащего МНП целесообразно последовательно решать следующие задачи.

1. Разработка априорной кинетической модели образования твердого вещества в пересыщенной среде при многопараметричной характеристике его частиц с учетом процессов зарождения, роста и агрегирования частиц, приводящего к иерархическим структурам.
2. Изучение эволюции функции распределения кристаллов ряда веществ по свойствам при механических, тепловых, химических и радиационных воздействиях на зарождение, рост и агрегирование кристаллов.
3. Создание многопараметричных кристаллизаторов, в которых кристаллизация сопровождается воздействиями с изменяющейся интенсивностью при многопараметричной характеристике результатов воздействий. Переход к кристаллизатору-автомату с компьютерным контролем состояния кристаллов в кристаллизаторе.
4. Экспериментальное изучение кристаллизации ряда практически важных веществ с использованием многопараметричных кристаллизаторов (МПК). Обобщение результатов экспериментов в виде апостериорных моделей кристаллизации этих веществ в МПК. Использование апостериорной модели при разработке системы компьютерного поиска условий работы МПК, обеспечивающих заданные свойства продукта кристаллизации.
5. Создание кинетических моделей процессов в группе аппаратов включающей МПК, аппараты для модифицирования кристаллов, их характеристики и т.д. Использование созданных моделей при поиске оптимальной конструкции промышленных аппаратов для превращения исходных веществ в материал нового поколения.

## ДОСТИЖЕНИЯ В СИНТЕЗЕ НАНОЧАСТИЦ ЭЛЕМЕНТНОГО СЕРЕБРА РАЗЛИЧНЫХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ФОРМ

Михайлов О.В.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия  
ovm@kstu.ru*

Наночастицы элементного серебра (Ag-NP) принадлежат к той категории объектов, которые, несмотря на свою априорную экзотичность, тем не менее уже довольно давно так или иначе используются в антропогенной деятельности. Так, издавна известна т.н. «святая вода», обладающая очень высокой степенью сохраняемости и даже целебными свойствами, которыми она обязана наличию в ней именно Ag-NP и ионов Ag(I), образующихся на поверхности этих наночастиц. Среди элементарно-металлических наночастиц Ag-NP обладают, по-видимому, наиболее сильно выраженными антибактериальными свойствами [1]; маловероятно, что микроорганизмы в результате каких бы то ни было мутаций будут способны выработать устойчивость к их воздействию, что в свою очередь приобретает чрезвычайно важное значение в борьбе со все нарастающим ассортиментом штаммов устойчивых к традиционным антибиотикам безвредных бактерий и вирусов. Ag-NP обладают уникальными электрическими и оптическими характеристиками, что способствует их реализации в разработке разнообразных электронных, оптических и сенсорных устройств [2]. Более ста лет среди всех приемов и способов регистрации информации доминирующие позиции занимал (а в некоторых случаях и поныне занимает) т.н. галогенсеребряный фотографический процесс, в котором Ag-NP выполняли функцию своеобразных катализаторов редокс-процесса  $AgHal \rightarrow Ag$ ; из этих же Ag-NP в результате их конгломерации в большинстве случаев строилось и фотографическое изображение. При этом Ag-NP могли быть катализаторами не только редокс-процесса  $AgHal \rightarrow Ag$ , но и восстановления комплексов различных ионов металлов до элементарных металлов, сопровождающихся получением фотографических изображений из менее благородных и более дешевых по сравнению с серебром элементарных металлов – меди, никеля, кобальта, железа, олова и др. [3].

Размер, морфология, устойчивость и физико-химические свойства Ag-NP сильно зависят от условий эксперимента, специфики реакций их формирования, а также и процессов адсорбции стабилизирующего агента с этими наночастицами. Варьируя условия синтеза Ag-NP, можно изменять и контролировать в довольно-таки широком диапазоне такие их характеристики, как цвет, температура плавления, магнетизм, редокс-потенциал  $Ag(I)/Ag(0)$  и др. [4]. В связи с этим в настоящем обзорном докладе представлены обсуждение и систематизация литературных данных, так или иначе касающихся физико-химических аспектов формирования Ag-NP с самой разнообразной внешней геометрической формой – пирамидальной, кубической, призматической, таблитчатой, а также в форме наноразмерных стержней, проволок, иголок и др.

1. M. Rai, A. Yadav, A. Gade. *Biotechnol. Adv.*, 2009, **27**, 76-83.
2. J.T. Lue. *Phys. Chem. Solids*, 2001, **62**, 1599-1612.
3. В.В. Свиридов, В.А. Кондратьев. *Успехи научной фотографии*, 1978, **19**, 43-64.
4. Y.A. Krutyakov, A.A. Kudrinskiy, A.Y. Olenin, G.V. Lisichkin. *Russ. Chem. Revs.* **2008**, **77**, 233–257.

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА РАЗЛИЧНЫЕ СТАДИИ ПРОЦЕССА МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Николаев А.Л., Гопин А.В.,

*Химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва  
nicmsu@gmail.com*

Ультразвук широко используется во многих процессах массовой кристаллизации. Основной его функцией является интенсификация процесса и повышение дисперсности продуктов. Чаще всего в качестве положительных эффектов отмечаются сокращение индукционного периода, уменьшение ширины метастабильной зоны, снижение пересыщения, необходимого для начала кристаллизации.

Технологические эффекты акустического воздействия в основном связаны с его различными нелинейными эффектами – радиационными силами, акустическими течениями разных масштабов, пульсацией газовых пузырьков, поверхностными эффектами, кавитацией. Каждый из этих эффектов характеризуется своим энергетическим спектром и связан с явлениями, оказывающими влияние на процессы массовой кристаллизации (микротечения, флотация, ударные волны, микроструйки жидкости, акустическая турбулентность и др.). С точки зрения конечного результата (размер, форма и дефектность кристаллов) влияния некоторых факторов являются разнонаправленными. Это обстоятельство делает реалистичным предположение о возможности гибкого управления результатами процесса массовой кристаллизации с помощью ультразвукового воздействия, определенным образом организованного во времени и пространстве.

Многостадийность процесса кристаллизации – нуклеация, рост кристаллов, агрегация, разрушение – и многофакторность ультразвукового воздействия, а также отсутствие на данный момент общей теории возникновения ультразвуковых эффектов при массовой кристаллизации, требует детального описания условий проведения эксперимента. На наш взгляд оно должно включать, кроме электрической мощности излучателя и частоты, значения акустической мощности и интенсивности ультразвука, геометрию и объём реактора, расположение излучателя относительно точек ввода реагентов, стадию, на которую действует ультразвук (стадия нуклеации, роста кристаллов, весь процесс, конечный продукт), уровень активности кавитации и гидродинамические характеристики смешивания реагентов. Как правило, авторы соответствующих работ этим рекомендациям не следуют.

В работе проанализированы существующие подходы к использованию ультразвука в процессе массовой кристаллизации и предлагаемые механизмы его действия.

Особое внимание уделяется разрабатываемому авторами оригинальному методу синтеза кристаллических фаз на поверхности возмущённой ультразвуком струи реагента, введённой в перемешиваемую среду другого реагента. Показано, что низкоинтенсивное докавитационное высокочастотное ультразвуковое воздействие на начальные стадии фазообразования значимо влияет на размер и морфологию продукта и приводит более высокой дисперсности продукта, чем высокоинтенсивное. Установлено, что влияние ультразвука сводится к изменению маршрута образования твёрдой фазы и определяется масштабом пограничных вихрей и их эволюцией.

Авторы полагают, что решение проблемы синтеза твёрдой фазы на границе возмущённой ультразвуком струи с учётом всех факторов (гидродинамические условия, частота и интенсивность ультразвукового воздействия, структура акустического поля и др.), существенно расширит границы практического применения ультразвука в процессах массовой кристаллизации.

## НОВЫЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНЫ

Остроушко А.А.<sup>1</sup>, Гагарин И.Д.<sup>1</sup>, Гржегоржевский К.В.<sup>1</sup>, Гетте И.Ф.<sup>2</sup>, Власов Д.А.<sup>1</sup>, Ермошин А.А.<sup>1</sup>,  
Антосюк О.Н.<sup>1</sup>, Шихова С.В.<sup>1</sup>, Данилова И.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт иммунологии и физиологии Уральского отделения Российской академии наук,

Екатеринбург, Россия

*alexander.ostrousko@urfu.ru*

Нанокластерный поликомметаллат кеплератного типа (слоисто-каркасного строения)  $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_{91}]\sim 150\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ ) и его аналог также сферический пористый кеплерат  $\text{Mo}_{132}$ , включающий вместо Fe(III) ионы пентавалентного молибдена, изучены с точки зрения свойств, позволяющих рассматривать эти соединения в области биомедицины для адресной доставки лекарственных веществ, создания систем пролонгированного действия.

Указанные соединения являются водорастворимыми, образуют в растворах многозарядные ионы – полианионы. Внутренняя полость кеплератов способна обмениваться молекулами подходящего размера с окружающей средой, в обычном состоянии там находится вода. Во внешней сфере кеплераты образуют комплексы или конъюгаты с биологически активными веществами [1], нативными и искусственными высокомолекулярными соединениями: белками, водорастворимыми неионогенными полимерами, включая биосовместимые.

Установлена низкая токсичность  $\text{Mo}_72\text{Fe}_{30}$  для теплокровных животных. Более того он способствует быстрому преодолению состояния постгеморрагической анемии у крыс за счет транспорта железа в органы гемопоэза и его эффективному усвоению. Благодаря наличию заряда ионы полиоксометаллатов и их конъюгаты транспортируются в заданную область организма, в частности, под воздействием ионофореза [2], что установлено на примере витамина  $\text{B}_1$  (тиамина хлорид), инсулина. При чрескожной процедуре в коже формируется депо препарата. Установлено дифференцированное накопление, воздействие на клеточные мембраны и органеллы  $\text{Mo}_72\text{Fe}_{30}$  и  $\text{Mo}_{132}$  по отношению к нормальным и трансформированным фибробластам, что указывает на перспективность использования этих соединений для создания систем адресной доставки и в химиотерапии. Присутствие  $\text{Mo}_72\text{Fe}_{30}$  способствует увеличению проницаемости клеточных мембран для химиотерапевтических средств, в частности аминоптерина (данные получены при изучении воздействия вышеназванного препарата на мух-дрозофил в стадии эмбрионального и постэмбрионального развития). Кроме того, имеются данные, позволяющие предположить наличие у кеплератов способности преодолевать естественные гистогематические барьеры (эксперименты на крысах). Конъюгация  $\text{Mo}_72\text{Fe}_{30}$  с антибиотиками (канамицина сульфат) не снижает биологической активности последних. Ассоциация кеплерата с белками сыворотки крови (альбумины, глобулины) дает эффект стабилизации  $\text{Mo}_72\text{Fe}_{30}$  в щелочной среде, что позволяет пролонгировать его функционирование в организме.

1. Ostroushko A., Gagarin I., Tonkushina M. et al. *J. Cluster Science*. 2018, **29(1)**, 111-120.
2. Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Tonkushina M.O. et al. *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2017, **91**, 1811-1815.

#### ПРОЦЕССЫ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ‘SPIN-ON GLASS’ КРЕМНЕЗЕМНЫХ ПЛЕНКАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ Pt и Pd

Шилова О.А.<sup>1,2</sup>, Губанова Н.Н.<sup>1,3</sup>, Иванова А.Г.<sup>1</sup>, Матвеев В.А.<sup>3</sup>, Арсентьев М.Ю.<sup>1</sup>, Пугачев К.Э.<sup>1</sup>, Уклеев В.А.<sup>3,4</sup>, Байрамуков В.Ю.<sup>3</sup>, Кобзев А.П.<sup>5</sup>, Кручинина И.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Константинова НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина, Россия

<sup>4</sup>RIKEN Center for Emergent Matter Science, Saitama, Japan

<sup>5</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия  
olgashilova@bk.ru

Настоящая работа посвящена изучению состава, структуры и морфологии поверхности чрезвычайно тонких пленок (~4-30 нм), наносимых методом центрифугирования из золь на основе ТЭОС, допированных соединениями Pt, Pd и Pt/Pd, в зависимости от соотношения прекурсоров, времени старения и температуры термообработки пленок. Для изучения процессов структурообразования и кристаллизации, происходящих в допированных кремнезолях по мере их созревания и при термообработке был использован целый ряд взаимодополняющих методов исследования: спектрофотометрия в видимой и ультрафиолетовой области, SEM, TEM, XRD, рентгеновская рефлектометрия, EDS, SAXS, GISAXS и обратное Резерфордское рассеяние. По результатам исследований сделана оценка толщины пленок, размеров, распределения и состава наночастиц допантов, образующихся в ксерогелях и тонких пленках, на нанометровом и субмикронном уровнях. Обнаружено наличие градиента концентрации Pt по толщине для пленок с высоким содержанием Pt (60Pt/40Si, в масс. %). Проанализировано влияние одновременного присутствия в золях соединений Pt и Pd. Показано, что комбинация двух легирующих примесей (Pt, Pd) одновременно повышает каталитическую активность пленок, что представляет интерес, как для электрохимических устройств, так и для газовых сенсоров.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-01201-а.*

1. O.A. Shilova, N.N. Gubanova, V.A. Matveev, et al., *Glass Phys. Chem.*, 2016, **42**, 78–86.
2. O.A. Shilova, N.N. Gubanova, A.G. Ivanova, et al., *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2017, **62**, 645–653.

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПОРИСТЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бузник В.М.

*ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГНЦ РФ,  
Москва, Россия*

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия  
[bouznik@ngs.ru](mailto:bouznik@ngs.ru)*

Пористые материалы, образованные полимерными или керамическими волокнами, имеют определенный практический интерес: для создания тканых и нетканых изделий; в качестве теплоизоляционных, термо- и огнестойких материалов; материалов вибро- и шумопоглощения; для фильтрации жидкостей и газов; каталитических процессов; в качестве сорбентов веществ, включая энергоемкие; использование в медицине и других отраслях. В современных условиях ведется поиск новых материалов этого типа для расширения областей применения и совершенствования (модифицирования) существующих с целью придания им дополнительных свойств. Проявляемые тенденции характерны для всего современного материаловедения: создание сложных (композиционных) материалов; придание материалам полифункциональности (набора полезных свойств); использование современных технологических приемов (сверхкритических флюидов, аддитивных технологий, электроформования и др.); применение наноразмерных материалов и покрытий.

На основе литературных данных и собственного исследовательского опыта в докладе делается анализ тенденций, характерных для пористых волокнистых материалов.

Рассмотрены вопросы придания готовым изделиям из тканых материалов свойств, улучшающих потребительские качества путем их модифицирования фторполимерами с помощью ряда технологических приемов.

Анализируются исследования, нацеленные на придание гидрофобных свойств высокопористым керамическим материалам на основе волокон оксидов металлов, применяемых в качестве термо- и огнестойких материалов. Рассматриваются приемы нанесения наноразмерных фторполимерных покрытий на волокна пористых образцов с использованием технологии сверхкритического диоксида углерода и действия газообразных продуктов пиролиза фторполимеров и др.

Обсуждаются вопросы создания нетканых пористых фторопластовых материалов с использованием технологий электроформования растворов фторполимеров и лазерной абляции блочного политетрафторэтилена. Рассматриваются области применения создаваемых материалов, способы их совершенствования, создание на их основе композиционных гибридных материалов.

В настоящее время особое внимание исследователей уделяется мультипористым материалам сложной иерархии, в частности, композитам, в которых в микроразмерные поры керамического материала вводятся соединения с наноразмерными порами (аэрогели). Наличие двух (и более) соединений предоставляет возможность варьирования морфологии и химического состава, позволяет целенаправленно управлять свойствами композитов.

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В РАЗВИТИИ ХИМИИ КАЛИКСАРЕНОВ: ОТ МОЛЕКУЛЫ ДО МАТЕРИАЛОВ

Бурилов А.Р., Вагапова Л.И., Газизов А.С., Князева И.Р., Садыкова Ю.М.,  
Смолобочкин А.В., Пудовик М.А.

*Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова - обособленное структурное  
подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки*

*"Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр Российской академии наук",*

*Казань, Россия  
[burilov@iopc.ru](mailto:burilov@iopc.ru)*

В последнее десятилетие значительное развитие получили новые материалы на основе каликсаренов. Важным свойством этих удивительных молекул является возможность широкой функционализации, целенаправленное введение в молекулу различных органических, элементоорганических фрагментов для получения материалов с заданными свойствами. В докладе представлены результаты анализа библиотеки молекулярного дизайна каликсаренов (производных - каликс[4]аренов, каликс[4]резорцинов), а также проанализирована тенденция использования функционализированных каликсаренов в качестве различных материалов. Эта информация была получена с использованием химической базы данных SciFinder. В результате проведенного анализа рассмотрены основные тенденции применения материалов на основе производных каликсаренов в различных областях жизнедеятельности человека.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №17-03-00254.*



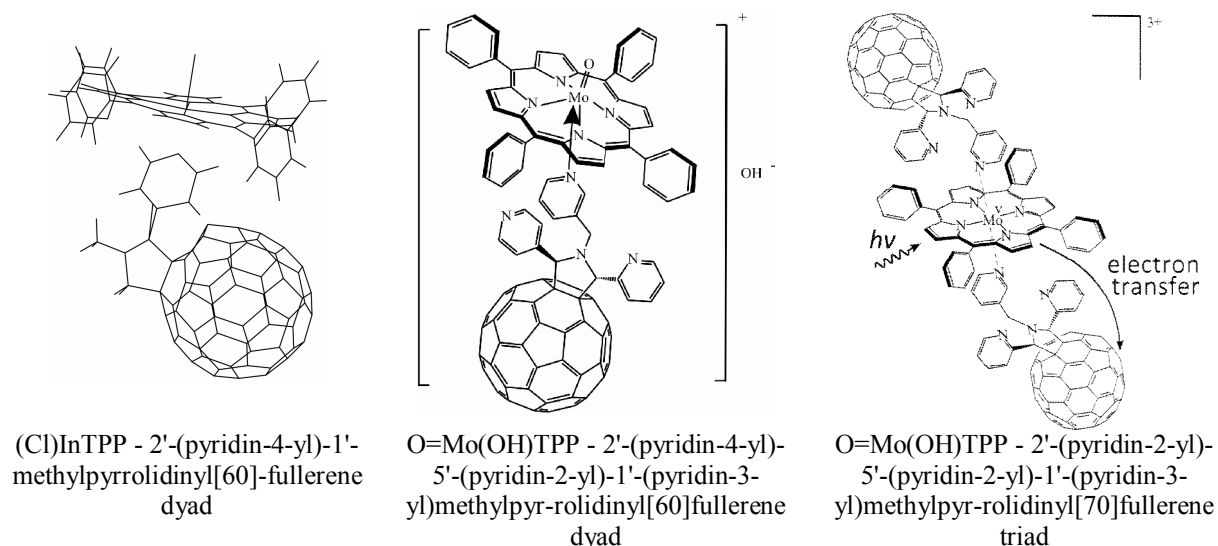
## PORPHYRIN - FULLERENE DYADS FOR OPTOELECTRONICS

Lomova T.N.

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

The quantitative study of metal porphyrin - pyridyl-substituted [60]fulleropyrrolidine systems self-organization depending on the structure of precursors makes it possible to proceed to the search for dyads and polyads suitable for the formation of active layers of solar cells. This topic is of particular interest represented by hundreds of scientific publications in recent years. All possible principles for the formation of dyad, covalent and donor-acceptor bonding, co precipitation, complex formation with partial and complete electron transfer, stacking, radical salts formation, etc are used. Molecular complex formation shows a higher efficiency in comparison with covalent bonding in most works in photovoltaics [1].

The study of self-assembled donor-acceptor porphyrin-fullerene dyads in solutions makes it possible to optimize the practically important parameters of photo- and electroactivity by modifying the structure of supramolecules. Porphyrin complexes with  $\text{In}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Re}^{\text{V}}$  and pyridyl derivatives of [60]/[70]fulleropyrrolidine (see examples below) have been studied as electron donors and acceptors, respectively for active layers with PET (photoinduced electron transport) in hybrid solar cells. All experiments in solutions were carried out by author's method of time-dependent spectrophotometrical titration [2].



The most effective precursors for study and application of porphyrin – fullerenes as an active layer in solar cells by the stability parameter should be named indium(III) porphyrins without electron donating substituents and porphyrin complexes of transition metals in the oxidation degree more than two as an electron donor component and mono-pyridyl-substituted [60]fulleropyrrolidines and pyridyl-substituted [70]fulleropyrrolidine as an electron acceptors.

1. P. Krasnov, N. Eliseeva. *Phase transitions, ordered states, and new materials*, 2010, 1. [in Russ.]
2. T.N. Lomova, E.V. Motorina, E.N. Ovchenkova, M.E. Klyueva. *Izv. AN. Seria Chimicheskaja*, 2007, No 4, 636. [in Russ.]

## THE EFFECT OF THE PRECURSOR POWDER SIZE ON THE ELECTRICAL AND SENSOR CHARACTERISTICS OF FULLY STABILIZED ZIRCONIA-BASED SOLID ELECTROLYTES

Konakov V.G.

St Petersburg State University, Saint Petersburg, Russian Federation

Nowadays, due to their exceptional anion conductivity at high temperatures fully stabilized zirconia solid solutions are widely used as a solid electrolyte (SE) materials in different electrochemical devices. The use of precursor powders for SE manufacturing allows predetermining sensor properties of ceramic SE. Thus the goal of the present work was the investigation of the effect of precursor powder size on the electrical and sensor characteristics of fully stabilized zirconia-based solid electrolytes with compositions of  $0,08\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0,92\text{ZrO}_2$  (YSZ),  $0,06\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0,06\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0,88\text{ZrO}_2$  and  $0,09\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0,06\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0,85\text{ZrO}_2$ .

The synthesis of precursors powders was performed by reversed co-precipitation from aqueous solutions. The cakes were washed until the neutral pH and pan-dried at 110 °C. Also YSZ ceramics was obtained by

conventional solid state synthesis including milling into a planetary mill. Then the powder was cold pressed into the pellets and hydrostatically pressed. The pellets were annealed at 1600 °C for 2 hours. The phase composition of SE was investigated by X-Ray photoelectron spectroscopy ESCA (spectrometer ESCA-5400, PHI) X-ray diffraction analysis - XRD (Shimadzu XRD-6000). Following galvanic cell O<sub>2</sub> (PO<sub>2</sub>(1)), Pt | SE | Pt, (PO<sub>2</sub>(2) = 0.21 atm) was used for SE sensor properties investigation.

It was shown that the resistivity of YSZ ceramics decreases in about two times upon the mean agglomerates decrease from 250 to 40 nm due to the both surface and bulk resistivity decrease in grains. The overall decrease of grain size in ceramic SE results in the significant decrease of the total ceramics resistivity allowing sensor operation at lower temperatures. Ceramics manufactured from powders with the mean particle size 40-140 nm shows higher sensor characteristic i.e. temperature and oxygen concentration EMF dependencies, EMF (ENernst - Ereal), ion transfer number, response time, then ceramics, manufactured by conventional solid state synthesis.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TETRAPYRROLE MACROCYCLIC COMPOUNDS WITH WELL-DEFINED ARCHITECTURE AND FUNCTIONAL PROPERTIES

Mamardashvili N.Zh.

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

Metalloporphyrins have the ability to bind organic bases as additional axial ligands with formation of porphyrin – ligand complexes in a 1:1 ratio. Thus, metalloporphyrins with coordinatively unsaturated metals cations are allowed to perform their biological functions in living systems and this is a driving force of their recognition ability towards various organic and biologically active molecules. Upon interaction of metalloporphyrins with *bis*-functional nitrogen containing ligands the formation of complexes in a ratio of either 1:1 or 2:1 is possible. Porphyrins containing nitrogen atoms at the periphery of the macrocycle, due to multi-point binding are able to form linear or cyclic associates, the composition and structure of which depends on the structure of the macrocycle. Considering their extremely high molar extinction coefficients porphyrins and metalloporphyrins are excellent candidates as reporters for the complexation processes involving porphyrin nucleus itself or its surrounding architecture.

In recent years numerous attempts have been done to design the new porphyrin-based architectures with a well-defined geometry because of their ability to act as molecular receptors for ions recognition and binding neutral molecules of different nature. In this report a synthesis and binding ability of porphyrin-based three-dimensional structures, tetrapyrrolic macrocycles in which are covalently linked with calix[4]pyrrole and calix[4]arene bridges are discussed. Calix[4]arenes and calix[4]pyrroles are used both as building blocks for the fixation of the porphyrins macrocycles in a «face to face» orientation to each other, as binding cavities for the complexation with substrates of different nature. In the report also are discussed synthesis and binding properties of the porphyrins with two, four and eight carbazolyphenyl-triazole end groups. The carbazoly-substituted porphyrins were obtained using «click chemistry» on the base of different azide core porphyrins and carbazole branches. Conformational changes induced in the architectures upon complexation of the calix[4]pyrrole, calix[4]arene or carbazoly branches on a binding ability of porphyrin fragments toward substrates of different nature will be discussed in the report.

Easily tunable shapes of the molecules make the porphyrin-based architectures ideal candidates in the design of new receptors for extraction and membrane transfer processes. Selectivity and high sensitivity of porphyrins to low-energy effects provide the possibility for controlling the chemical processes occurring with participation of these compounds.

*This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (project № 18-03-00048\_a) and employed the equipment of the Shared Facilities Center “Upper Volga Regional Center of Physicochemical Studies”.*

## БИО- И НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Мясоедова В.В.<sup>1</sup>, Алексеева О.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново  
e-mail: veravm777@gmail.com

Рецептуростроение нано- и биокмпозитов на основе смесей производных целлюлозы/других полисахаридов и их производных с термопластичными полимерами и эластомерами различной химической природы актуально как в научном, так и в практическом плане. Создание новых составов и совершенствование технологии переработки полученных, в том числе дисперсно-наполненных био- и

нанокompозитов относится к междисциплинарной системе исследований, которая объединяет физикохимию, биотехнологию и нанотехнологию, а также материаловедение систем в растворах и расплавах, в мезоморфном и конденсированном состоянии. В практическом плане возникает новый уровень знаний и прикладных результатов для биомедицинского направления, строительства, клеев и защитных покрытий, лаков и эмалей, для изготовления автокомпонентов, а также энергоемких топливных изделий.

Цель настоящей работы – систематическое изучение закономерностей влияния состава смесей полимеров различной химической природы, в том числе с добавками эластомеров в качестве компатибилизаторов, также режимов их переработки методами термопрессования, экструзии и литья под давлением на особенности физико-химических и эксплуатационных свойств композитов многоцелевого назначения.

В качестве объектов исследования в работе были использованы целлюлоза, простые (метил-, этил-, гидроксипропил-) и сложные (ацетаты, нитраты) эфиры целлюлозы, полисахариды (арабиногалактан, кефираны) каучуки, термоэластопласты (полиолефиновые, бутадиен-стирольные линейные и разветвленные и др.), различные неорганические и органические наполнители. Обсуждаются обширные возможности регулирования реологических свойств полученных композитов путем переработки через растворы и расплавы в широком диапазоне концентраций и температур.

Методами экструзии и термопрессования, получены лабораторные образцы пленок, гранул био- и нанопolyмерных композитов; по технологии литья под давлением - опытные образцы формованных изделий из двух и многокомпонентных.

В докладе будут представлены примеры целенаправленного использования нано- и микрочастиц частиц различной структуры и морфологии для улучшения физических, химических, механических характеристик полимерных композитов, обеспечивающих получение изделий с заданными свойствами, например, пленок, обладающих повышенными значениями удлинения при разрыве и твердых топлив с повышенной теплотой сгорания, мембран с повышенной сорбционной активностью по отношению к ионам тяжелых металлов и органических соединений. Показано, что особенности свойств композитов из дисперснонаполненных полимеров разработанных составов обусловлены изменением аморфно-кристаллического состояния систем и вероятным изменением размеров кристаллитов под влиянием введения изученных связующих и компатибилизаторов.

*Работа выполнена в рамках госзадания ФАНО России (Тема 45.11, 0082-2014-0009, № АААА-А17-117040610309-0)*

## **CYCLODEXTRIN-BASED PHARMACEUTICAL FORMULATIONS WITH IMPROVED PROPERTIES**

Terekhova I.V.

*Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia  
ivt@isc-ras.ru*

In most cases, the drugs having a good affinity to the receptors exhibit poor solubility or/and membrane permeability. This results in a low bioavailability and manifestation of undesirable side effects during the treatment. One of the employed approaches to enhance the solubility and bioavailability is the encapsulation of the pharmaceutically active ingredient. Cyclodextrins have proven to be effective encapsulating materials and drug delivery systems. Drug formulations with cyclodextrins are becoming more popular in pharmacy. In this connection, the design of novel dosage forms with improved biopharmaceutical properties is of current interest.

In this work, native  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -cyclodextrins as well as cyclodextrin containing polymers were used to increase the aqueous solubility of drugs. The observed rise of solubility was caused by the inclusion complex formation process which was studied in detail. The structure of the complexes formed was proposed on the basis of  $^1\text{H}$  NMR data. Thermodynamic parameters of complex formation were obtained and analyzed. The dependence of the solubilizing capacity of cyclodextrins on the structure of their molecules was discussed.

Solid complexes of cyclodextrins with drugs were prepared by mechanical grinding and freeze-drying methods. Comprehensive characterization of these complexes was performed by means of powder X-ray diffraction, FTIR-spectroscopy, microscopy and thermochemical methods. Dissolution testing of the prepared dosage forms in buffer solutions simulated the biological environment was carried out. The observed drastic enhancement of solubility and dissolution rate of the complexes was attributed to the inclusion complex formation. Additionally, the influence of cyclodextrins on the membrane permeability was considered. The solubility-permeability interplay was discussed.

Bioavailability of the orally administrated complexes of cyclodextrins with drugs was determined. The results of *in vivo* experiments demonstrated the improvement of pharmacokinetic parameters of the drugs due to the inclusion complex formation with cyclodextrins.

## ARYL SUBSTITUTED DOTA DERIVATIVES AS REAGENTS FOR RADIOMETAL CHELATE CONJUGATION TO TRANSPORT BIOMOLECULES

D.A.Zubenko<sup>1</sup>, Yu.Fedorov<sup>1</sup>, S.Kalmykov<sup>2,3</sup>, B.Egorova<sup>2</sup>, O.Fedorova<sup>1,2</sup>

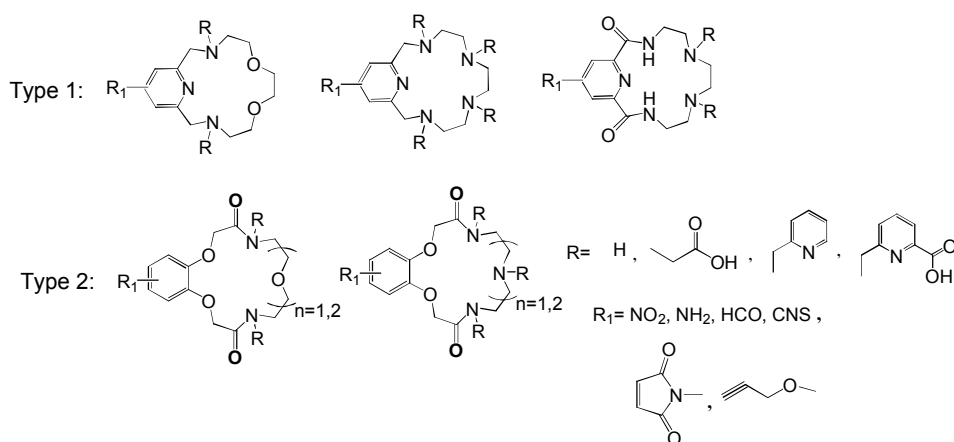
<sup>1</sup>*A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Vavilova, 28, 119991 Moscow, Russia, e-mail: fedorova@ineos.ac.ru*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, Build. 3, 1 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*NRC "Kurchatov Institute", Akademika Kurchatova sqr., 1, 123182 Moscow, Russia*

Bifunctional chelating agents have been used widely to derivatize tumor-specific monoclonal antibodies with radiometal ions for cancer imaging and therap. Since most radionuclides are metals, the conjugation of antibodies to radiometal complexes represents one of the most versatile strategies for selective delivery of diagnostic or therapeutic radiation to primary tumors or metastatic disease.

In the present report the synthesis and complex formation analysis of the bifunctional derivatives of the azamacrocyclic chelating agents are presented.



Novel generation of produced bifunctional radiometal chelates has improvements with greater thermodynamic, kinetic, and physiological stability, as well as more versatile chemistry for attachment to biomolecules. The developed macrocyclic chelating agents possess relatively rigid, preorganized cavities which enable them to demonstrate the high rate of incorporation of the metal ion into the chelate complex and to bind a wide variety of metal ions with extremely high stability constants.

*Acknowledgements. We thank the Russian Foundation for Basic Research 16-33-00617 and RAS program 1.35P for financial support.*

## THERMO- AND pH-SENSITIVE POLYMERS WITH COMPEX ARCHITECTURES IN AQUEOUS SOLUTIONS

Filippov A.P.<sup>1,2</sup>, Tarabukina E.B.<sup>1</sup>, Rozanova A.R.<sup>1,2</sup>, Amirova A.I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint-Petersburg, Russia*  
*len.ta@mail.ru*

Self-assembly of macromolecules in aqueous solutions of thermo- and pH-sensitive polymers were analyzed. Linear copolymers of N-isopropylacrylamide with maleic or methacrylic acid, 4-vinylpyridine or allylglycine were studied. Comb-like and star shaped poly-2-alkyl-2-oxazolines were also investigated. Note that poly-2-isopropyl-2-oxazoline is a structural isomer of poly(N-isopropylacrylamide).

The study was carried out using static and dynamic light scattering and turbidimetry. Intensity of the scattered light  $I$ , optical transmission  $I^*$ , hydrodynamic radii  $R_h$  of particles dissolved and their contribution  $S_i$  to the light scattering, and time needed for the solution equilibrium state achievement  $t_{eq}$  were obtained. The progress of these parameters with temperature increase and the change in solution concentration and pH was analyzed to find out parameters of thermosensitivity and peculiarities of macromolecular aggregation of the polymers under investigation.

The obtained results made it possible to understand the effect of the chemical structure of ionic comonomers and the macromolecular architecture on the properties of thermo-responsive polymers in water solutions.

*The financial support was given by the Russian Foundation for Basic Research (project № 18-03-00356\_a).*

## ELECTROSTATIC COLLAPSE OF POLYELECTROLYTES

Nikolai V. Brilliantov

*Department of Mathematics, University of Leicester, Leicester LE1 7RH, United Kingdom*

The mechanism of an electrostatic collapse of strongly charged polyelectrolytes in dilute salt-free solution is considered. We analyse the dependence of the gyration radius  $R_g$  on the Bjerrum length  $l_B$  and reveal a few different conformation regimes, including weak and strong electrostatic collapse. Both cases of good and poor solvents are addressed. A novel effect of an apparent alteration of a solvent quality by condensed counterions is discussed. Our theoretical predictions are confirmed by the MD simulations.

## MODELING ADSORPTION-INDUCED STRESSES IN NANOPOROUS MATERIALS

Gennady Y. Gor

*Department of Chemical and Materials Engineering, New Jersey Institute of Technology*

*University Heights, Newark, NJ 07102, USA*

*e-mail: [gor@njit.edu](mailto:gor@njit.edu) web: <http://porousmaterials.net>*

All nanoporous materials deform when fluids adsorb in their pores, which is known as adsorption-induced deformation [1]. In recent years, there has been significant progress in both experimental and theoretical studies of this phenomenon, driven by the development of new materials as well as advanced experimental and modeling techniques. Also, adsorption-induced deformation has been found to manifest in numerous natural and engineering processes, e.g., drying of concrete, water-actuated movement of non-living plant tissues, swelling of coal and shale, etc. In this lecture, I will briefly summarize the most recent experimental studies on adsorption-induced deformation and proceed with the theoretical description of this phenomenon.

When modeling adsorption-induced deformation of nanoporous materials, there are two main questions: how to predict the stresses in the pores, and how to predict the resulting strains of the materials? I will focus on the former question and outline the two alternative approaches to it using the example of mesoporous solids. The first one, the “solvation pressure” approach, attributes the stress resulting from the fluid adsorption to a normal pressure of a confined fluid on the pore wall [2]. The routes to calculate the solvation pressure will be discussed, and I will illustrate this with the examples for that it works and for that it does not. The latter case can be explained by an alternative “surface stress” approach, which attributes the stress to the tangential forces at the solid-fluid interface. This approach will be illustrated within the BET model [3] and by means of *ab initio* molecular dynamics simulations [4].

1. Gor, G.Y., Huber, P. and Bernstein, N., 2017. Adsorption-induced deformation of nanoporous materials — A review. *Appl. Phys. Rev.*, 4(1), p.011303.
2. Gor, G.Y. and Neimark, A.V., 2010. Adsorption-induced deformation of mesoporous solids. *Langmuir*, 26(16), pp.13021-13027.
3. Gor, G.Y. and Bernstein, N., 2016. Revisiting Bingham’s law of adsorption-induced deformation: changes of surface energy and surface stress. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(14), pp.9788-9798.
4. Gor, G.Y. and Bernstein, N., 2016. Adsorption-induced surface stresses of the water/quartz interface: *Ab initio* molecular dynamics study. *Langmuir*, 32(21), pp.5259-5266.

## CLAYFF FORCE FIELD AND ITS APPLICATION FOR MOLECULAR MODELING OF NANOPOROUS MATERIALS AND THEIR AQUEOUS INTERFACES

Andrey G. Kalinichev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 – IMT Atlantique, Université de Nantes, CNRS/IN2P3), Nantes, France*

*E-mail: [kalinich@subatech.in2p3.fr](mailto:kalinich@subatech.in2p3.fr)*

<sup>2</sup>*International Laboratory for Supercomputer Atomistic Modelling and Multi-Scale Analysis,*

*National Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia*

Molecular-level knowledge of the thermodynamic, structural, and transport properties of water and aqueous solutions confined in nanopores and at interfaces with clays, cement, and other natural and engineered nanomaterials is crucial for quantitative understanding and prediction of many geochemical and technological processes, including mineral weathering, geological carbon sequestration, water desalination, geological nuclear waste storage, etc. Atomistic computational modeling is capable to significantly complement the experimental

investigations of such systems by providing invaluable atomic-scale picture of the materials and processes involved, leading to a greatly improved understanding of the specific effects of the substrate structure and composition on the structure, dynamics and reactivity of the interfacial and nano-confined aqueous solutions. However, accurate and realistic molecular scale simulations of such materials as clays are often challenging, because of the great diversity of their chemical composition the significant degree of their structural and compositional disorder. ClayFF was originally developed in response to a strong need for a robust and flexible force field for classical atomistic simulations of such materials and interfaces, as well as their interactions with organic and bio- molecules in aqueous environment [1]. This lecture will provide a brief overview of the fundamental assumptions and limitations of the ClayFF approach to the atomistic modeling of these complex systems. It will provide examples of ClayFF application to the simulations of a wide range of clay-related and cement-related systems, focusing on the most recent MD simulations leading to the most recent improvements of the original ClayFF parameterization for better agreement with experiments [2-4].

1. R.T. Cygan, J.-J. Liang, A.G. Kalinichev (2004) Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1255-1266.
2. M.Szczerba, A.G.Kalinichev (2016) Intercalation of ethylene glycol in smectites: Several molecular simulation models verified by X-ray diffraction data. *Clays Clay Min.*, **64**, 488-502.
3. Androniuk, C. Landesman, P. Henocq, A.G. Kalinichev (2017) Adsorption of gluconate and uranyl on C-S-H phases: Combination of wet chemistry experiments and molecular dynamics simulations. *Physics and Chemistry of the Earth A/B/C*, **99**, 194-203.
4. M.Pouvreau, J.A.Greathouse, R.T.Cygan, A.G.Kalinichev (2017) Structure of hydrated gibbsite and brucite edge surfaces: DFT results and further development of the ClayFF classical force field with Metal-O-H angle bending terms. *J. Phys. Chem. C.*, **121**, 14757-14771.

#### EFFECTS OF ION ASSOCIATION ON THE BEHAVIOR OF POLYELECTROLYTE SYSTEMS

Elena Yu. Kramarenko

*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia,*

*Leninskie gory, d.1, str.2, 119991*

*kram@polly.phys.msu.ru*

In this lecture, several aspects of theoretical treatment of polyelectrolytes are considered and various non-trivial phenomena resulting from electrostatic correlations taking place at different levels are described. In particular, conformational behavior of polyelectrolyte gels and single polyions in media of various polarities is discussed with the main focus on the effect of counterion nature on their association with charges on polymer chains.

It has been shown theoretically and experimentally that depending on the size of counterions three different types of swelling behavior upon gel ionization can be realized [1]. For bulky counterions gel swells at ionization (pure polyelectrolyte behavior). For small counterions the initial gel swelling at low degree of ionization is followed by its collapse to a dense ionomer conformation, the gel stays in the collapsed state up to the complete gel ionization (polyelectrolyte - ionomer switching). For counterions of intermediate size charging of the gel causes first its swelling, then collapse and finally reswelling (polyelectrolyte - ionomer - polyelectrolyte switching). This distinction in gel behavior with counterions of different types is explained by decreasing tendency for ion pair and multiplet formation with growing counterion dimensions. Computer simulations of polyelectrolyte chain behavior with different type counterions [2] have shown that not only size but also the charge location on bulky counterions significantly alter polyion behavior. In solutions containing mixtures of counterions with bimodal size distribution, the conformations of linear polyelectrolytes depend considerably on the fraction of bulky counterions [3]. Furthermore, a kind of intramolecular microphase separation can take place within a polyelectrolyte globule with the formation of a core-shell particle: the smaller counterions concentrate within the globular core while the bulkier counterions form a shell on the globule surface. The stability of the core-shell globule depends on the relative size of the counterions as well as their fractions in the solution. Thus, fine tuning of the balance between the counterion excluded volume and electrostatic interactions opens new ways for controlling conformational behavior of polyelectrolytes.

1. Philippova, O.E.; Rumyantsev, A.M.; Kramarenko, E.Yu.; Khokhlov, A.R. New Type of Swelling Behavior upon Gel Ionization: Theory vs Experiment. *Macromolecules*, **2013**, *46*, 9359.

2. Gavrilov, A.A.; Chertovich, A.V.; Kramarenko E.Yu. Conformational behavior of a single polyelectrolyte chain with bulky counterions. *Macromolecules*, **2016**, *49*, 1103–1110.
3. Gordievskaya, Yu.D.; Gavrilov, A.A.; Kramarenko, E.Yu.: Effect of counterion excluded volume on conformational behavior of polyelectrolyte chains. *Soft Matter*, **2018**, *14*, 1474 – 1481.

### SELECTIVE ION BINDING AND TRANSPORT BY NARROW MEMBRANE CHANNELS: CHALLENGES AND PROGRESS IN DEVELOPMENT OF NOVEL POLARIZABLE FORCE-FIELDS

Van Anh Ngo<sup>1</sup>, Hui Li<sup>2</sup>, Qiang Cui<sup>3</sup>, Benoit Roux<sup>2</sup>, Dennis Salahub<sup>1</sup>, Sergei Noskov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Center for Molecular Modeling, University of Calgary, Calgary, AB, Canada, T2N 1N4, Canada; <sup>2</sup>Department of Biochemistry and Molecular Biology, University of Chicago, IL, 0637, USA and <sup>3</sup>Department of Chemistry, University of Wisconsin at Madison, WI, 53706, USA  
[snoskov@ucalgary.ca](mailto:snoskov@ucalgary.ca)

Explicit treatment of electronic polarizability in empirical force fields offers the potential to significantly improve the accuracy of molecular simulations of macromolecules in condensed phases with particular importance for studies of metal ions interactions with protein hosts and subsequent transport across cell or artificial membranes. Towards achieving this we have developed a novel polarizable force field based on the classical Drude oscillator model and improved computationally efficient DFT3-TB scheme for studies of ion interactions with membrane proteins used as part of a biotechnology devices (NIS transporters for imaging, gA channel for lipid packing sensing or rapid assessment of drug interactions with membranes). The developed Drude model is computationally accessible allowing for microsecond simulations of macromolecules as well as the application of enhanced sampling and free energy simulations methodologies. Improvements in the model over the additive CHARMM36 force field on the selective ion permeation in model channels and physiologically relevant membrane proteins show the utility of explicit treatment of electronic polarizability in a force field. An overview of the models with explicit treatment of polarization response will be presented along with discussion on the ongoing developments in the force field including soluble metalloproteins, nanosurfaces, ion channels and membrane-localized nanosensors<sup>4</sup>.

1. Wheatley, R. W., Juers, D. H., Lev, B. B., Huber, R. E., & Noskov, S. Y\*. (2015). Elucidating factors important for monovalent cation selectivity in enzymes: E. coli  $\beta$ -galactosidase as a model. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, *17*, 10899-10909
2. Ngo, V., da Silva, M.C., Kubillus, M., Li, H., Roux, B., Elstner, M., Cui, Q., Salahub, D.R. and Noskov, S.Y\*. Quantum Effects in Cation Interactions with First and Second Coordination Shell Ligands in Metalloproteins. *J. Chem. Theor. Comp.*, 2015, *11*(10), pp.4992-5001.
3. Li, H., Ngo, V., Da Silva, M. C., Salahub, D. R., Callahan, K., Roux, B., & Noskov, S. Y. (2015). Representation of ion–protein interactions using the drude polarizable force-field. *The Journal of Physical Chemistry B*, *119*(29), 9401-9416.
4. Zhekova, H., Ngo, V, Da Silva, M, Salahub, DR, Noskov, SY (2017) Selective Ion Binding and Transport by Membrane Proteins – A Computational Perspective, *Coordination Chemistry Reviews*, 345, 108-136

### DESCRIPTION OF MESOSTRUCTURED BLOCK COPOLYMER IONIC GELS IN EQUILIBRIUM WITH LIQUID SOLUTION: EMPLOYING A SIMPLIFIED MEAN-FIELD APPROACH

Victorov A.I.

St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia  
[victorov\\_a@yahoo.com](mailto:victorov_a@yahoo.com)

Known from textbooks, the classical Flory-Rehner theory of polymer networks is often combined with the Donnan theory to take into account electrostatic interactions in polyelectrolyte gels. These mean-field theories describe the polymer gel in terms of average characteristics and do not reflect the gel's structural inhomogeneity and morphology.

In this talk it is shown how these theories can be extended in a simple way to describe microphase-separated block copolymer gels where the morphology of microdomains has a crucial effect on the swelling and the salt uptake of the gel. We focus on gels formed by diblock copolymer molecules that combine hydrophobic subchains and hydrophilic ionic subchains. Depending on the relative length of the ionic and nonionic parts of

the molecule, such block copolymers may form a rich variety of mesoscale structures. Many applications of such gels in medicine, pharmaceuticals, food industry, etc., are based on the difference of solute concentrations in the gel and its environment.

We explain here two Case Studies where we show how to describe: (1) the effect of the mesoscale morphology on the salt uptake of a swollen ionomer gel that contains subchains of a strong polyelectrolyte, and (2) the effect of mesoscale morphology on dissociation equilibrium in a pH-sensitive diblock copolymer gel.

For a spatially nonuniform ionic gel, the salt uptake depends on how the solvent and the polymer are distributed within the gel, viz., the thickness of the swollen polyelectrolyte brush, the shape of the gel microdomains and on the size of the solvent pools that may form in the gel. For gels of different morphologies, the salt uptake is different. The nonuniformity of the gel always results in lowering the effective activity coefficients of salt in the gel. The more nonuniform is the gel the more is the salt uptake. Most substantial deviations from the Donnan rule are found for low and moderately charged gels at relatively low salinity. Such behavior is of particular interest for biomedical applications.

The model derived in Case Study (1) is extended further in Case Study (2) to ionomer gels that contain weak polyelectrolyte chains. For weakly acidic ionomer gels in equilibrium with an external solution of varying pH and salinity, we predict swelling and dissociation equilibria. We show that the degree of dissociation of polyelectrolyte in the gel may substantially differ for different morphologies at given external pH and salinity. The predicted effect of gel's morphology on pH inside the swollen gel is strong enough to play an important role in biological systems, for example, to activate a pH-dependent enzyme.

Case Studies (1) and (2) both illustrate how predictions with the aid of rather simple mean-field approaches help to establish conditions where we expect most pronounced effects of mesostructure's shape.

*We thank the Russian Science Foundation (project # 16-13-10042) for financial support.*

1. A. Victorov. *Fluid Phase Equilib*, 2006, **241**, 334-343.
2. N. Plotnikov, A. Victorov. *Fluid Phase Equilib*, 2007, **261**, 26-34.

## **SOLUBILITY OF DRUG COMPOUNDS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE. METHODS. PROBLEMS. PERSPECTIVES**

M. Kiselev

*Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo, Russia*

*\*mgk@isc-ras.ru*

Supercritical fluid technologies are increasingly used for the synthesis and directed modification of materials and composites. Such functionalized materials are required for a wide range of applications in medicine (e.g., implants and tissue engineering matrices), pharmacy (e.g., increased bioavailability of dosage forms, sustained-release and controlled release). The first step of any such technology is determination of drug solubility in supercritical fluids. The measurement of solubility in supercritical medium is quite complex and time consuming process. Recently, we introduced a new method of solubility measurements on the base of IR spectroscopy. This method is not so much consuming compare to conventional one. On the other hand, there are some artifacts of such methodology close to critical parameters. Taking into account these statements, the computational method of solubility determination might be useful.

Recently, we introduced a new numerical methodology based on the classical DFT within the FMT formalism for assessing the solubility of poorly soluble compounds in scCO<sub>2</sub>. In order to test our methodology, we assess the ibuprofen solubility in scCO<sub>2</sub>. Our chose is motivated by the fact that nowadays solubility of ibuprofen in scCO<sub>2</sub> is well studied experimentally, so a lot of experimental solubility data are available in the literature. Till now, both the thermodynamic and the conformational properties of ibuprofen in different solvent media were extensively studied.

We compare our theoretical results with the MD computer simulations and experimental data which are available in the literature. We show that theoretical results are in good agreement with both the experimental data and the MD simulation results. We show that our approach allow one to predict with good accuracy upper and bottom crossover pressures.



## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ – [BMIm][N(Tf)<sub>2</sub>], [BMPyrG][N(Tf)<sub>2</sub>] и [MO<sub>3</sub>][N(Tf)<sub>2</sub>]**

Гришина Е.П.<sup>1</sup>, Кудрякова Н.О.<sup>1</sup>, Раменская Л.М.<sup>1</sup>, Зотова Е.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*epg@isc-ras.ru*

Ионные жидкости N,N'-диалкилимидазолия, N,N'-диалкилпирролидиния со слабо координирующим бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом ([N(Tf)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) являются предметом многочисленных исследований, в частности, применительно к электрохимическим процессам и устройствам, так как имеют достаточно высокую электропроводность и широкий температурный интервал жидкого состояния. Некоторые соли метилтриалкиламмония ([MO<sub>3</sub>Am]<sup>+</sup>) с анионом [N(Tf)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> также находятся в жидком состоянии при комнатной температуре и представляют интерес как реакционные среды.

В данной работе в широком интервале температур (от -40°C до +150°C) измерена удельная электропроводность трех ионных жидкостей – бис(трифторметилсульфонил)имидов 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIm][N(Tf)<sub>2</sub>], Merck, 99%), 1-бутил-1-метилпирролидиния ([BMPyrG][N(Tf)<sub>2</sub>], Merck, 98%) и метилтриоктиламмония ([MO<sub>3</sub>Am][N(Tf)<sub>2</sub>], ABCR, 99%). Экспериментальные данные аппроксимированы уравнениями Аррениуса и Вогеля-Фулчера-Таммана. Также изучена электрохимическая устойчивость этих ионных жидкостей при повышенных температурах.

Установлено, что при одинаковом содержании примеси воды (0.04 масс.%) удельная электропроводность [BMIm][N(Tf)<sub>2</sub>] незначительно выше, чем у [BMPyrG][N(Tf)<sub>2</sub>], температурное поведение электропроводности к аналогичное. Величина к ионной жидкости [MO<sub>3</sub>Am][N(Tf)<sub>2</sub>] при +150°C на порядок ниже, чем у [BMPyrG][N(Tf)<sub>2</sub>], причем это различие быстро нарастает и при -20°C превышает 2 порядка. В области положительных температур температурное поведение к подчиняется уравнению Аррениуса. При расширении температурного диапазона измерений в область отрицательных температур более корректно применение уравнения Вогеля-Фулчера-Таммана.

Произведение Вальдена имеет близкие значения у [BMIm][N(Tf)<sub>2</sub>] и [BMPyrG][N(Tf)<sub>2</sub>], и более чем в 3 раза ниже у [BMIm][N(Tf)<sub>2</sub>]. Для всех ионных жидкостей выполняется степенной закон Вальдена, однако значения показателя степени у ионных жидкостей с катионами [BMIm]<sup>+</sup> и [BMPyrG]<sup>+</sup> близки по значению и <1 (α=0.92 и 0.93 соответственно), в то время как для [MO<sub>3</sub>Am][N(Tf)<sub>2</sub>] α=1. Из полученных данных следует, что степень ионности выражена сильнее у бис(трифторметилсульфонил)имида метилтриоктиламмония (полная ионизация), но структура катиона с длинноцепными радикалами не обеспечивает высокой электропроводности.

Область потенциалов электрохимической устойчивости («электрохимическое окно») исследованных ионных жидкостей сужается с ростом температуры и при 85°C не превышает 3 В.

## **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БОЛЬШИХ ВОДНЫХ КЛАСТЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ РАСТВОРОВ**

Гринева О.В.

*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Россия*

*ovg@phys.chem.msu.ru*

Квантово-химическому моделированию кластеров воды с молекулами органических соединений, т.е. имеющим состав (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>X<sub>m</sub>, посвящено множество работ, однако в большинстве из них  $n + m < 20$ . Небольшое количество молекул воды позволяет исследовать некоторые локальные характеристики гидратации органических молекул, которые несомненно важны для ряда задач, однако анализ таких черт строения растворов, как, например, образование клатратоподобных структур, невозможен при недостаточном количестве молекул воды.

В докладе будут проанализированы литературные данные о результатах изучения кластеров с  $n + m \geq 20$ , а также представлены собственные данные автора, полученные с помощью программы Gaussian 09 методами DFT (преимущественно) и MP2 с разными базисами. Обнаружено, в частности, что выбор в качестве начального приближения клатратного кластера с полностью правильной системой водородных связей между молекулами воды приводит к сохранению этого строения при переходе к структуре, соответствующей одному из минимумов энергии. Однако если часть атомов водорода направлена так, что водородные связи в начальном приближении отсутствуют, то даже при сохранении правильного расположения атомов кислорода, клатратная структура в процессе минимизации энергии нарушается, и молекула органического соединения оказывается на периферии кластера.

## СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И НАНОСТРУКТУРА ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ – НИТРАТОВ АЛКИЛАММОНИЯ

Седов И.А., Магсумов Т.И., Саликов Т.М., Соломонов Б.Н.  
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
igor\_sedov@inbox.ru

Термодинамические свойства растворов в протонных ионных жидкостях, в отличие от апротонных, до сих пор практически не изучены. Измерение предельных коэффициентов активности в этих растворителях осложняется их значительной летучестью, вязкостью и низкой скоростью растворения. Предполагалось, что одновременное проявление двух факторов – наличия ионных пар и межмолекулярных водородных связей, каждый из которых по отдельности снижает растворимость малополярных соединений, должно привести к гораздо более низкой растворимости алканов в протонных по сравнению с апротонными ионными жидкостями.

Для измерения предельных коэффициентов активности н-алканов и аренов в двух протонных ионных жидкостях, нитрате н-пропиламмония и нитрате н-бутиламмония при 298 К, нами был успешно использован метод газохроматографического анализа равновесного пара. Полученные значения неожиданно оказались гораздо ниже, чем для тех же растворенных веществ в апротонных ионных жидкостях, что означает более высокую растворимость [1].

Для интерпретации наблюдаемого эффекта на молекулярном уровне нами с помощью метода вставки тестовых частиц Видома. были рассчитаны величины избыточного химического потенциала твердых сфер (полостей) в изучаемых протонных и ряде апротонных ионных жидкостей. Установлено, что расчетный избыточный химический потенциал твердых сфер различных размеров в нитрате бутиламмония значительно ниже, чем в его апротонном изомере, нитрате тетраметиламмония и даже ниже, чем в нитрате триметилбутиламмония с гораздо более высоким молярным объемом, что находится в полном согласии с нашими экспериментальными наблюдениями.

Экспериментальные данные [2], а равно и результаты компьютерного моделирования свидетельствуют о том, что нитраты алкиламмония обладают наногетерогенной структурой, состоящей из неполярного (образованного алкильными группами) и полярного (образованного анионами и аммонийными группами) доменов. Нами были рассчитаны и сопоставлены энергии Гиббса сольватации твердых сфер в каждом из этих доменов по отдельности. Тип домена, в котором находится сфера, определялся по типу ближайшего к центру сферы атома растворителя. Оказалось, что образование полости в неполярном домене намного вероятнее, чем в полярном. Таким образом, существование доменной структуры в нитратах алкиламмония приводит к снижению химического потенциала растворенных неполярных молекул за счет их предпочтительной сольватации неполярным доменом, что и объясняет сравнительно низкие коэффициенты активности углеводородов.

1. I.A. Sedov, T.I. Magsumov, T.M. Salikov, B.N. Solomonov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 25352–25359.
2. R. Hayes, S. Imberti, G.G. Warr, R. Atkin. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 13998–14008.

## WATER-SOLUBLE SULFO DERIVATIVES OF N-CONFUSED TETRAPHENYLPORPHYRIN: CHIRAL SELF-ASSEMBLY OF H- AND J-AGGREGATES

Kulikova O.M.<sup>1</sup>, Sheinin V.B.<sup>1</sup>, Koifman O.I.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

<sup>2</sup> Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia  
omk@isc-ras.ru

Supramolecular self-assembly of functional chromophores through non-covalent interactions in aqueous systems, is a subject of considerable and growing interest.

The most studied J-aggregates, based on meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (TPPS<sub>4</sub>) in acidic aqueous media have a morphology of single-walled nanotubes (SWPNT) [1] which are very perspective for the design of various functional nano-materials such as water-splitting nanodevices and photocatalysts [2]. Being achiral molecules, these macrocycles can demonstrate induced chirality in their complexes and aggregates obtained by interaction with chiral environment. It is known that TPPS<sub>4</sub> formed complexes and supramolecular structures with chitosan at different pH values in aqueous solutions and in the solid state [3]. Earlier we presented the way of synthesis of very stable J-aggregates based on water-soluble 2-N-methyl-5,10,15,20-tetrakis-(4'-sulfophenyl)-2-aza-21-carbaporphyrin H<sub>2</sub>MeIP(PhSO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub> zwitter-ion, which formed as the main product of 2-N-

methyl-5,10,15,20-tetraphenyl-2-aza-21-carbaporphyrin sulfonation by sulfuric acid [4]. The inspired peculiarity of obtained J-aggregates is their stability in neutral aqueous solutions, whereas TPPS<sub>4</sub> J-aggregates are stable only at low pH values. J-aggregates and corresponding monomer obtained for the first time and characterized by using wide range of analytic methods. Combination of invertation and methylation leads to dramatic increase of porphyrinic platform basicity.

Using natural polysaccharide chitosan as a scaffold to bind TPPS<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>MeIP(PhSO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub> and its non-methylated analogue in aqueous solutions, we obtained different types of optical active aggregates at various pH values. The interactions between porphyrins and chitosan were studied by circular dichroism (CD) spectroscopy. Varying pH values and porphyrin/chitosan ratios it is possible to control aggregates morphology and supramolecular chirality, and as a result, to obtain homochiral structures. Chiral H-aggregates of water-soluble N-confused porphyrins were obtained at the first time. This amazing feature - homochirality - is the key principle of the living organisms functioning, therefore, its study will allow to make closer to understanding the most important processes in nature.

*This work was supported by Russian Science Foundation, project № 14-23-00204-n.*

1. V.B. Sheinin, E.V. Bobritskaya, S. A. Shabunin, O. I. Koifman, *Macroheterocycles*, 2014, **7**, 209-217.
2. J.A. Shelnut, C.J. Medforth. *Organic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Device Applications*. John Wiley & Sons, Inc. Published, 2013.
3. Synytsya, A. Synytsya, P. Blafkova, K. Volka, V. Kral. *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, **66**, 225–235.
4. V.B. Sheinin, O.M. Kulikova, V.V. Aleksandriiskii, O.I. Koifman, *Macroheterocycles*, 2016, **9**, 353-360.

#### **КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ Co(III), Ni(II) С ГИДРАЗОНАМИ ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТА И ПИРИДИНАКРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

Гамов Г.А.<sup>1</sup>, Завалишин М.Н.<sup>1</sup>, Гашникова А.В.<sup>1</sup>, Хохлова А.Ю.<sup>1</sup>, Александрыйский В.В.<sup>1,2</sup>, Шарнин В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
oxt705@isuct.ru*

Никель известен как аллерген и канцероген. Соединения кобальта способны вызывать сердечную недостаточность. Для связывания и выведения ионов никеля и кобальта из организма могут быть использованы различные хелатирующие соединения, в частности 2,3-димеркаптопропан-1-сульфонат (унитиол). Однако, у некоторых пациентов применение унитиола может вызвать побочные эффекты, в частности лейкопению, аллергические реакции и бронхоспазм, головные боли.

С другой стороны, кобальт и никель являются полезными микроэлементами для ряда болезнетворных микроорганизмов. Никель – существенный кофактор для факторов вирулентности, таких как NiFe гидрогеназа у *H. Pylori* и уреазы у *H. Pylori*, *Proteus mirabilis* и *Staphylococcus saprophyticus*. Кобальт является ферментным кофактором для детерминант вирулентности, включая GlcNAc деацетилазу у *S. Pneumonia* и аргиназу у *H. Pylori*. Лишение этих микроорганизмов необходимых им количеств d-металлов может существенно уменьшить их вирулентность.

Таким образом, представляет интерес расширение круга потенциальных хелатирующих агентов для связывания ионов кобальта и никеля. В качестве таких лигандов могут быть использованы гидразоны, производные пиридоксаль-5-фосфата и гидразидов 2,3,4-пиридинкарбонновых кислот.

Спектрофотометрическим методом был исследован стехиометрический состав комплексов Ni(II), Co(III), установлено, что образуются соединения состава ML' и ML<sub>2</sub>', где L' означает набор всех возможных при данном фиксированном значении pH среды форм лиганда. Основываясь на электронных спектрах поглощения смесей лигандов и ионов с постоянной концентрацией гидразона и переменным содержанием металла, мы определили условные константы устойчивости этих координационных соединений.

Спектрофотометрически и методом ЯМР-спектроскопии установлено, что ион кобальта(II) в комплексе относительно быстро окисляется, образуя комплекс кобальта(III). В обоих случаях ион металла находится в низкоспиновом состоянии.

Связывающая способность гидразона, производного пиколиновой кислоты, по отношению к ионам никеля(II) несколько больше, чем у металлошаперона UreE *Helicobacter pylori*, который доставляет ион металла в уреазу на последнем этапе ее созревания. Таким образом, теоретически указанное основание Шиффа может успешно конкурировать за ион никеля(II) с белком HpUreE.

*Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60017) и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект № 14.Z56.18.877-МК)*

## УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ Cu(II) И Zn(II) С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА, ОБРАЗОВАННЫМИ ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТОМ И ПИРИДИНКАРБОГИДРАЗИДАМИ

Завалишин М.Н., Гамов Г.А., Гашникова А.В., Хохлова А.Ю.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*  
*zavalishin00@list.ru*

Координационные равновесия в растворах играют важную роль в живых организмах. Их изучение способствует лучшему пониманию биохимических процессов, а также может помочь в разработке средств борьбы с некоторыми заболеваниями человека. Примером такого заболевания является болезнь Вильсона-Коновалова, генетически обусловленное нарушение метаболизма меди, приводящее к накоплению ионов меди в тканях организма. Одним из наиболее распространенных препаратов, используемых при лечении данного заболевания, является пеницилламин, который связывает ионы меди в прочные комплексы. Данный препарат обладает рядом побочных действий. Таким образом, представляют интерес разработка новых веществ, способных связывать и выводить медь из организма. В качестве таких соединений могут рассматриваться гидразоны, производные пиридоксаль-5-фосфата и пиридинкарбогидразидов. Условные константы устойчивости комплексов меди(II), цинка(II) с гидразонами пиридоксаль-5-фосфата и пиридин-4-карбогидразида (1), пиридин-3-карбогидразида (2), пиридин-2-карбогидразида (3) были определены спектрофотометрическим методом. Результаты сведены в таблицу:

Таблица

Условные константы устойчивости комплексов меди(II), цинка(II) с гидразонами пиридоксаль-5-фосфата и пиридин-4-карбогидразида (1), пиридин-3-карбогидразида (2), пиридин-2-карбогидразида (3)

M	L	Стехиометрия M:L	lg β
Cu <sup>2+</sup>	1	1:2	11.22±0.17
	2	1:2	11.22±0.11
	3	1:2	11.38±0.14
Zn <sup>2+</sup>	1	1:2	8.73±0.10
	2	1:2	8.72±0.06
	3	1:1	7.24±0.19

Для оценки связывающей способности изучаемых гидразонов по отношению к ионам Cu(II), Zn(II), может быть использован полуэмпирический параметр  $pL_{0.5}$ , предложенный авторами [1]. Из полученных данных следует, что основания Шиффа 1 и 2 будут преимущественно связывать ионы Cu(II) в растворе при одновременном нахождении обоих ионов. Для соединения 3 наблюдается обратная картина. Это объясняется тем, что данный гидразон образует комплексы с Zn(II) состава 1:1.

По нашему мнению, изученные гидразоны, учитывая высокую устойчивость их металлокомплексов в нейтральной среде, могут быть перспективными агентами при лечении симптомов болезни Вильсона-Коновалова либо при острых или хронических отравлениях солями меди(II), цинка (II).

1. С. De Stefano, С. Foti, О. Giuffrè, D. Milea. New J. Chem., 2016, Vol. 40, P. 1443-1453.

*Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60017) и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект № 14.Z56.18.877-МК)*

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И РЕДОКС РЕАКЦИИ КОБАЛАМИНОВ И КОБИНАМИДОВ: СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Сальников Д.С., Макаров С.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*  
*densal@isuct.ru*

Кобаламины (CbIs; витамин B<sub>12</sub>, рис. 1а) являются важными природными комплексами кобальта. В организме человека они выполняют функции биокатализаторов и участвуют в синтезе метионина из гомоцистеина (в качестве кофактора метионин синтазы) и изомеризации L-метилмалонил-КоА в сукцинил-КоА (в качестве кофактора метилмалонил-КоА мутазы). Ион кобальта в витамине B<sub>12</sub> принимает степени окисления 3+, 2+ и 1+ [1].

Аквакобаламин используется в качестве антидота при отравлении цианидом [2]. Другим важным направлением в химии кобаламинов является их модификация с целью получения новых соединений. Комплексы витамина B<sub>12</sub> с биологически важными веществами могут применяться в качестве лекарств [3], гидрофобные производные кобаламина способны выступать в качестве катализатора реакции дегалогенирования органических соединений в неводных средах [4].

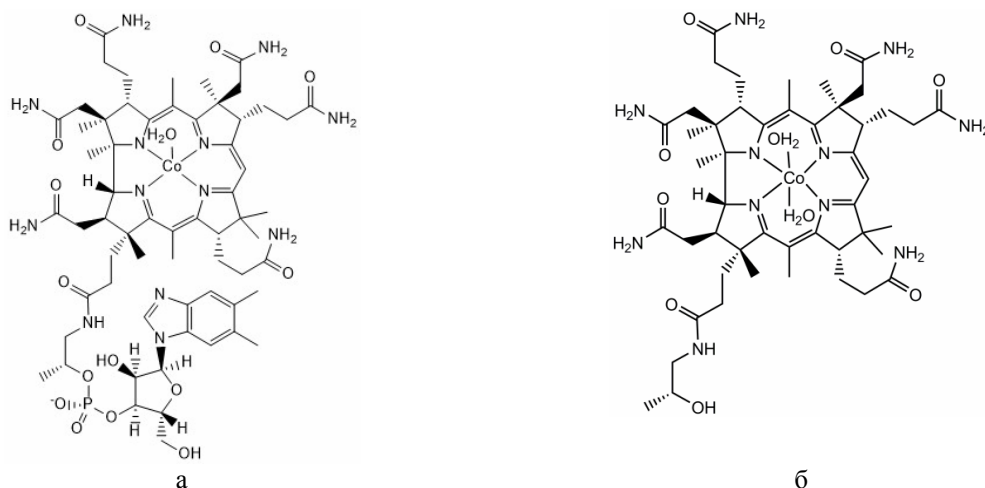


рис. Химическая структура кобаламина (а) и кобинамида (б)

Показано также, что кобинамид (Cbi, рис. 1б) является более перспективным антидотом цианида по сравнению с кобаламином [5] и может использоваться в качестве индикатора для определения цианида в различных объектах [6].

В докладе будут рассмотрены результаты сравнительного исследования процессов комплексообразования и редокс реакций кобаламинов и кобинамида с биологически активными веществами: цианамидом, сероводородом и изониазидом в водных растворах.

1. I. A. Dereven'kov, D. S. Salnikov, R. Silaghi-Dumitrescu, S.V. Makarov, O. I. Koifman *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 309, 68.
2. J. M. Marraffa, V. Cohen, M.A. Howland, *Am. J. Health Syst. Pharm.*, 2012, Vol. 69. 199.
3. F. Zelder *Chem. Commun.*, 2015, 51, 14004.
4. Md. Abdul Jabbar, H. Shimakoshia, Y. Hisaeda, *Chem. Commun.*, 2007, 1653.
5. G. R. Boss. *Clin. Toxicol.*, 2011, 49, 366.
6. J. Ma, P.K. Dasgupta. *Anal. Chim. Acta*, 2012, 736, 78.

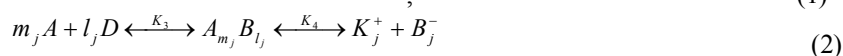
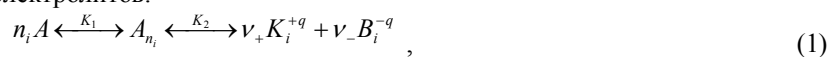
### ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА И ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ РАСТВОРАХ И РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ

Ивашкевич А.Н.

*Государственный социально-гуманитарный университет, Коломна, Россия  
chimecol@mail.ru*

Электропроводность представляет собой наиболее показательную и информативную характеристику раствора, отражающую процессы образования и переноса ионов в растворах электролитов. Величина электропроводности, характер ее зависимости от состава и температуры непосредственно связаны с физико-химическими свойствами компонентов раствора, химическими процессами, протекающими в нем (сольватация, ассоциация, комплексообразование и т.д.). В то же время, электропроводность – одно из наиболее сложных для интерпретации транспортных свойств электролитных систем в силу многообразия существующих в растворе (особенно концентрированном) ионных и ион-молекулярных форм и процессов межйонных, ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий, влияющих на электропроводность.

В бинарных жидких системах электролит (А) – растворитель (D) или другой электролит, в общем случае, существование в растворе ионов, способных переносить заряд, обуславливается процессами автосольватации электролитов и кислотно-основным взаимодействием компонентов с образованием новых электролитов:



Применяя закон действующих масс к данным равновесиям (модель идеального ассоциированного раствора) и гидродинамические уравнения переноса ионов в вязкой среде, получены уравнения зависимости удельной электропроводности от состава:

$$\kappa \eta = Q_j C_A^{n/2} + Q_i C_A^{m/2} C_D^{l/2}, \quad (3)$$

где  $Q_j = \alpha_A \eta_A V_A^{n/2}$ ;  $Q_i$  – величина, зависящая от глубины химического взаимодействия электролита с растворителем и способности ионов переносить заряд;  $\alpha_A, \alpha_D, \eta_A, \eta_D, V_A, V_D$  – удельная электропроводность, динамическая вязкость, молярный объем жидких компонентов;  $n$  – стехиометрический коэффициент процесса ассоциации (автосольватации) и электролитической диссоциации электролита (1),  $m$  и  $l$  – параметры, определяемые величинами констант равновесия и стехиометрическими коэффициентами (2). Равновесий вида (1) и (2) может быть несколько. Это уравнение применимо и к жидким солевым системам.

Анализ уравнения (3) и физико-химических характеристик компонентов, образующих раствор, позволяет сделать следующие выводы:

- чем больше склонность электролита к ассоциации (больше величин  $n$ ) тем при более высокой концентрации будет находиться максимум удельной электропроводности;
- чем больше разница вязкости компонентов, тем при более низкой концентрации электролита появится максимум удельной электропроводности;
- чем больше молярный объем электролита и меньше растворителя, тем при более низкой концентрации находится максимум удельной электропроводности;
- чем на большее количество ионов диссоциирует электролит, тем при более низкой концентрации будет максимум удельной электропроводности.

### КРАУНСОДЕРЖАЩИЕ ДИСТИРИЛБЕНЗОЛЫ – БАЗИС ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

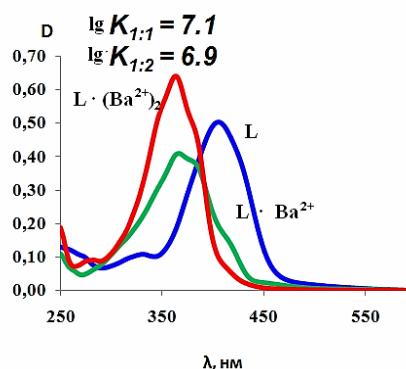
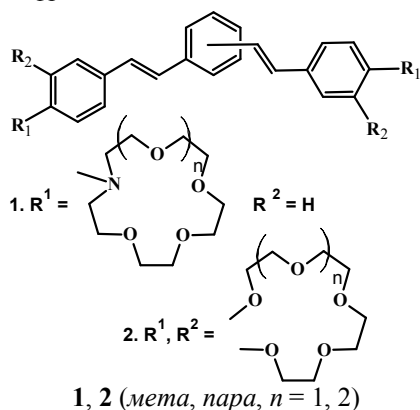
Нуриев В.Н.<sup>1</sup>, Мамедова С.Ф.<sup>2</sup>, Моисеева А.А.<sup>1</sup>, Ольховой И.Д.<sup>1</sup>, Александрова Н.А.<sup>3</sup>,  
Подъячева Е.С.<sup>3</sup>, Громов С.П.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Филиал Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова в Баку

<sup>3</sup>Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия  
[nvn@org.chem.msu.ru](mailto:nvn@org.chem.msu.ru)

Дистирилбензолы – популярный класс ненасыщенных соединений, который интересен своими уникальными спектральными свойствами. Сегодня они рассматриваются, как перспективные строительные субъединицы в создании молекулярных сенсоров и люминесцентных материалов для нужд оптоэлектроники [1]. Внедрение в скелет таких соединений рецепторных фрагментов краун-эфирного типа, с одной стороны, оказывает влияние на электронные свойства сопряженной системы, с другой стороны, позволяет построить супрамолекулярные системы с регулируемыми фотофизическими характеристиками и способностью к фотохимическому переключению [2]. Мы разработали и оптимизировали доступный путь к получению представителей этого семейства, содержащих два краун-эфирных фрагмента.



Спектрофотометрическое титрование **1**  
(пара,  $n = 2$ )  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

Исследование и сравнение спектров поглощения и флуоресценции в присутствии ионов щелочных и щелочноземельных металлов для синтезированных лигандов свидетельствуют о склонности к самосборке супрамолекулярных комплексов различной стехиометрии. Оценка редокс-характеристик таких систем позволяют говорить о влиянии на них комплексообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00076).

1. S. Wang, Y. Liu, H. Liu, G. Yu, Y. Xu, X. Zhan, F. Xi, D.Z. Daoben. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 10618-10621.
2. S.P. Gromov, A.I. Vedernikov, N.A. Lobova, L.G. Kuz'mina, S.S. Basok, Yu.A. Strelenko, M.V. Alfimov, J.A.K. Howard. *New. J. Chem.*, 2011, **35**, 724-737.

## MONTMORILLONITE PARTICLES SIZE DISTRIBUTION AND EDGE SURFACE ORIENTATION USING AFM IMAGING

Sergey V. Kraevskiy<sup>1,2,3</sup>, Marylène Vayer<sup>4</sup>, Christophe Tournassat<sup>5</sup>, Andrey G. Kalinichev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire SUBATECH (UMR-6457), Ecole des Mines de Nantes, F-44307 Nantes, France

<sup>2</sup>BRGM, French Geological Survey, 45100 Orléans, France,

<sup>3</sup>Institute for Theoretical and Experimental Physics, National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, Russia

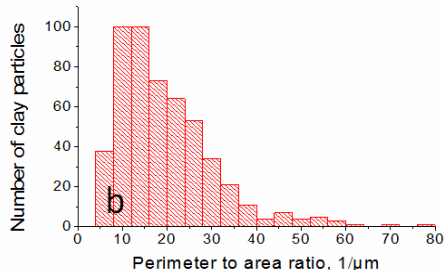
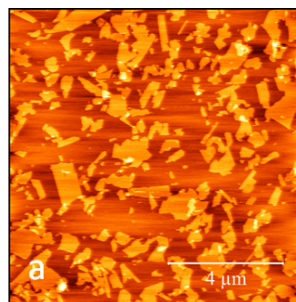
<sup>4</sup>Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CNRS-Université d'Orléans, 45071 Orléans, France

<sup>5</sup>UMR 7327 Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, Université d'Orléans–CNRS/INSU–BRGM, 45071 Orléans, France  
skraevsky@mail.ru

Accurate realistic modeling of adsorption at clay mineral surfaces remains challenging because of the qualitative and quantitative differences in the structure and composition of adsorption sites on the basal surfaces of clay particles and on their edges. According to a recent surface complexation model (SCM) [1], montmorillonite edge surface charge depends significantly on the crystallographic orientation of edge surfaces. The surfaces perpendicular to the [010] and perpendicular to the [110] directions have thus distinct reactivity. In the present work atomic force microscopy (AFM) was used to visualize and quantitatively characterize the geometry and size distribution of montmorillonite particles, with an attempt to determine the crystallographic orientation of clay edges.

We used refined montmorillonite (Kunipia-P, *Kunimine Industry Co. Ltd*) from a Na-type bentonite deposit in Yamagata Prefecture, Japan. Measurements were carried out with dry- and fluid-cells using *Dimension Icon AFM (Bruker)* in contact and Peak Force modes.

Perimeter to area ratio distributions of particles (Fig. 1) were used to calculate edge surface area [2]. The



weighted average of perimeter to area ratios made it possible to calculate the specific surface area of  $4.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  for our sample in good agreement with the value found by Yokoyama et al. [3] for a similar sample ( $5.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Figure 1. (a) Contact mode height AFM image of montmorillonite particles in liquid; (b) histogram of perimeter to area ratio distribution of clay particles.

1. C. Tournassat, J. Davis, C. Chiaberge, C., Grangeon, S. and I. Bourg. 2016, *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 13436-13445.
2. C. Tournassat, A. Neaman, F. Villieras, D. Bosbach. and L. Charlet. 2003, *American Mineralogist*, **88**, 1989-1995.
3. S.Yokoyama, M. Kuroda, and T. Sato. 2005, *Clays and Clay Minerals*, **53**, 147-154.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С ДИГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ В ВОДЕ И РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

Шайымова Ю.Р., Солодов А.Н., Бурилова Е.А., Амиров Р.Р.

Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия

julia\_shayimova@mail.ru

Все большее распространение в технике и в медицине приобретают пленочные слоистые структуры, которые могут быть использованы в аналитической химии в качестве селективных электродов на органические объекты, а также в качестве катализаторов и оптических устройств. Особый интерес представляют металлоорганические пленки на основе комплексов Fe(III) с производными пирокатехина и салициловой кислоты, которые обладают магнитными и оптическими свойствами и образуют очень прочные комплексы. Кроме того, парамагнетизм комплексов Fe(III) позволяет рассматривать их в качестве моделей новых МРТ-контрастных агентов.

В качестве полимерных матриц для пленкообразования можно выбрать водорастворимые полимеры, способные связывать ионы металлов или их комплексы. Некоторые полиэлектролиты могут

образовывать устойчивые комплексы с ионами металлов, а также электростатически связывать их заряженные комплексы, что нашло применение в получении парамагнитных полимеров, а также в процессах удаления тяжелых металлов из сточных вод. В качестве такого полиэлектролита зачастую выступает полиэтиленмин (PEI), который является хелатирующим агентом с высоким содержанием функциональных групп, хорошо растворимым в воде. С другой стороны, он имеет катионную функцию и может связывать анионные комплексы. Еще одним преимуществом PEI является его хорошая физическая и химическая стабильность, а для последующего подбора оптимальных условий образования пленок можно использовать образцы PEI с разной молекулярной массой.

Настоящая работа посвящена исследованию состояния комплексов железа(III) с рядом гидроксидароматических лигандов в растворах полиэтиленмина. Результаты данной работы планируется в будущем использовать для создания металлополимерных пленок различного назначения. Процесс комплексообразования изучался в воде, и в растворах полиэтиленмина разной молекулярной массы.

Методом электронной спектроскопии определены состав, константы равновесия образования и спектральные параметры комплексов железа(III) с рядом ароматических кислот в воде и водном растворе полиэтиленмина (PEI). Добавки полиэтиленмина стимулируют образование анионных трис-комплексов, образуемых железом(III) в более кислой среде по сравнению с водой. В щелочной среде наблюдаемые в растворах полимера изменения спектров объяснены замещением в составе трис-комплексов одного аниона лиганда хелатным фрагментом PEI (NN) с образованием разнолигандного комплекса  $[Fe(HL)_2(NN)]$  вследствие потери катионного характера полиэтиленмина. Использование полиэлектролита разной молекулярной массы не привело к значительным изменениям его влияния на состояние комплексов железа с ароматическими кислотами в растворе. Максимальный эффект наблюдался для полимера с наибольшей молекулярной массой.

*«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00441»*

#### **ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СМЕСЯХ ПОЛИСАХАРИДОВ**

Горшкова М.Ю., Волкова И.Ф., Григорян Э.С.  
*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Ленинский проспект 29, Москва, 119991, Россия  
e-mail: [mgor@ips.ac.ru](mailto:mgor@ips.ac.ru)*

Биосовместимость, биodeградируемость и низкая токсичность полисахаридов обуславливают их широкое био-медицинское применение, в том числе в качестве носителей лекарственных веществ. К числу наиболее востребованных в этой области полисахаридов относятся хитозан и соли альгиновых кислот. Наличие в звеньях этих полисахаридов ионизируемых групп - карбоксильных в альгинатах и аминогрупп в хитозане определяют возможность их участия в реакциях комплексообразования, включая образование полиэлектролитных комплексов (ПЭК) в водных средах. Способность ПЭК претерпевать обратимые фазовые переходы под действием внешних импульсов позволяет рассматривать их как перспективную платформу систем доставки лекарств, действующих по принципу обратной связи. При этом градиент pH среды может рассматриваться как один из импульсов, запускающих действие подобных систем. Известно, что процесс образование ПЭК и свойства комплексов главным образом определяются соотношением зарядов компонентов, кроме этого, важными параметрами являются – длины цепей полиионов и их соотношение, природа полимера. В случае слабых полиэлектролитов – полимеров, несущих группы, способные к де/протонированию, особое значение приобретает среда проведения процесса, поскольку именно кислотность/основность среды определяет количество зарядов на цепях взаимодействующих полиионов. Целью настоящей работы явилось исследование влияния среды на комплексообразование водорастворимого производного хитозана - N-(2-гидрокси-3-триметил-аммоний)пропил-хитозана (ТМХ) и альгината натрия. Взаимодействие полисахаридов исследовано в слабощелочных, нейтральных и слабокислых средах. В слабощелочных средах при pH 9.0 каждый компонент может рассматриваться как сильный полиэлектролит, поскольку карбоксильные группы альгината натрия практически полностью заряжены, а вторичные аминогруппы ТМХ – не ионизованы и не принимают участия во взаимодействии, т.е. соотношение компонентов отвечает соотношению зарядов полиионов. В нейтральных и слабокислых средах наряду с ионизацией вторичных аминогрупп ТМХ, разряжаются карбоксильные группы альгината и соотношение компонентов перестает отражать соотношение зарядов. Именно эти среды интересны с точки зрения биологического применения данной системы: нейтральные - pH= 7,2 отвечают физиологическим условиям; pH=5,5 типично для эндосом, липосом и опухолевых клеток. Закономерности образования и свойства комплексов были изучены методами DLS, измерения  $\zeta$ -потенциала и турбидиметрии в водных средах при pH=9, 7,2 и 5,5. Показано,



что образование растворимых/нерастворимых комплексов определялось главным образом соотношением зарядов компонентов, зависящим от pH среды, соотношением длин цепей полиионов. Получены растворимые комплексы с размерами 170-300 nm стабильные при физиологических значениях pH и ионной силы. Стабильность комплексов к разрушающему действию соли возрастала с уменьшением pH, отражая вклад водородного связывания. Таким образом, разработан способ получения ПЭК полиасхаридов стабильных при физиологических условиях; данные свидетельствуют о перспективности таких комплексов для разработки биосовместимых, pH-чувствительных систем доставки лекарств.

### **МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ОСМОТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ В СПИРТАХ**

Наговицына О.А., Рудаков А.М., Сергиевский В.В.

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия*

Ранее предложена модель для описания концентрационных зависимостей среднеионных коэффициентов активности и осмотических коэффициентов водных растворов электролитов при нормальных условиях. Уравнения модели в качестве эмпирических параметров содержат числа гидратации (сольватации) электролитов. Наряду с расстоянием наибольшего движения, являющимся параметром теории Дебая-Хюккеля, эта модель содержит в качестве эмпирических параметров среднеионные числа сольватации электролита при бесконечном разбавлении, а также средние числа ионной ассоциации, определяемые при мольной доле растворителя, равной нулю. Эта модель математически адекватно описывает закономерности термодинамических свойств. В настоящей работе установлено, что уравнения модели также математически адекватно описывают концентрационные зависимости по коэффициентам активности и осмотическим коэффициентам растворов различных электролитов в алифатических спиртах, определенных различными авторами. Обсуждены закономерности диссоциации и сольватации электролитов в спиртах, а также их зависимость от температуры.

1. Рудаков А.М., Сергиевский В.В. *Журнал физической химии*, 2014, **88**, 593-597.

### **КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОПРОИЗВОДНЫХ ПИРОКАТЕХИНА С ИОНАМИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Гоголишвили В.О., Гилева К.О., Гусев В.Ю.

*Филиал ФГБУН ПФИЦ УрО РАН «ИТХ УрО РАН», Пермь, Россия  
viktoria.gogolishvili@yandex.ru*

Согласно данным современной теории хемосорбции, закрепление флотореагентов на сульфидных рудах можно рассматривать как процесс образования поверхностных координационных соединений с ионами металлов, входящих в их состав. Такой подход позволяет использовать существующие в химии координационных соединений закономерности взаимодействия реагентов с катионами металлов в растворе для прогнозирования их взаимодействия с рудой, содержащей те же катионы.

К перспективным реагентам для использования в области флотации можно отнести азосоединения, в структуру которых входят гетероатомы и функциональные группы, способствующие образованию металлокомплексов. Изучаемые в работе тиазолилазопирокатехин (ТАП) и бензтиазолилазопирокатехин (БеТАП) были апробированы в качестве собирателей на сульфидных медно-никелевых рудах и показали более высокий результат извлечения по сравнению с бутиловым ксантогенатом калия, используемым в настоящее время. В связи с этим, для понимания процессов взаимодействия собирателя с рудами цветных металлов, представляет интерес изучение закономерностей его комплексообразования с ионами этих металлов в растворе.

Определены константы кислотной диссоциации соединений в водных растворах спектрофотометрическим методом ( $pK_{a1}(\text{ТАП}) = 7.12 \pm 0.08$  и  $pK_{a2}(\text{ТАП}) = 11.23 \pm 0.09$ ;  $pK_{a1}(\text{БеТАП}) = 6.90 \pm 0.19$  и  $pK_{a2}(\text{БеТАП}) = 12.66 \pm 0.21$ ). Полученные значения свидетельствуют о том, что реагенты обладают слабыми кислотными свойствами и в условиях флотации, протекающей в водных растворах при значениях pH ~ 10, находятся в однократно ионизированной форме. Можно предположить, что комплексообразование исследуемых соединений с ионами цветных металлов будет проходить в щелочных средах.

Для определения областей существования комплексов реагентов с ионами Cu(II), Co(II), Zn(II) и Ni(II) были изучены зависимости светопоглощения растворов их комплексных соединений с ТАП и БеТАП от pH. Комплексообразование ТАП с ионами Cu(II) проходит при pH ~ 5.4 и в интервале pH = 9.5 – 12.0, Co(II) в интервале pH = 8.0 – 9.0, Zn(II) при pH = 7.5 – 10.2, Ni(II) при pH = 8.0 – 10.4.

Комплексообразование BeТАП с ионами Cu(II) проходит в интервале рН = 7.1 – 11.2, Co(II) в интервале рН = 7.3 – 10.4, Zn(II) при рН = 7.3 – 12.2, Ni(II) при рН = 7.3 – 12.2. Полученные интервалы значений рН позволяют заключить, что условия флотации являются оптимальными для прохождения комплексообразования реагентов с ионами цветных металлов. Соотношение компонентов в комплексах определяли методом молярных отношений. Результаты были подтверждены методом изоляричных серий. Полученные данные позволили установить соотношения [Ni(II)]:[ТАП, BeТАП] = 1:1 и [Cu(II), Co(II), Zn(II)]:[ТАП, BeТАП] = 1:2. С использованием зависимостей оптической плотности от рН проведен расчет констант устойчивости комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант РФФИ №17-03-00727 а).

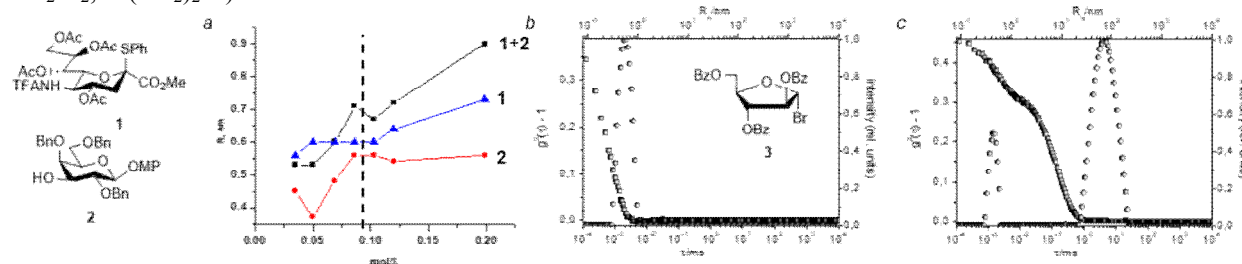
## НАНО- И МЕЗОРАЗМЕРНЫЕ СВЕТОРАССЕИВАЮЩИЕ ЧАСТИЦЫ В ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Орлова А.В.<sup>1</sup>, Лаптинская Т.В.<sup>2</sup>, Малышева Н.Н.<sup>1</sup>, Кононов Л.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
leonid.kononov@gmail.com

Недавние исследования [1-2] показали, что многие макроскопически гомогенные водные растворы, используемые в обычной лабораторной практике, не являются однородными, как принято обычно считать [3]. По данным светорассеяния (СРС и ДРС) в водных растворах низкомолекулярных веществ присутствуют долгоживущие *нано-* ( $R_h \sim 1$  нм) [4] и *мезоразмерные* ( $R_h \sim 10^2$  нм) неоднородности [1-3]. Наши многолетние исследования структуры различных водных и неводных растворов в связи с проводимыми в них реакциями [3] позволяют расширить область существования подобных объектов. Нано- и мезоразмерные светорассеивающие частицы наблюдаются не только в водных растворах (например, в растворах левоглюкозана [5] и ДМСО [6]), но и в растворах замещенных фенолов и различных производных углеводов [7-8] в безводных органических растворителях (MeCN, AcOEt, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl).



**Рис 1.** *a.* Концентрационные зависимости величины гидродинамических радиусов ( $R_h$ ) светорассеивающих частиц в растворах производного нейраминовой кислоты (1), производного галактозы (2) и в растворе их смеси (1+2) в MeCN [7]. *b, c.* Корреляционные функции (квадраты) и распределение по размерам светорассеивающих частиц (круги) для 0.1 М растворов производного арабинозы (3) в MeCN (*b*) и в Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl (*c*).

Полученные результаты указывают на то, что в растворе одного и того же вещества, в зависимости от концентрации, присутствия добавок (см. рис. 1, *a*) или природы растворителя (см. рис. 1, *b, c*) может существовать множество различных супрамолекулярных образований («супрамеров» в нашей терминологии [3]), различающихся по структуре и размеру.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10244).

1. M. Sedláč *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 2726-2737, и указанные в ней ссылки.
2. D. Subramanian *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 5994-6006.
3. L.O. Kononov, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 46718-46734.
4. J. Troncoso *et al.*, *J. Mol. Liq.*, 2017, **241**, 525-529.
5. A.V. Orlova *et al.*, *ChemPhysChem*, 2014, **15**, 195-207.
6. A.V. Orlova *et al.*, *ChemPhysChem*, 2018, submitted.
7. L.O. Kononov *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, 1926-1934.
8. А.В. Орлова и др. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2017, 2173-2179.

**SOLVATION AND ION ASSOCIATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM SALTS:  
MODELING OF ACTIVITY COEFFICIENTS WITH THE EXTENDED DEBYE-HÜCKEL THEORY**

Shilov I.Yu.<sup>1</sup>, Lyashchenko A.K.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia  
ignatshilov@mail.ru*

<sup>2</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia*

The extended Debye-Hückel theory [1] which allows for concentration variation of electrolyte solution static permittivity is employed to predict activity coefficients in aqueous solutions of sodium salts with various univalent anions (NaCl, NaBr, NaI, NaNO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub> and NaSCN) at ambient conditions. Calculations without parameter fitting reproduced the activity coefficients for NaI in the concentration range up to 6 mol/kg and for NaSCN up to 2 mol/kg. In case of other solutions calculations underestimate water activity coefficient at concentrations beyond 0.5 mol/kg. The model was extended to include ion pairing to gain better agreement between calculated activity coefficients and experimental data. The ion pairing equilibrium constants were estimated and compared with available literature values. The extent of ion pairing was found to increase in the sequence NaI < NaSCN < NaBr < NaCl < NaClO<sub>4</sub> < NaNO<sub>3</sub> with violation of the Collins rule [2] in case of polyatomic oxygen-containing anions.

*Financial support by RFBR (grant N 16-03-00725) is gratefully acknowledged.*

1. I.Yu. Shilov, A.K. Lyashchenko. *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 10087.

2. K.D. Collins. *Methods*, 2004, **34**, 300-311.

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ АГРЕГАЦИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА В  
ЖИДКОЙ ФАЗЕ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Алексеев Е.С., Богдан Т.В.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
chemist2014@yandex.ru*

Современные представления о структуре жидкой фазы состоят в том, что жидкость является структурно-неоднородной системой вследствие агломерации молекул, однако сведения о структуре таких агломератов являются очень скудными. Молекулярно-динамическое моделирование является практически единственным способом охарактеризовать взаимное расположение молекул в жидкости и определить строение агломератов.

Бензол (Б) и его хлорсодержащие производные: хлорбензол (ХБ), о-дихлорбензол (ДХБ), о-хлортолуол (ХТ), – широко используются в качестве растворителей, как в промышленности, так и в лабораторном синтезе. В настоящем докладе представлены результаты анализа агрегации молекул в бинарных растворах: Б–ХБ, Б–ДХБ, Б–ХТ, ХБ–ХТ, ХБ–ДХБ, – во всей области концентраций, по данным молекулярно-динамического моделирования (силовое поле OPLS-AA, длина траектории 0.5 нс, число молекул в элементарной ячейке 1000-2700).

На существование молекулярных агрегатов в исследованных системах указывает характерный вид функций радиального и радиально-углового распределения. Молекулярные агломераты были выделены и охарактеризованы по геометрическим критериям (в частности, для хлор-ассоциатов расстояние Cl...Cl 4.35 Å). Получено, что в жидком бензоле агрегация молекул происходит посредством специфических взаимодействий бензольных колец, а в жидких ХБ и ДХБ большое значение имеет галогенная связь. В чистом ХБ наиболее вероятно образование агломератов, состоящих из 6 молекул, тогда как в ДХБ в систему межмолекулярных контактов хлор-хлор включено более 99% молекул модельной системы. Структура ХТ определяется ассоциатами, образованными посредством контактов Cl...Me, а также, как и в случае ДХБ, обнаружена тенденция к образованию единого агрегата.

В бинарных растворах, в зависимости от соотношения компонентов, размер агломератов отличается. При этом для каждой системы можно выделить области концентраций, где характерные особенности отдельных компонентов (функции радиального и радиально-углового распределения, распределение агломератов по размерам) сохраняются. В области малых концентраций одного и другого компонента существуют области неоднородности, связанные с локальной перестройкой структуры растворителя вокруг растворенного вещества.

Данные моделирования

сопоставлены с доступными сведениями о структуре растворов, полученных методом молекулярного светорассеяния и другими экспериментальными методами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 16-03-00931).*

## **SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF AMINO ACID IONIC LIQUIDS BASED ON 1-ALKYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS AT SEVERAL TEMPERATURES**

Alopina E.V., Fedotova V.S., Smirnova N.A.  
*St. Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia*  
*alopina@mail.ru*

Alkylmethylimidazolium salts are considered as a special class of Ionic Liquids (ILs) due to their unique acid-base behavior, biological significance and applications in different fields - such as synthetic chemistry, biology, medicine etc. To design any process involving ILs on an industrial scale, it is necessary to know a range of physical properties (viscosity, density, etc.) of the individual liquids under consideration and those of the solutions. The presence of water in the IL phase can dramatically affect the physical properties of the system [1-3]. The studies of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts with amino acid anions, AAILs, are relatively new, and the experimental data on the AAILs physical properties are still scarce.

In this work AAILs with L-Val, L-Lys, L-Leu as the anions and 1-methyl-3-alkyl-imidazolium as the cations [C<sub>n</sub>mim][AA] (AA = Val, Lys, Leu; n = 4, 8) were successfully synthesized and characterized. The experimental dynamic viscosity and density data of aqueous solutions of these AAILs in the concentration range 0-97 wt % were measured in the temperature range 298.15-318.15 ± 0.05 K. The density data have been used to calculate the molar volumes, V<sub>m</sub>, for all the systems at several studied temperatures. The refractive indices of aqueous solutions of these AAILs in the concentration range 0-97 wt % were measured at temperatures 298.15 K. The densities and the refractive indices of the aqueous solutions with the same AAIL concentration decrease in the following sequence: [C<sub>n</sub>mim][Lys] > [C<sub>n</sub>mim][Val] > [C<sub>n</sub>mim][Leu] (n = 4, 8). It has been stated that in the field of high AAIL concentrations in the binary system water + [C<sub>n</sub>mim][AA] the change in the density values versus the AAIL concentration is nonlinear. The results have been used to understand the anion effects of the AAILs under study on the dependence of physicochemical properties of aqueous AAIL solutions on the effect of the anions.

*Acknowledgements. The reported study was funded by RFBR according to the research project № 16-03-00723a. The NMR measurements were carried out at the Center for Magnetic Resonance, St. Petersburg State.*

1. G. Tao, L. He, W. Liu, L. Xu, W. Xiong, T. Wang, Y. Kou. *Green Chem.*, 2006, **8**, 639–646.
2. N.A. Smirnova, E.A. Safonova. *J. Phys. Chem. A*, 2010, **84**, 1–11.
3. E. Alopina, Yu. Dobryakov, E. Safonova, N. Smirnova, E. Kolobova, L. Kartsova, *Colloids and Surfaces A*, 2018, **544**, 137–143.

## **ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

Рахимова М.М., Рахронов И.Р., Эмомадова Ш.С., Мираминзода Ф.  
*Таджикский национальный университет, г. Душанбе, Таджикистан*  
*muboshira09@mail.ru*

Координационные соединения железа и кобальта с лигандами одно- и многоосновных карбоновых кислот входят в состав многих важных физиологически активных веществ, поэтому на их основе готовят препараты, применяемые для лечения сердечной недостаточности, ишемических нарушений, проходимости периферических сосудов, глаукомы, заболеваний желудочно-кишечного тракта. За счет активности микроэлемента и биолганда координационные соединения переходных металлов лучше усваиваются, оказывают дополнительный стимулирующий эффект на жизнедеятельность, рост и развитие биосистем. Следует отметить и низкую токсичность комплексов. Большую актуальность приобретают гетеровалентные и гетероядерные комплексы, т.к. изучение процессов их образования позволяет моделировать механизм биологических процессов окисления в живых организмах.

Все достижения координационной химии теснейшим образом взаимосвязаны с применением современных расчетных подходов, а также моделирования процессов. Целью настоящей работы было исследование процессов комплексообразования Fe(II), Fe(III), Co(II) и Co(III) в водных растворах одно- и многоосновных карбоновых кислот методом окислительного потенциала Кларка - Никольского в широком интервале температур, ионных сил раствора и концентрационных параметров с привлечением принципов математического и химического моделирования.

Метод окислительного потенциала является высокочувствительным, простым, недорогим в постановке эксперимента и удобным для изучения ступенчатого комплексообразования. Указанным методом определены наклоны кривых экспериментальных зависимостей окислительного потенциала от одного из концентрационных параметров при постоянстве всех остальных. Численные их значения использованы для составления математической модели исследованных систем, по которым согласно теории метода

определены составы формирующихся комплексов. Анализ данных показал, что во всех изученных системах образуются одни и те же комплексы следующего состава:  $[\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ;  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ;  $[\text{FeL}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ;  $[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ;  $[\text{Fe}_3\text{L}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^+$  и  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ , где: L-анионы муравьиной, уксусной, пропионовой, n- и изомасляной, n- и изовалериановой кислот. Методом итерации теоретической и экспериментальной окислительной функции рассчитаны константы образования указанных координационных соединений, их степени накопления и определены оптимальные условия их формирования до pH 7,7.

Установлено, что Co(II) и (III) с одноосновными лигандами формируют 9 комплексов различного состава и устойчивости:  $[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ;  $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ;  $[\text{Co}_2\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ;  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_5(\text{H}_2\text{O})_7]^0$ ;  $[\text{Co}_2\text{L}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^0$ ;  $[\text{Co}_2\text{L}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ ;  $[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ;  $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$  и  $[\text{Co}_2\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^0$ , доминирующие в интервале pH от 0,6 до 10,8. С двухосновной янтарной кислотой железо образует следующие комплексы:  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ,  $[\text{Fe}_2\text{L}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ,  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_4]^0$  и  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2\text{OH}]^0$ , т.е. в двух последних случаях формируются гетеровалентные координационные соединения.

Выявлено, что с аспарагиновой кислотой железо образует комплексы состава:  $[\text{FeHL}]^{2+}$ ;  $[\text{FeL}]^+$ ;  $[\text{Fe}_2\text{L}_2]^{2+}$ ;  $[\text{Fe}_2\text{L}_2(\text{OH})_2]^0$ ;  $[\text{Fe}_3\text{L}_3(\text{OH})_3]^0$ ;  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2\text{OH}]^0$ ;  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_3(\text{OH})_2]^0$ ;  $[\text{FeHL}]^+$ ;  $[\text{FeL}]^0$  и  $[\text{Fe}_2\text{L}(\text{OH})_2]^0$ . Рассчитанные модельные параметры комплексов позволили четко разграничить области их существования и выделения из раствора более стабильных, с высокой степенью накопления форм.

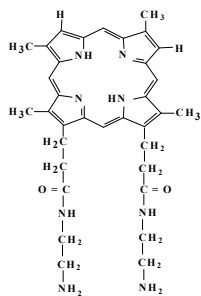
### СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕЙТЕРОПОРФИРИНА IX И ХЛОРИНА e<sub>6</sub>

Кручин С.О.<sup>1</sup>, Кустов А.В.<sup>1,2</sup>, Венедиктов Е.А.<sup>1</sup>, Березин Д.Б.<sup>2</sup>

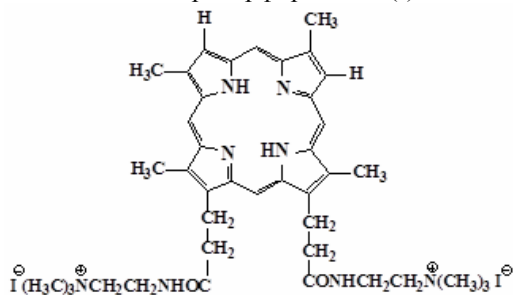
<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия

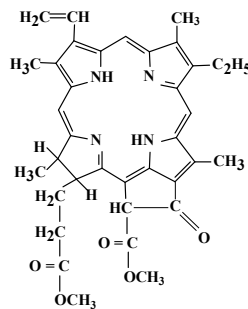
Баланс между гидрофобностью и гидрофильностью является одной из ключевых характеристик, определяющих эффективность фотосенсибилизаторов (ФС) при проведении фотодинамической терапии. Исследование межфазного распределения и его температурной зависимости дает ценную информацию о степени гидрофобности фотосенсибилизаторов (ФС) и их способности к пассивному транспорту через клеточные мембраны. Нами был проведен синтез ряда новых ФС (см. рисунок), исследована способность веществ к генерации синглетного кислорода, а также распределение макроциклов между липидной и водной фазами 25 - 45 °С, моделями для которых служили 1-октанол и фосфатный буфер (pH=7,4), соответственно.



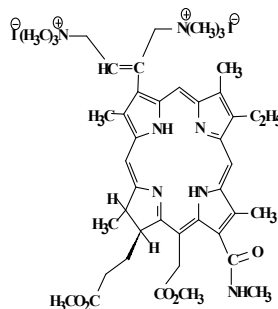
13(2),17(2)-диаминоэтиламин  
дейтеропорфирина-IX (I)



Диодид  
13,17бис((NNN)триметиламиноэтиламин)  
дейтеропорфирина-IX(III)



Метилфеорбид а (II)



Дийодид 3(1),3(2)-бис-(2-NNN-  
триметиламиноэтиламин)амид хлорина e<sub>6</sub> (IV)

Обнаружено, что в неполярных средах все соединения активно генерируют синглетный кислород с величиной квантового выхода 0.5-0.7. Соединения I и II имеют низкую гидрофильность и накапливаются почти полностью в липидной фазе, и эта тенденция усиливается с ростом температуры. В свою очередь, дизаряженные производные (III, IV) обнаруживает высокое сродство к воде, которое почти не зависит от температуры. В докладе будут представлены и обсуждены величины термодинамических функций переноса ФС из липидной в водную фазу, рассмотрены движущие силы мембранного транспорта и рассмотрены прикладные аспекты использования потенциальных ФС на практике.

*Работы выполнены при поддержке РНФ (проект № 15-13-00096)*

## **ДИНАМИЧЕСКАЯ СОРБЦИЯ ПАРОВ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДА**

Лермонтов Анатолий

Соктрейд Ко, Москва [asl@soctrade.com](mailto:asl@soctrade.com) (+7 495 604 44 44)

Метод динамической сорбции паров в настоящее время широко применяется для изучения поведения веществ и материалов в условиях переменной влажности и переменного содержания паров различных веществ при различной температуре окружающей среды. С помощью данного метода возможно определение параметров адсорбции/десорбции, основных характеристик пористых материалов, поверхностной энергии, стехиометрии и устойчивости сольватов и других характеристик веществ, важных для последующего прогнозирования их поведения при хранении и использовании. Основными отличиями динамического метода от статического является ускорение достижения равновесия за счет непрерывного подхода паров к поверхности исследуемого вещества, повышение точности анализа, возможность исследования конкурентной адсорбции/сольватации, а также работа в условиях низких концентраций паров в области Генри.

В докладе на примере продукции компании Surface Measurement Systems приводятся примеры применения данного метода в различных областях науки и производства, а также показано современное состояние приборов для проведения исследований различных объектов.

## **ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА С АМИНОКИСЛОТАМИ**

Давлатшоева Дж.А., Бобоев М.У., Эшова Г.Б., Файзуллоев Э.Ф., Квятковская Л.В.

*Таджикский национальный университет, г. Душанбе, Таджикистан*

*muhammadiso1@mail.ru*

Исследование процессов комплексообразования металлов с различными природными аминокислотами, которые содержат О, N- донорные группы, является одним из наиболее перспективных и приоритетных направлений бионеорганической, координационной, физической и неорганической химии. Наиболее важными являются координационные соединения железа и цинка, входящие в состав сложных биоккомплексов живых объектов, биополимеров. Они обладают необычными, уникальными свойствами. Исследование процессов их комплексообразования и природы связи металлов с лигандами развивает представления о фундаментальных основах химии, помогают выявить неизвестные свойства, следовательно, новые аспекты применения координационных соединений и аминокислот.

Кроме того, комплексы с аминокислотами являются универсальными моделями для изучения вопросов конкурентной координации, определения роли микроэлементов и лигандов в биологических объектах. Особое место занимают координационные соединения цинка и железа с аминокислотами, так как на их основе получают высокоэффективные сердечно-сосудистые, ноотропные, противовоспалительные лекарственные препараты, иммуномодуляторы без побочного действия.

Наиболее характерным свойством аминокислот является способность образовывать координационные соединения. Поэтому, целью данной работы было исследование процессов образования комплексов цинка с изолейцином и триптофаном методом рН-метрического титрования, а также железа(II) и (III) с глицином методом окислительного потенциала.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что цинк в водном и физиологическом растворах при различных температурах (от 293 до 343 °К) с изолейцином и триптофаном всегда образует 4 координационных соединения следующего состава:  $[Zn(HL)(H_2O)_3]^{2+}$ ;  $[Zn(HL)_2(H_2O)_2]^{2+}$ ;  $[ZnL(H_2O)_3]^+$  и  $[Zn(L)_2(H_2O)_2]^0$ , где: HL-цивтер ионная форма, L- анионная форма изолейцина и триптофана. Для всех изученных систем составлены химические модели равновесий и рассчитаны константы образования комплексов, их максимальные степени накопления. На состав образующихся

комплексов температура не влияет, но область их формирования смещается в сторону меньших значений pH, изменяются значения констант устойчивости. Процессы формирования координационных соединений в физиологическом растворе по сравнению с водным также смещаются в сторону меньших значений pH.

Анализом экспериментальных кривых зависимости окислительного потенциала от концентрационных переменных в интервале pH 0,5 до 8,5 составлены математические и химические модели существующих в системах равновесий и показано образование 11 глицинатных комплексов железа следующего состава:  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ ,  $[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{HL})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ ;  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{HL})\text{L}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , где: HL-цвиттер ионная форма, L- анионная форма глицина. Методом итерации теоретической и экспериментальной окислительной функций рассчитаны константы образования координационных соединений и их степени накопления.

## **СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИПЕПТИДОВ С МИЦЕЛЛАМИ АНИОННЫХ ПАВ**

Баранников В.П., Баделин В.Г.

*Институт химии растворов им Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
vrb@isc-ras.ru*

Взаимодействие пептидов и протеинов с мицеллярными агрегатами поверхностно активных веществ лежат в основе различных биохимических процессов. Закономерности и механизм этого взаимодействия определяется балансом электростатических и гидрофобных сил. В данной работе на основе экспериментальных данных и квантово-химических расчетов рассматриваются закономерности взаимодействия дипептидов аланинового ряда ( $\alpha$ -Ala- $\alpha$ -Ala,  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala,  $\alpha$ -Ala-Nlu,  $\alpha$ -Ala-Val) с мицеллами додецилсульфата натрия. Все экспериментальные данные получены для области существования сферических мицелл.

Калориметрическим методом показано, что взаимодействие мицелл с пептидами  $\alpha$ -Ala- $\alpha$ -Ala,  $\alpha$ -Ala-Nlu,  $\alpha$ -Ala-Val является эндотермическим процессом. Положительные величины энтальпий взаимодействия возрастают с увеличением добавки пептида до соотношения концентраций пептид/ПАВ, равного 0.2. При дальнейшем добавлении пептида энтальпия взаимодействия или остается постоянной, или слабо уменьшается. Калориметрические данные показывают доминирование эффектов дегидратации и взаимодействий с участием гидрофобных фрагментов. Исключение составляет пептид  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala (цвиттер-ион имеет линейную структуру), для которого взаимодействие с мицеллами является экзотермическим процессом.

При взаимодействии с мицеллами в спектрах ЯМР наблюдаются изменения химических сдвигов  $^1\text{H}$ . В сторону слабого поля изменяются химсдвиги для атомов водорода в составе группы CH соседней с  $\text{NH}_3^+$  и одной из двух групп  $\text{CH}_3$  для  $\alpha$ -Ala- $\alpha$ -Ala; всех групп  $\text{CH}_2$  для  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala; групп CH,  $\text{CH}_3$  (во фрагменте Ala) для  $\alpha$ -Ala-Nlu. В сторону сильного поля смещаются сигналы  $^1\text{H}$  для групп NH,  $\text{CH}_3$  (во фрагменте Nlu). Эти данные свидетельствуют об участии указанных групп во взаимодействии с мицеллами.

На основании данных метода динамического светорассеяния установлено, что диаметр мицелл возрастает на 0.1 нм при небольших добавках пептида и далее уменьшается до размера на 0.1 нм меньшего по сравнению с исходной мицеллой. Отрицательные значения дзета-потенциала анионных мицелл додецилсульфата натрия уменьшаются при добавлении пептидов, находящихся в цвиттер-ионной форме. Наибольшие изменения заряда мицелл отмечено при добавлении  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala. Полученные данные указывают, что при взаимодействии с пептидами наблюдается изменение параметров двойного электрического слоя мицелл, сжатие заряженных групп мицеллы и вытеснение молекул воды из ее каналов.

Квантово-химическим методом получены структуры комплексов дипептидов с димером SDS, моделирующим фрагмент мицеллы. Показано существование комплексов с расположением пептида в двойном электрическом слое и комплексов с вхождением пептида в канал мицеллы.

На основании комплекса полученных данных обсуждаются возможности применения «ковровой» модели взаимодействия мицеллы с изученными пептидами и модели, предусматривающей вхождение цвиттер-иона пептида в канал мицеллы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01032-а*

## **ВЛИЯНИЕ ФОТООБЛУЧЕНИЯ НА ВНУТРЕННИЙ И ВНЕШНИЙ КОМПЛЕКСЫ ПОРФИРИНОВ С ДНК**

Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С., Губарев Ю.А.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
gua@isc-ras.ru*

Фотохимические процессы с участием порфиринов интенсивно исследуются как с позиций фундаментальной науки, так и с точки зрения практического использования при разработке новых фотохимических методов в биохимии и медицине. Соединения порфиринового класса рассматриваются как биомаркеры, сенсоры и фотосенсибилизаторы. Также в настоящее время динамично развивается направление исследования взаимодействия ДНК с различными низкомолекулярными лигандами, среди которых особое место занимают соединения порфиринового класса. Они могут образовывать с ДНК устойчивые комплексы, а их фотокаталитическая активность может провоцировать различного рода изменения в ДНК под действием света. Одним из наиболее широко исследуемых порфиринов с точки зрения биохимии является 5,10,15,20-тетраakis-(4-N-метилпиридил)порфин (ТМРyP4), однако данные по фотовоздействию на комплексы ТМРyP4 с ДНК противоречивы. Поэтому целью данной работы являлась оценка влияния типа комплекса, а также положения N-CH<sub>3</sub><sup>+</sup> групп порфиринов на структурные изменения в молекуле ДНК при фотооблучении комплексов порфирина с ДНК.

В качестве катионных порфиринов исследовались два изомера 5,10,15,20-тетраakis-(4-N-метилпиридил)порфин (ТМРyP4) и 5,10,15,20-тетраakis-(3-N-метилпиридил)порфин (ТМРyP3), отличающихся положением NCH<sub>3</sub><sup>+</sup> группы в фенильном кольце порфирина и, как следствие, степенью свободы вращения фенильных колец порфирина относительно центрального макрокольца. Установлено, что при мольном соотношении ДНК/порфирина равно 2.2 и 3.9 для ТМРyP3 и ТМРyP4, соответственно, формируются интеркаляционные комплексы. Уменьшение соотношения R до 0.4 и 0.8 для ТМРyP3 и ТМРyP4, соответственно, приводит к формированию преимущественно внешних комплексов с π-π-стекинговым взаимодействием порфириновых хромофоров, которые удерживаются около фосфатного скелета ДНК, в основном, электростатически. Каждый тип комплексов охарактеризован по методу Скетчарда. Выявлено, что в процессе интеркаляции аффинность связывания ДНК с ТМРyP4 выше, чем с ТМРyP3, в то время как расклинивающий эффект ТМРyP3 больше чем ТМРyP4. Различия между изомерами порфиринов в большей степени проявляются при фотооблучении их комплексов с ДНК. Установлено, что облучение интеркалятов порфиринов с ДНК приводит к фрагментации ДНК, причем в случае ТМРyP4 образуются осколки ДНК разного размера. Облучение внешних комплексов порфиринов с ДНК приводит к расщеплению ДНК (ТМРyP3 и ТМРyP4) и частичной деструкции комплекса по причине фотолиза порфирина (ТМРyP3).

Проведенное исследование показало, что положение катионного заместителя в порфирине существенно влияет на сродство ДНК к порфиринам, степень расклинивания пар азотистых оснований, удлинение молекулы ДНК. Установлено, что фотооблучение интеркаляционных комплексов ДНК с порфиринами приводит к фрагментации ДНК, причем в случае более крупного интеркалята (ТМРyP3) образуются более крупные осколки, при этом сам мета-замещенный порфирин подвергается фотолизу. Фотовоздействие на внешние комплексы ДНК приводит к расщеплению ДНК, без фрагментации. Полученные сведения могут быть полезными при выборе стратегии новых фотохимических методов в фотобиохимии, фотомедицине.

## **ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ И АССОЦИИИ ПРОЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaCl**

Дмитриева О.А.<sup>1</sup>, Бухнер Р.<sup>2</sup>, Федотова М.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт физической и теоретической химии, Регенсбург, Германия  
dmitrievao.a@yandex.ru*

Пролин (Pro) является природным биопротектором, обладающим высокой защитной активностью против анфолдинга и денатурации белков, вызванных различными абиотическими стрессами, такими как пониженные или повышенные температуры, высокое содержание солей в среде и другие. Pro накапливается в клетках живых организмов в ответ на внешние неблагоприятные воздействия [1]. Согласно экспериментальным данным [2, 3], молекулы Pro исключены из прямого контакта с поверхностью белка. Это означает, что взаимодействие Pro с белком происходит через слой молекул воды, т.е. гидратация Pro должна играть важную роль в его биопротекторном механизме. Однако особенности гидратации Pro, а также особенности его связывания с неорганическими ионами до сих пор окончательно не установлены.



Мы представляем результаты исследования гидратации и ассоциации Pro в водном растворе NaCl в диапазонах концентраций пролина  $0.6 < c(\text{Pro})/M < 3$  и соли  $0 < c(\text{NaCl})/M < 2$ . Данные были получены методом интегральных уравнений в 1D- и 3D-RISM (Reference Interaction Site Model) приближениях и методом спектроскопии диэлектрической релаксации (СДР). Для последнего был использован частотный диапазон 0.05 – 89 ГГц.

Для исследуемых систем добавление соли в водный раствор пролина незначительно влияет на его структурные параметры гидратации. При добавлении соли в систему до 2 М избыточное эффективное гидратное число Pro, полученное из данных СДР и характеризующее изменение количества молекул воды, связанных с растворенными веществами, увеличивается на ~1 молекулу H<sub>2</sub>O на эквивалент соли. Полное гидратное число Pro, полученное методом RISM, уменьшается на ~ 1 молекулу воды при добавлении NaCl до 2 М и составляет в зависимости от концентрации Pro в растворе ~ 24 (0.6M) / 23 (1M) / 21 (3M) молекул воды. При этом независимо от концентрации Pro и соли в ближнем окружении –COO<sup>-</sup> группы находится ~7 молекул воды, из которых ~ 4 H-связаны, а в ближнем окружении NH<sub>2</sub><sup>+</sup> – ~4 молекул H<sub>2</sub>O, половина из которых H-связаны с иминогруппой. Согласно результатам расчетов, молекулы воды находятся на значительном удалении от центра пирролидинового кольца Pro, что свидетельствует о слабой гидратации кольца. Результаты обоих методов показывают возможность образования ассоциатов Pro с ионами Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> в растворах.

*Работа выполнена в рамках госзадания, номер государственной регистрации темы 1201260481.*

1. L. N. Csonka. *Microbiological reviews*, 1989, **53**, 121-147.
2. D. W. Bolen, I. V. Baskakov. *Journal of molecular biology*, 2001, **310**, 955-963.
3. T. Q. Faria, et al. *Journal of Biological Chemistry*, 2004, **279**, 48680-48691.
4. L. R. Singh, et al. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2011, **8**, 1-23.

#### **ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ И МОНОЭТАНОЛАМИНЕ**

Солонина И.А.<sup>1</sup>, Родникова М.Н.<sup>1</sup>, Киселев М.Р.<sup>2</sup>, Хорошилов А.В.<sup>1</sup>, Широкова Е.В.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*  
<sup>2</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*  
*rodnikova@igic.ras.ru*

Водные растворы диметилсульфоксида (ДМСО) широко применяются в криобиологии из-за большого переохлаждения жидкой фазы. Представляло интерес исследовать другие системы диметилсульфоксида в растворителях, обладающих большим переохлаждением. К таким растворителям относятся этиленгликоль (ЭГ) и моноэтанолламин (МЭА), так же как и вода, обладающих пространственной сеткой водородных связей, чья устойчивость объясняет сильное переохлаждение их жидких фаз.

Были построены фазовые диаграммы систем ДМСО - ЭГ и ДМСО - МЭА (метод дифференциально-сканирующей калориметрии). Жидкая фаза исследована методами: спин-эха на протонах - получены коэффициенты самодиффузии молекул ДМСО, ЭГ и МЭА; колебательной спектроскопии и малоугловым рентгеновским рассеянием – структура жидкой фазы. Сольвофобные эффекты исследованы методами денсиметрии (расчет объемных свойств) и рассеяния света.

Исследуемые модельные системы могут быть предложены в качестве криопротекторов.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН в сфере фундаментальных научных исследований при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта №16-03-00897.*

#### **COMPARISON OF IONIC LIQUIDS AND HIGHLY CONCENTRATED ELECTROLYTE SOLUTIONS: SIMILARITY AND DIFFERENCES IN STRUCTURE AND IN DYNAMICS**

Matveev V.V.  
*St. Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*  
*v.matveev@spbu.ru*

Ionic liquids (IL), i.e. salts with an organic cation and a low melting point, are in recent decades the most actual liquid systems. This is due to their unique physicochemical properties and application prospects in various fields of science and technology. ILs are widely studied using various experimental techniques and computer simulation methods.

Nuclear magnetic resonance (NMR) is one of the most effective methods of studying liquid systems. Ionic liquids represent a favorable target of all three of the main varieties of NMR technique -- spectra, relaxation,

diffusometry – to obtain extensive and, in many cases, unique information both on the local structure and on the translational and orientation dynamics in these systems.

In the first part of the report the main results reached by NMR for ILs of various types are briefly analyzed. The additional opportunities of the technique in such systems are demonstrated in comparison with normal liquids and solutions of inorganic salts. Characteristic examples of temperature dependences of spin-lattice NMR relaxation of  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  nuclei for some imidazolium-based ILs are shown. These dependences allow one to obtain information concerning the orientation mobility of the cation functional groups as well as of ions mobility as a whole [1, 2]. Also we demonstrate some errors in interpretation of the experimental relaxation data which were used in earlier published articles.

Besides we considered achievements of NMR spectroscopy in the testing of electrolytes, which are promising for use in supercapacitors and other electrochemical devices of new generations. For example, solutions of inorganic salts in so-called "protic" ILs show the effectiveness of the use of NMR to study their local composition and structure [3].

In the second part of the report current ideas are discussed about the heterogeneous structure of some ionic liquids and IL-based liquid systems. We have analyzed the existing data on possible heterogeneity which were obtained by various techniques, including NMR.

The work was partly supported by RFBR, grant #17-03-00057. The NMR measurements have been carried out partially in the Center for Magnetic Resonance of Research Park of St. Petersburg State University

1. V.V. Matveev *et al.* PCCP. 2014, **16**. 10480-10484.
2. V.V. Matveev *et al.* Magn. Reson. Chem., 2018, **56**. 140-143.
3. V.V. Matveev *et al.*, to be submitted.

### КРАУНСОДЕРЖАЩИЕ СТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ: ДИМЕРИЗАЦИЯ И СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЕ [2+2] ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ

Лобова Н.А.<sup>1,2</sup>, Александрова Н.А.<sup>1</sup>, Лач Е.А.<sup>1,2</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>, Ушаков Е.Н.<sup>3</sup>,  
Кузьмина Л.Г.<sup>4</sup>, Громов С.П.<sup>1,2</sup>

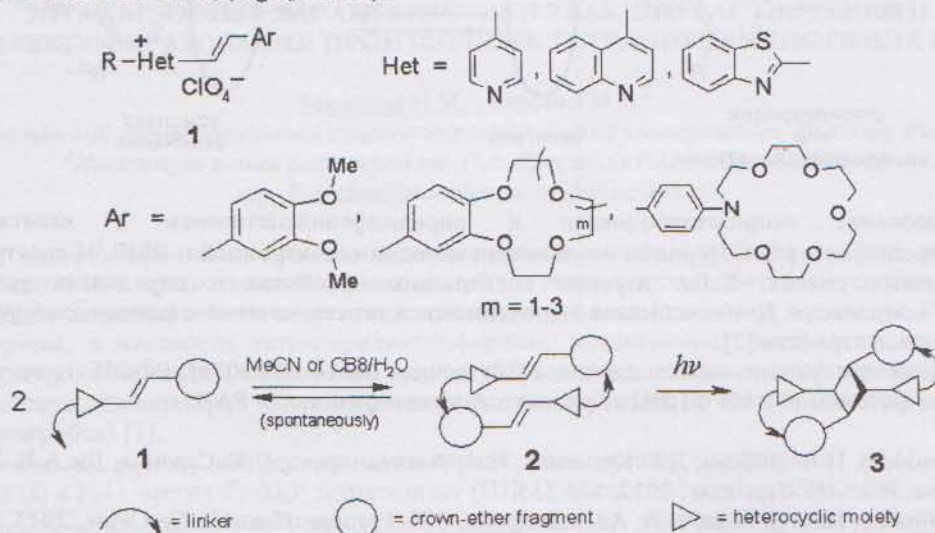
<sup>1</sup>ЦФ РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (ГУ), Долгопрудный, Россия

<sup>3</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
lobova\_n\_a@mail.ru

Были получен ряд стироловых красителей **1**, содержащих краун-эфирный фрагмент и линкеры различных свойств в составе *N*-заместителя гетероциклического остатка. Было обнаружено, что красители **1** могут спонтанно образовывать димерные комплексы **2** псевдоциклической структуры по типу «голова-к-хвосту» как в твердом состоянии, так и в растворах благодаря множественным супрамолекулярным взаимодействиям. Константы димеризации для красителей **1** были оценены методом ЯМР  $^1\text{H}$ -титрования в  $\text{MeCN-d}_3$  ( $\log K_d$  до 8.0).



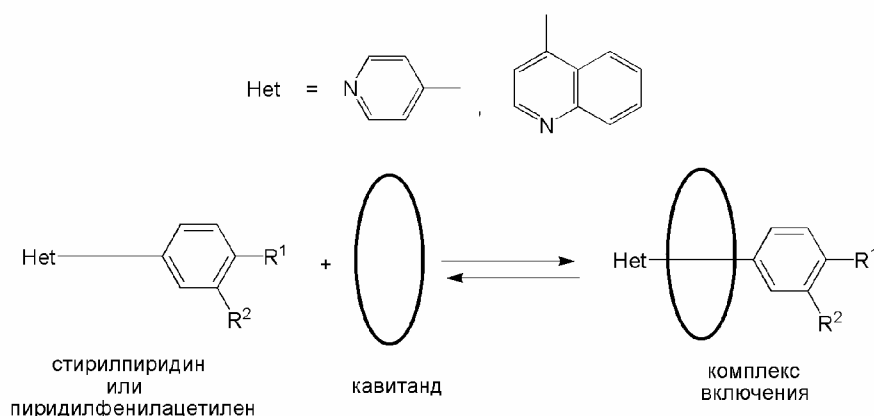
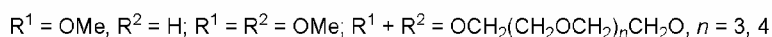
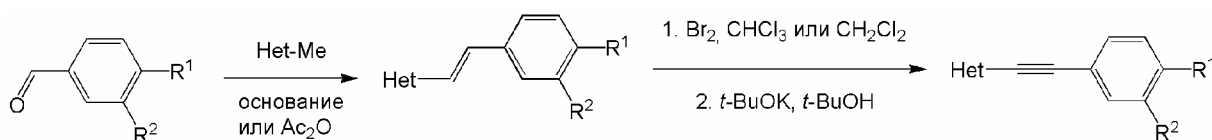
Облучение димерных комплексов **2** видимым светом в растворах, тонких поликристаллических пленках и монокристаллах вызывает стереоспецифическую реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана **3**. Вероятность протекания реакции фотоциклоприсоединения и её квантовый выход определяются стерическим объёмом заместителя в арильном фрагменте, природой гетероциклического остатка и свойствами *N*-заместителя в красителях **1**. Структуры **1-3** были изучены методами РСА и ЯМР-спектроскопии и электронной спектроскопии.<sup>1,2</sup> Димерные комплексы **2** могут быть использованы в системах оптической записи информации.

1. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Kuz'mina L.G., Dmitrieva S.N., Strelenko Yu.A., Howard J. A.K., *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 11416.
2. Ushakov E.N., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Dmirtieva S.N., Kuz'mina L.G., Moiseeva A.A., Howard J.A.K., Alfimov M.V., Gromov S.P., *J. Phys. Chem. A.*, 2015, **119**, 13025.

## САМОСБОРКА СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И КАВИТАНДОВ

Александрова Н.А., Лобова Н.А., Ведерников А.И., Громов С.П.  
Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия  
[11aha11@rambler.ru](mailto:11aha11@rambler.ru)

На основе ранее разработанных методов синтеза, были получены краунсодержащие и метоксипроизводные гетарилфенилэтиленов и гетарилфенилацетиленов рядов 4-пиридина и 4-хинолина [1].



Комплексообразование стирилгетероциклов и пиридилфенилацетиленов с кавитандами –  $\beta$ -циклодекстринами, кукурбит[7]урилом исследовали методами электронной и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии в водно-органических смесях. Были изучены спектральные свойства и определена устойчивость образующихся комплексов. Для комплексов включения типа «гость–хозяин» с кавитандами установлено псевдоротаксановое строение [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-13-00076), РФФИ (проект № 18-03-00214) и Центра фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

1. А.И. Ведерников, Н.А. Лобова, Л.Г. Кузьмина, Н.А. Александрова, С.К. Сазонов, Дж.А.К. Ховард, С.П. Громов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2012, 146-155.
2. А.И. Ведерников, Н.А. Лобова, Н.А. Александрова, С.П. Громов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 2459-2472.

## СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГИДРИРОВАННЫХ МЕЗО-ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ

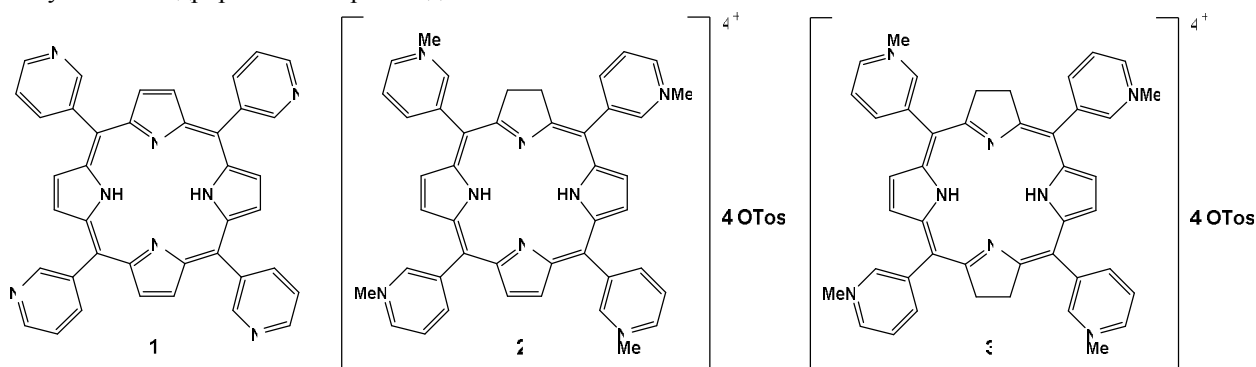
Любимцев А.В.<sup>1</sup>, Семейкин А.С.<sup>1</sup>, Жеглова Н.В.<sup>1</sup>, Сырбу С.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
alexlyubimtsev@mail.ru

Тетрапиррольные макрогетероциклы являются представителями органических соединений, находящих широкое применение в медицине и экологии. Существующие препараты на основе порфиринов и родственных соединений зарекомендовали себя эффективными фотосенсибилизаторами в диагностике и лечении онкологических заболеваний. Число публикаций в мировых научных изданиях, посвященных поиску еще более эффективных соединений в ряду макрогетероциклов, неуклонно растет. Не менее актуальной проблемой является разработка методов повышения эффективности действия существующих лекарственных препаратов, заключающихся в конструировании на их основе новых супрамолекулярных систем, обладающих улучшенными характеристиками, по сравнению с индивидуальными компонентами. Комбинация в активной составляющей лекарственного средства нескольких соединений, каждый из которых обладает индивидуальными характеристиками и способствует увеличению суммарной эффективности действия, также определяет актуальное направление исследований.

В настоящем исследовании нами проведено детальное исследование экспериментальных аспектов реакции восстановления 5,10,15,20-тетра-(пиридин-3-ил)порфина (**1**) с последующей кватернизацией полученных гидрированных производных.



Впервые из смеси хроматографически выделены и полностью охарактеризованы 5,10,15,20-тетра-(пиридин-3-ил)хлорин и 5,10,15,20-тетра-(пиридин-3-ил)бактериохлорин, что позволило получить на их основе соответствующие индивидуальные водорастворимые производные **2** и **3**.

Проведено комплексное исследование свойств синтезированных гидрированных порфиринов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 16-13-10453)

## ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ РАСТВОРЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАПИРИДИЛПОРФИНА В ВОДЕ

Березина Н.М.<sup>1</sup>, Березин М.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново Россия  
sky\_berezina@rambler.ru, mbb@isc-ras.ru

Применение калориметрического метода к исследованию сольватационных свойств порфириновых молекул представляет существенный практический и теоретический интерес, поскольку позволяет непосредственно охарактеризовать энергетику межчастичных взаимодействий в растворе. Растворимые в воде порфирины, в частности тетрапиридилпорфирины, представляют особую группу соединений, поскольку интересны в связи с возможным их использованием в составе лекарственных препаратов (в качестве фотосенсибилизаторов фотодинамической терапии рака, а также процессах инактивации бактерий и микробов) [1].

Представленные в работе изомерные мезо-пиридилзамещенные порфирины {H<sub>2</sub>(1'-метил-Ру-4)<sub>4</sub>Р тетратозилат (**I**) и H<sub>2</sub>(1'-метил-Ру-3)<sub>4</sub>Р тетратозилат (**II**)}, представляют собой соли *n*-толуолсульфоновой кислоты (n-СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) с многозарядными катионами со сложной ароматической структурой. Исследование состояния мезо-тетра(1'-метил-пиридил)порфинов в водных средах является

продолжением наших работ [2,3] по изучению энергетики межчастичных взаимодействий в растворах, с использованием калориметрического метода.

Результаты исследований показывают, что энтальпии растворения порфиринов  $\Delta_{\text{sol}}H^m = f(m)$  в воде эндотермичны и слабо зависят от концентрации. Изменение положения гетероатома в пиридинном фрагменте замещенного порфирина (4-, 3- положения) вызывает существенное понижение эндотермичности энтальпии растворения соед. **II** по сравнению с соед. **I** в воде, что хорошо согласуется с ранее полученными результатами для соединений  $H_2(1\text{-метил-Рy-4 и -3})_4P$  тетраиодидов ( $\Delta_{\text{sol}}H^0 = 116,47$  кДж·моль<sup>-1</sup> и 78,62 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно) [3]. Таким образом, энтальпии растворения одноптипных порфиринов в воде существенно зависят от природы аниона ( $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  или  $\Gamma$ ), различие составляет ~ 60-80 кДж·моль<sup>-1</sup> в зависимости от положения (4-, 3- или 2-) гетероатома азота в пиридинном фрагменте. Реакция образования металлопорфирина схематично описывается уравнением:

$H_2P + Cu(CH_3COO)_2 \rightarrow CuP + 2 CH_3COOH$  и сопровождается изменением электронных спектров поглощения. Из экспериментальных данных следует, что Cu-порфирины образуются с высокими экзотермическими эффектами от -50 до -70 кДж·моль<sup>-1</sup> в зависимости от изомерии мезо-пиридинного фрагмента. Изменения энтальпии при координации тетрапиридилпорфинов катионом меди(II) в воде также существенно зависят от природы аниона порфирина ( $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  или  $\Gamma$ ).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-249.2017.3.*

1. A.F. Mironov, M.F. Grin. *J. Porph. Phthalocyanines*, 2008, 12, 1163.
2. М.Б. Березин, Н.М. Березина, М.И. Базанов, А.И.Вьюгин, А.С. Семейкин и др. *Ж. физ. химии*, 2010, 84, 1591-1593.
3. N.M. Berezina, M.V. Berezin, Do Ngok Minh, M.I. Bazanov. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, 87, 639-650.

### **СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ СТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ**

Конарев П.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

*konarev@ns.crys.ras.ru*

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) является эффективным методом изучения структуры биологических макромолекул и комплексов в растворе, позволяющим анализировать структурные изменения в ответ на изменения внешних условий [1]. В последнее время произошел существенный прогресс как в методах анализа данных, так и в приборной базе эксперимента, что значительно расширило возможности МУРР, повысило качество и надежность структурных моделей, восстанавливаемых этим методом. Широкие структурные исследования в области молекулярной биологии становятся возможными на современных синхротронных станциях с высокой интенсивностью излучения благодаря автоматизации эксперимента, обработки и интерпретации данных. Растет количество комбинированных исследований, в которых МУРР сочетается со структурными методами высокого разрешения, такими как белковая кристаллография, ЯМР и электронная микроскопия, а также с другими биофизическими и биохимическими методами. Это позволяет проводить быструю проверку атомных моделей высокого разрешения, идентифицировать биологически активные олигомеры и добавлять отсутствующие фрагменты в модели высокого разрешения. Четвертичная структура макромолекулярных комплексов может быть смоделирована за счет движений и вращений их отдельных субъединиц, но очень важно, что МУРР может также учитывать подвижность объектов. Метод может помочь визуализировать гибкие части структур, которые не видны методами высокого разрешения, а также описать частично разупорядоченные макромолекулы. МУРР очень эффективен при количественном анализе олигомерных состояний равновесных смесей в сочетании с онлайн гель-хроматографией и при изучении временной кинетики процессов. В докладе будут представлены основные принципы и недавние разработки в МУРР, приведены примеры применения этого метода для различных макромолекулярных систем с использованием программного пакета ATSAS [2-4].

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. P.V. Konarev, M.V. Petoukhov, V.V. Volkov, D.I. Svergun. *J. Appl. Cryst.*, 2006, **39**, 277-286.
3. M.V. Petoukhov, D. Franke, A.V. Shkumatov, G. Tria, A.G. Kikhney, M. Gajda, C. Gorba, H.D.T. Mertens, P.V. Konarev, D.I. Svergun. *J. Appl. Cryst.*, 2012, **45**, 342-350.
4. D. Franke, M.V. Petoukhov, P.V. Konarev, A. Panjkovich, A. Tuukkanen, H.D.T. Mertens, A.G. Kikhney, N.R. Hajizadeh, J.M. Franklin, C.M. Jeffries, D.I. Svergun. *J. Appl. Cryst.*, 2017, **50**, 1212-1225.

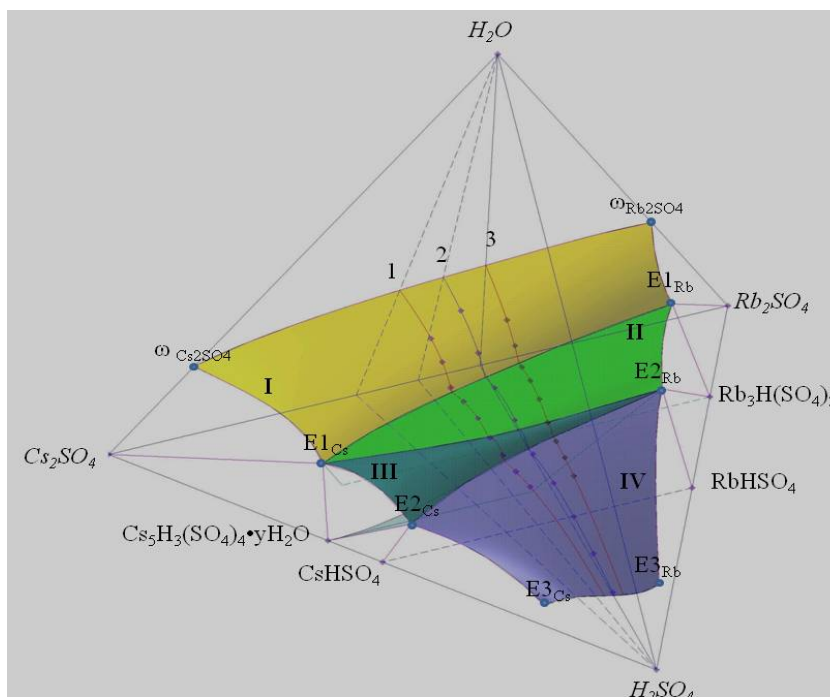
## ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КРИСТАЛЛОВ-СУПЕРПРОТОНИКОВ

Коморников В.А., Тимаков И.С., Зайнуллин О.Б., Гребенев В.В., Макарова И.П., Селезнева Е.В.  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН  
v.a.kom@mail.ru

Изучение кристаллов-суперпротоников является актуальной задачей как для фундаментальных исследований, так и с точки зрения практического применения. Исследование кристаллического семейства  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  ( $M=K, Rb, Cs, NH_4, AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$ ) позволит получить новую информацию о механизмах протонного транспорта, структуре водородной связи, ее влиянии на физику фазовых переходов, химию твердого тела и т.д. Практическая значимость упомянутых соединений обусловлена перспективами их применения в качестве функциональных материалов для создания различного электрохимического оборудования, включая мембраны водородных топливных элементов

Технологически важным является вопрос о получении и исследовании новых кристаллов, выявлении структурной обусловленности их уникальных свойств, выяснении возможности расширения температурного диапазона существования суперпротонных фаз.

Для получения новых соединений семейства  $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  были изучены фазовые равновесия в четырехкомпонентной водно-солевой системе  $Rb_2SO_4-Cs_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ . Определены области кристаллизации и получены монокристаллы твердых растворов  $(Rb_xCs_{1-x})_2SO_4$ ,  $Rb_xCs_{(1-x)}HSO_4$ , в том числе впервые  $(Rb_xCs_{(1-x)})_3H(SO_4)_2$ ,  $(Rb_xCs_{(1-x)})_5H_3(SO_4)_4 \cdot yH_2O$ .



Схематичное представление диаграммы фазовых равновесий системы  $Cs_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  ( $t \sim 25^\circ C$ ). Показаны исследованные псевдотройные сечения  $Cs_2SO_4-Rb_2SO_4$  равные: 1 - 60:40, 2 - 50:50, 3 - 40:60 % мольн. Поверхности ликвидуса фаз: I -  $(Cs_{1-x}Rb_x)_2SO_4$ ; II -  $(Cs_{1-x}Rb_x)_3H(SO_4)_2$ ; III -  $(Cs_{1-x}Rb_x)_5H_3(SO_4)_4 \cdot yH_2O$ ; IV -  $Rb_xCs_{1-x}HSO_4$ . (Для упрощения графического представления кристаллогидраты на диаграмме не обозначены.)

Работа по исследованию фазовых равновесий в системе  $Cs_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  выполнена при поддержке Гранта Президента МК-3403.2017.3. Характеризация физико-химических свойств кристаллов проведена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26). В работе использовано оборудование ЦКП ИК РАН (Минобрнауки, проект RFMEFI62114X0005).

## КОЭФФИЦИЕНТ ДИФфуЗИИ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Балякин И.А.<sup>1,2</sup>, Ремпель А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

[i.a.balyakin@gmail.com](mailto:i.a.balyakin@gmail.com)

Коэффициент диффузии наночастиц в жидкостях в общем случае отличается от значения, предсказываемого соотношением Стокса-Эйнштейна [1]. В связи с необходимостью установления истинного коэффициента диффузии, в настоящей работе на примере наночастиц сульфида серебра (Ag<sub>2</sub>S) был проведен расчёт методом молекулярной динамики.

Компьютерное моделирование проводилось в среде LAMMPS. Наночастицы Ag<sub>2</sub>S различного размера были помещены в кубический бункер, заполненный молекулами воды. Использовались периодические граничные условия. Температура поддерживалась равной 298 К по алгоритму Нозе-Гувера. Плотность воды была принята равной 0.998 г/см<sup>3</sup>. Использовалась модель воды SPCE. Потенциал взаимодействия между наночастицей и молекулой воды задавался следующим образом

$$U(r) = \frac{2 \cdot a \cdot \sigma^3 \cdot A_{CS}}{9 \cdot (a^2 - r^2)^3} \cdot \left[ 1 - \frac{(5 \cdot a^6 + 45 \cdot a^4 \cdot r^2 + 63 \cdot a^2 \cdot r^4 + 15 \cdot r^6) \cdot \sigma^6}{15 \cdot (a - r)^6 \cdot (a + r)^6} \right],$$

где  $a$  – радиус наночастицы,  $\sigma$  – средний размер атомов, из которых состоит наночастица,  $A_{CS}$  – константа Гамакера для взаимодействия частица-растворитель,  $r$  – расстояние между центром наночастицы и атомом кислорода в молекуле воды.

В результате были получены автокорреляционные функции скоростей (АФКС) для каждой наночастицы, по ним из соотношения Грина-Кубо были вычислены коэффициенты диффузии наночастиц. На рисунке 1 изображена АКФС для наночастицы размером 1 нм, а также АКФС рассчитанная исходя из теории Стокса-Эйнштейна.

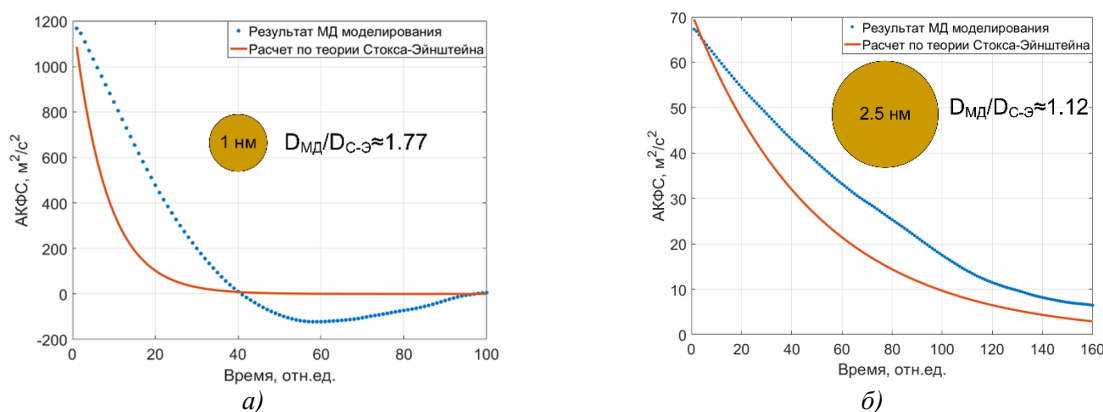


Рисунок – АКФС для наночастиц Ag<sub>2</sub>S в воде.

(а) – размер наночастицы 1 нм; (б) – размер наночастицы 2.5 нм.

Также указано отношение вычисленного коэффициента диффузии к коэффициенту диффузии по теории Стокса-Эйнштейна.

Расчёты показали, что расхождение теории для микрочастиц с истинными коэффициентами диффузии наночастиц существенно зависит от размеров наночастиц. Работа выполнена при поддержке РФФ (грант РФФ 14-23-00025).

1. В.Я.Рудяк, А.А.Белкин. *Наносистемы: физика, химия, математика*, 2010, **1**, 156-177.

## CONJUGATED H-BOND NETWORKS AS A PREREQUISITE FOR COLLECTIVE PROPERTIES OF MOLECULAR ENSEMBLES

Novakovskaya Yu.V.

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

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

Properties of numerous systems composed of molecules, which involve proton-donating and accepting groups, are determined by relative susceptibility of the corresponding structural fragments to be involved in more than one bond with the neighbors. Most typical groups are hydroxyl, amino, and fluoride ones. Hydrogen bonds can

be intra- and intermolecular. Former bonds stabilize particular configurations of molecules, which in the case of hydrocarbon derivatives are of primarily gauche or twisted kind. Latter ones determine mutual arrangement of particles in ensembles composed of the molecules of either the same or different nature. Here, intermolecular bonds compete with intramolecular ones, and prevailing conformations of constituents can differ under different conditions and abruptly change when an energy increase, which accompanies the conformational transformation of an individual molecule, is counterbalanced by the formation energy of extended systems of intermolecular bonds. The latter trend is especially pronounced when the resulting system of bonds, which can be referred to as conjugated due to the alternation of covalent and hydrogen bonds, sews together all molecules within very large spatial domains. Such structural motives are characterized by peculiar variants of the electron density distribution, which makes the energy barrier of the initial stage of bond breaking much higher compared to that of an individual spatially separated hydrogen bond. At the same time, the peculiar density distribution provides correlation in nuclear states of numerous molecules, primarily in their vibrational motion, which is reflected in typical patterns of ir absorption spectra and in molecular dynamics induced by vibrational excitation.

The aforementioned trends were discovered, analyzed, and explained during the investigation of clusters composed of water, ammonia, hydrogen fluoride, as well as hydrocarbon derivatives, which involve hydroxyl and amino groups in various proportions, including ethane bifunctional derivatives. Theoretical modeling was carried out with the use of quantum chemical methods, chiefly the second order of the Moeller—Plesset perturbation theory (MP2) and density functional approach with B3LYP hybrid exchange–correlation functional (DFT-B3LYP) and a sufficiently flexible split valence Gaussian basis set augmented with diffuse and polarization functions (6-31++G(d,p)). Stationary simulations were supplemented with dynamic modeling and analysis of relevant one-dimensional quantum mechanical problems, which help in clarifying energetic aspects of the existence and possible excitation of hydrogen-bonded systems.

A part of calculations was carried out with the use of the shared facilities of HPC computing resources at Lomonosov Moscow State University [1].

1. V. Sadovnichy, A. Tikhonravov, V. Voevodin, V. Opanasenko, "Lomonosov": Supercomputing at Moscow State University. In Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale (Chapman & Hall/CRC Computational Science), 2013, Boca Raton, USA, CRC Press, 283-307.

### ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА 2,3-ДИАРИЛЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Оплачко М.В.<sup>1,2</sup>, Смоленцев А.Б.<sup>2</sup>, Глебов Е.М.<sup>1,2</sup>, Ширинян В.З.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

<sup>3</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

Одним из наиболее перспективных классов органических фотохромов является ряд диарилэтенон [1], которые обладают такими преимуществами, как высокие квантовые выходы, отсутствие термических реакций, высокая фотостабильность, а также редкое свойство сохранения фотохромизма в кристаллическом состоянии. Фотохромизм диарилэтенон определяется переходами между бесцветной открытой формой и окрашенной закрытой формой (Рис. 1). Недавно синтезированные представители диарилэтенон – 2,3-диарициклопентенон [2] (далее DCP) легко вступают в реакции, приводящие к модификации циклопентенонного кольца, что позволяет получать серии однотипных соединений с нужными свойствами.

Целью данной работы являлось изучение фотохромных свойств типичного DCP (Рис.) в ацетонитриле с использованием методов стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза.

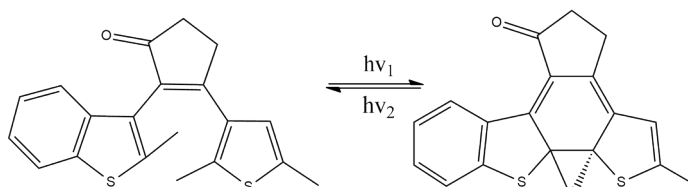


Рисунок. Фотоизомеризация 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-она).

В результате проведенных исследований были измерены квантовые выходы прямой и обратной фотохимических реакций (0.17 и 0.042) и молярный коэффициент поглощения закрытой формы (7500 М<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>). Зарегистрирован спектр промежуточного поглощения триплетного состояния открытой формы и определены кинетические характеристики триплета. Исследована фотодеградация DCP в атмосфере аргона и в присутствии кислорода воздуха. Основной процесс, приводящий к деградации исходного



DCP, является мономолекулярной реакцией закрытой формы. По-видимому, фотодеградация обусловлена образованием диатропного побочного продукта [3].

1. M. Irie, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1685-1716.
2. V.Z. Shirinian, A.A. Shimkin, D.V. Lonshakov, A.G. Lvov, M.M. Krayushkin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2012, **233**, 1-14.
3. M. Herder, B. M. Schmidt, L. Grubert, M. Pätzelt, J. Schwarz, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 2738–2747.

### **ИЗМЕРЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Покровский О.И.<sup>1</sup>, Воробей А.М.<sup>1,2</sup>, Устинович К.Б.<sup>1</sup>, Паренаго О.О.<sup>1,2</sup>, Лунин В.В.<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Москва, Россия*  
<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Москва, Россия*  
[oleg.pokrovskiy@supercritical.ru](mailto:oleg.pokrovskiy@supercritical.ru)

Для многих приложений сверхкритических флюидных (СКФ) технологий, таких как сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ), сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ), некоторые СКФ-технологии формирования микрочастиц (RESS, SAS), важно знание растворимости целевых веществ в СКФ. Сверхкритические флюиды существуют только при повышенном давлении, поэтому проведение измерений растворимости веществ в них технически сложнее по сравнению с аналогичными измерениями для жидкостей, поскольку требует аппаратуры высокого давления и более сложных манипуляций с растворами. При этом невозможно предложить универсальный способ измерения растворимости в СКФ, так как в зависимости от вида СКФ-технологии и свойств целевых веществ оптимальные подходы различаются. Так, для технологий СФЭ и RESS чаще всего необходимо измерять содержание веществ в относительно высококонцентрированных растворах в однокомпонентных флюидах, а для технологий СФХ и SAS характерны низкие концентрации и многокомпонентные флюиды.

В настоящей работе исследуются два способа использования СФХ для измерения растворимости веществ в СКФ. Один основан на измерении коэффициента удерживания вещества в определённой хроматографической системе, в которой флюид нужного состава, находящийся при нужных параметрах состояния, выполняет роль подвижной фазы. Ранее было показано, что в режиме распределительной хроматографии и при соблюдении условия бесконечно разбавленного раствора растворимость вещества в СКФ линейно пропорциональна обратному коэффициенту его удерживания в СФХ. Коэффициент этой пропорциональности определяется самим веществом, хроматографической неподвижной фазой и температурой, но не зависит от давления и, до некоторой степени, состава флюида. Такой подход показывает приемлемые результаты при работе с однокомпонентными флюидами для веществ, обладающих высокой растворимостью в СКФ. Данный метод - косвенный, он требует калибровки по данным о растворимости, полученным каким-либо иным способом.

Второй метод основан на прямом вколе в хроматографическую систему насыщенного раствора вещества во флюиде и определении величины растворимости по предварительно построенной зависимости площади хроматографического пика от концентрации. Предложен оригинальный дизайн прибора для воплощения данного метода, основанный на использовании установки для сверхкритического антисольвентного осаждения в качестве источника насыщенного раствора вещества во флюиде, непосредственно подключённого к СФХ-системе. Метод хорошо подходит для работы с низкорастворимыми в СКФ веществами и с двухкомпонентными флюидами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-03-01134.*

### **ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ РЕАГЕНТОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОРОНАТОВ СЕРЕБРА(I) В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Волкова М.А., Кузьмина И.А., Кузьмина К.И., Шарнин В.А.  
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*  
[mariia.a.volkova@gmail.com](mailto:mariia.a.volkova@gmail.com)

Потенциометрическим методом при 25°C определены константы устойчивости координационных соединений ионов серебра(I) с эфиром 18-краун-6 (18К6) в смешанных растворителях этанол-диметилсульфоксид (EtOH-DMSO;  $\chi_{\text{DMSO}} = 0.0 \div 1.0$  мол. д.). По полученным значениям  $\lg K^0$   $[\text{Ag}18\text{K}6]^+$

рассчитаны изменения энергий Гиббса реакций комплексообразования  $\text{Ag}^+$  с 18К6 ( $\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{r}}$ ) при смене состава растворителя  $\text{EtOH} \rightarrow (\text{EtOH-DMSO})$ . Потенциометрическим методом и методом межфазного распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами, соответственно, определены энергии Гиббса переноса ионов серебра(I) ( $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)$ ) и 18К6 ( $\Delta_{\text{tr}}G^0(18\text{K6})$ ) из  $\text{EtOH}$  в его смеси с DMSO.

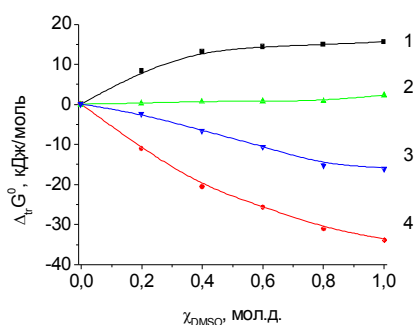


Рисунок. Динамика сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции образования  $[\text{Ag}18\text{K6}]^+$  в смешанных растворителях  $\text{EtOH-DMSO}$ : 1 -  $\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{r}}$ , 2 -  $\Delta_{\text{tr}}G^0(18\text{K6})$ , 3 -  $\Delta_{\text{tr}}G^0([\text{Ag}18\text{K6}]^+)$ , 4 -  $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)$ .

Установлено, что увеличение концентрации DMSO в бинарной смеси вызывает значительное снижение устойчивости коронатов серебра(I). С позиции сольватационно-термодинамического подхода [1] проведен анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение устойчивости  $[\text{Ag}18\text{K6}]^+$  при смене состава растворителя  $\text{EtOH} \rightarrow (\text{EtOH-DMSO})$ . Установлено, что повышение содержания апротонного компонента в бинарной смеси приводит к увеличению различий в изменении сольватации  $\text{Ag}^+$  и  $[\text{Ag}18\text{K6}]^+$ , что является определяющим фактором в смещении равновесия комплексообразования. Изменения в сольватном состоянии лиганда при переходе от  $\text{EtOH}$  к его смесям с DMSO незначительны (рисунок). Подобное соотношение сольватационных вкладов реагентов в изменение  $\Delta_{\text{tr}}G^0$  реакции комплексообразования  $\text{Ag}^+$  с 18К6 наблюдается в смешанных растворителях метанол-диметилформамид [2], что является отличительной особенностью полученных результатов от ранее установленных закономерностей для водно-органических растворителей, где определяющую роль в смещении равновесия комплексообразования играет изменение в сольватном состоянии лиганда при замене воды на водно-органический растворитель [1, 3, 4].

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

1. В.А. Шарнин. *Коорд. химия*, 1996, **22**, 5, 418-421.
2. И.А. Кузьмина, В.А. Шарнин, А.Н. Голиков. *ЖОХ*, 2009, **79**, 12, 1965-1968.
3. Т.Р. Усачева, С.Ф. Леденков, В.А. Шарнин, Гжейдзяк А. *Изв. ВУзов. Хим. и хим. техн.*, 2000, **43**, 5, 87-89.
4. Т.Р. Усачева, В.А. Шарнин, С.Ф. Леденков. *ЖОХ*, 2001, **71**, 5, 754-758.

## СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ $\text{BF}_2$ -ДИПИРРОМЕТЕНОВ

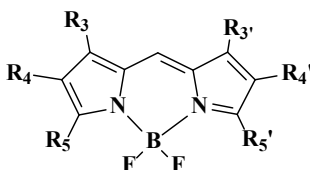
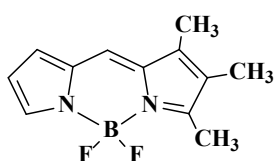
Березин М.Б.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*  
*mbb@isc-ras.ru*

Одной из актуальных задач современной химии является получение новых материалов, в частности, флуоресцентных красителей, пригодных для применения в аналитической химии, медицине, биологии, лазерной технике и др. Координационные соединения дипиррометенов с бором(III) являются люминесцентными красителями с совокупностью физико-химических характеристик, таких как спектрально-люминесцентные свойства, термо-, фото- и химическая стабильность, доступность, необходимыми для эффективного применения в качестве фотосенсибилизаторов, флуоресцентных маркеров и сенсоров, ограничителей интенсивного лазерного излучения и др. [1-5].

В связи с этим существенный интерес представляет установление взаимосвязи между химическим строением этих соединений и их ключевыми характеристиками, такими как спектрально-люминесцентные и сольватационные свойства, устойчивость к термическому и световому воздействию и др.

Структуры обсуждаемых в докладе объектов представлены ниже.



$R_3=R_3'=R_5=R_5'=-\text{CH}_3$ ,  $R_4=R_4'=-\text{H}$ ,  
 $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  
 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-Ph}$ ,  $-\text{Br}$ ;  
 $R_4=R_4'=-\text{H}$ ,  $R_3=R_3'=R_5=R_5'=-\text{Ph}$ .

Межчастичные взаимодействия в растворах оказывают существенное влияние на состояние растворенного вещества. Следовательно сила сольватационных взаимодействий, наряду со строением хромофора, должна оказывать влияние на флуоресценцию и ее основные характеристики.

В докладе оценено влияние функционального замещения на периферии молекулы (изменение протяженности алкила, введение арильного заместителя, галогена); изменения природы хромофора (замена *ms*-метинового мостика на гетероатом азота), природы растворителя на сольватационные и спектрально-люминесцентные свойства указанных соединений.

В докладе обсуждаются энтальпии растворения и относительной сольватации объектов исследования в бензоле, циклогексане, хлороформе и ДМФА.

1. S.G. Awuah., J.Polreis, V. Biradar., Y. You. *Org. Lett*, 2011, **13**, 3884-3887.
2. S. Lim, C. Thivierge, P. Nowak-Sliwinska, et al. *Med. Chem*, 2010, **53**, 2865-2874.
3. R. Lincoln, A.M. Durantini, L.E. Greene, et al. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2017, **16**, 178-184.
4. С.Л. Ютанова, М.Б. Березин, А.С. Семейкин и др. *Журн. общей химии*, 2013, **83**, 492-498.
5. N.A. Bumagina, E.V. Antina, M.B. Berezin, A.A. Kalyagin. *Spectrochim. Acta Part A*, 2017, **173**, 228-234.

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АКТИВНЫХ ВЫСОКОВАЛЕНТНЫХ ОКСО ФОРМ КАРБИДОДИМЕРНЫХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(IV) В РЕАКЦИИ С ОРГАНИЧЕСКИМ ПЕРОКСИДОМ

Зайцева С.В.<sup>1</sup>, Зданович С.А.<sup>1</sup>, Тюрин Д.В.<sup>2</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>,

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

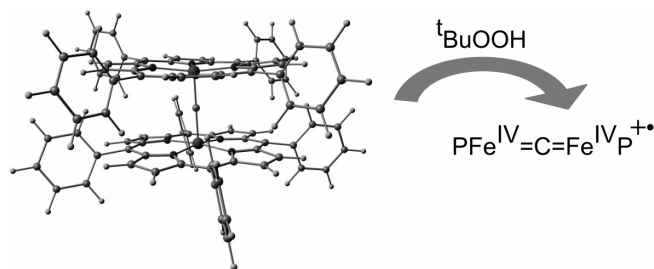
[saz@isc-ras.ru](mailto:saz@isc-ras.ru)

Интерпретация свойств ферментов и их действия на молекулярном уровне имеют огромное значение для диагностики и лечения заболеваний, связанных с нарушением функционирования ферментов. Создание металлокомплексных биокатализаторов, которые способны в организме дополнять или заменять фермент при его недостатке или отсутствии, ингибировать или активировать действие фермента, конкурировать за биологический субстрат и участвовать в метаболическом превращении эндогенных и экзогенных веществ является актуальной задачей в рамках современных исследований.

Моделирование природных ферментов гемовых оксидоредуктаз указывает на то, что для проявления ферментоподобной каталитической активности обязательным условием является образование высоковалентных оксокомплексов Fe(IV), являющихся активными интермедиатами в ферментативных реакциях, за счет разрыва связи O-O в пероксидах.

$\mu$ -Карбидо мостиковые тетрапиррольные макроциклические комплексы железа, имеющие в своем составе фрагмент  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{C}=\text{Fe}^{\text{IV}}$ , могут рассматриваться в качестве источника высокоокисленных форм, обладающих как каталазной, так и пероксидазной активностью. Кроме того, для  $\mu$ -карбидодимерных порфиринов железа возможно индуцирование и варьирование их каталитической активности в реакциях с перекисями путем аксиальной координации ими различных биоактивных молекул, а также регулирование симультанного проявления каталазных и пероксидазных свойств этими комплексами.

Поэтому изучение окислительно-восстановительных свойств карбидодимерных тетрапиррольных комплексов высоковалентного железа, выявление зависимости структура-активность, остаются актуальными. В настоящей работе представлены исследования образования активных высоковалентных оксо форм карбидодимерных тетрапиррольных комплексов железа(IV) в реакции с органическим пероксидом.



Получены кинетические характеристики и предложен возможный механизм редокс превращений. Отмечено влияние электронных и конформационных факторов макрогетероциклического лиганда на скорость исследуемого процесса. Образующаяся в ходе реакции оксо-форма, окисленная по макроциклу, легко восстанавливается в присутствии имидазола до нейтрального соединения. Показана

каталитическая активность  $\pi$ -катион-радикала димерного комплекса железа(IV) в реакции окисления каратиноидов и синтетических красителей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ проект № 18-03-00617-а.

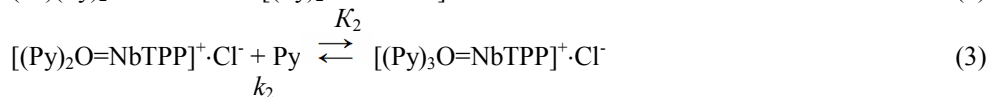
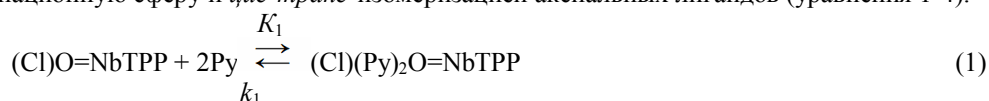
**АКСИАЛЬНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ  
С ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ**

Моторина Е.В., Можжухина Е.Г.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[evm@isc-ras.ru](mailto:evm@isc-ras.ru)*

Методами спектрофотометрического титрования и химической кинетики изучены реакции порфириновых комплексов в высоких степенях окисления с биологически активными основаниями. Системы исследованы в среде инертного по отношению к реагентам толуола при 298 К в широком диапазоне концентраций азотистых оснований,  $C_{МП} = const$ . Комплексы синтезированы и выделены в индивидуальном виде с использованием оригинальных методик [1, 2]. Для каждой реакции определены природа и количество стадий, рассчитаны константы равновесия и скорости.

Установлено, что реакция (Cl)O=NbTPP с Py представляет собой сложную систему простых быстрых обратимых реакций координации молекул пиридина ( $K_1 = 2.2 \cdot 10^5 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ ,  $\text{tg}\alpha_1 = 2.15$ ;  $K_2 = 5.2 \cdot \text{л}/\text{моль}$ ,  $\text{tg}\alpha_2 = 0.9$ ), с последующим медленным односторонним вытеснением хлорид-иона во вторую координационную сферу и *цис-транс*-изомеризацией аксиальных лигандов (уравнения 1-4).



Ранее в нашей лаборатории были изучены подобные реакции O=Mo(OH)TPP [3], (Cl)<sub>2</sub>HfTPP [4], (Cl)<sub>2</sub>ZrTPP [5], (Cl)InTPP(2-OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [6], CoPc(3,5-di-<sup>t</sup>BuPhO)<sub>8</sub> [7] с Py. На основании полученных ранее данных и с учетом результатов этой работы сделан вывод, что изученные комплексы, в том числе и (Cl)O=NbTPP, могут быть использованы на практике в качестве рецепторов азотистых N-оснований, которые являются строительными блоками для фармацевтических препаратов и компонентов пищи.

*Синтез выполнен при финансовой поддержке РФФИ, № 16-03-00578.*

1. J.W. Buchler. *The Porphyrins, Structure and Synthesis*, 1978, **Part A**, 389-483.
2. Т.Н. Ломова, Е.В. Моторина, Е.Н. Овченкова, М.Е. Ключева. *Изв. АН. Серия химическая*, 2007, №4, 636-654.
3. М.Ю. Типугина, Т.Н. Ломова, Е.В. Моторина. *Коорд. химия*, 2005, **31**, №5, 380 - 386.
4. Е. В. Моторина, Т. Н. Ломова. *Журнал физ. химии*, 2008, **82**, №4, 674 - 680.
5. Е. В. Моторина, Т. Н. Ломова. *Журнал общей химии*, 2010, **80**, №4, 681-687.
6. Н. Г. Бичан, Е. Н. Овченкова, Е. Г. Можжухина, Т. Н. Ломова. *Журнал физ. химии*, 2017, **91**, №7, 1180-1185.
7. E. N. Ovchenkova, N. G. Bichan, T. N. Lomova. *Dyes and Pigments*, 2016, **128**, 263-270.

**COMPLEXATION OF p3d-4d METALS WITH PORPHYRINS RESULTING IN THE COMPOUNDS  
WITH METAL CATIONS OF DIFFERENT OXIDATION STATES**

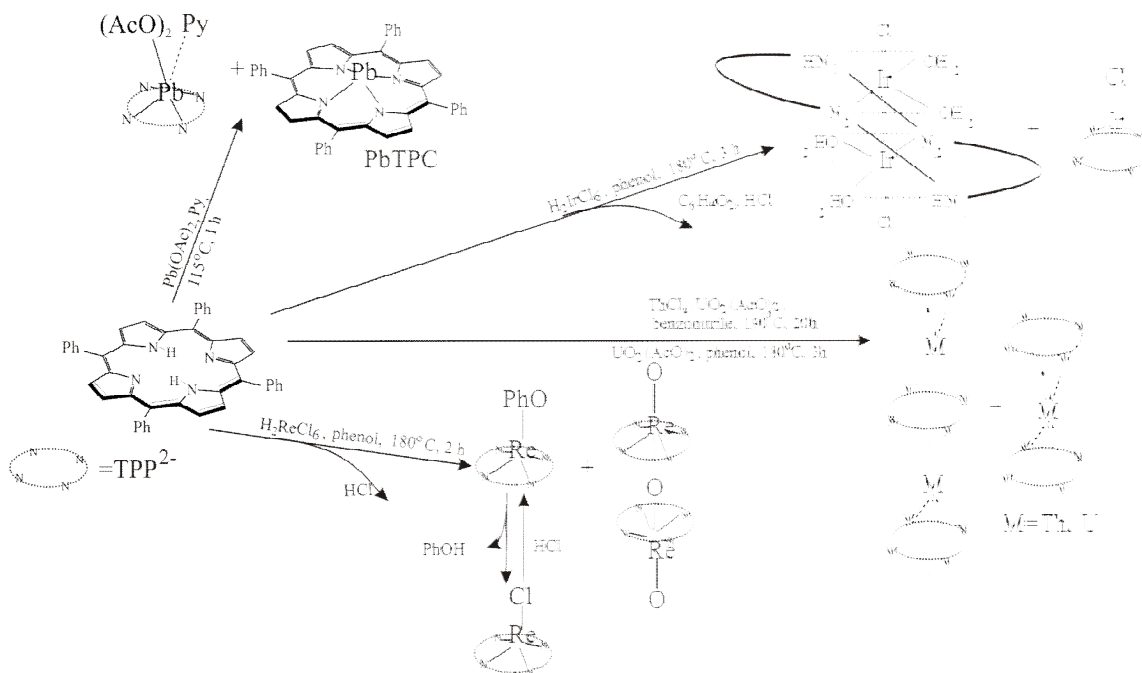
Tyulyaeva E.Yu., Mozzhukhina E.G.

*G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Science,  
Akademicheskaya St., 1, Ivanovo 153045 Russian Federation  
[teu@isc-ras.ru](mailto:teu@isc-ras.ru)*

A lot of the metalloporphyrin carbonyl complex compounds of cobalt, vanadium, iron, nickel chromium, molybdenum, ruthenium, osmium, rhodium, iridium, rhenium and technetium in low oxidation state with CO as ligand have been synthesized by using the complex formation between zero-valent metal carbonyls and porphyrins which is the classical approach of metalloporphyrins synthesis. The presence of CO in metalloporphyrin coordination sphere changes their physical and chemical as well as electronic and magnetic properties. There are several ways to remove this ligand. However, the carbonyl metalloporphyrin complexes are of suitable starting materials for investigations in the noble metal porphyrin field because of possibility to synthesize the compounds with different coordination sphere by oxidation and ligand-exchange reactions.

When metal compounds containing metal in the oxidation state higher than two, are used in complexation with porphyrins, the metal cation, the porphyrin, or solvent can be involved in redox reactions. The latter may facilitate formation of complex with reduced macrocycle/metal or mixtures of two complex species. In order to obtain porphyrin complexes of one metal in different oxidation states, a one pot synthesis by reductive coordination of p/3d-4d metal in stable oxidation state, can be used.

Simultaneous generation of tetraphenylporphyrin complexes of Pb<sup>II</sup> and Pb<sup>IV</sup> from Pb(OAc)<sub>2</sub>, U<sup>III</sup> and U<sup>IV</sup> from U<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>(AcO)<sub>2</sub>, Ir<sup>I</sup> and Ir<sup>III</sup> from (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>Ir<sup>IV</sup>Cl<sub>6</sub>, Re<sup>III</sup> and Re<sup>V</sup> from H<sub>2</sub>Re<sup>IV</sup>Cl<sub>6</sub> in the appropriate conditions according to scheme, is presented.



### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕЗО-ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНОВОГО МАКРОЦИКЛА

Иванова Ю.Б.<sup>1</sup>, Пуховская С.Г.<sup>2</sup>, Сырбу С.А.<sup>1</sup>, Мамардашвили Н.Ж.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,  
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия, 153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.

E-mail: jjiv@yandex.ru

Тетрапиррольные макрогетероциклы, к числу которых относятся порфирины и металлопорфирины, широко распространены в природе и имеют большое биологическое значение. Исследования уникальных свойств порфиринов могут послужить основой как для решения фундаментальных проблем (механизмы превращения и переноса энергии в процессе фотосинтеза, ферментативного катализа), так и многих практически важных вопросов (получение синтетических переносчиков кислорода, каталитически активных и сенсорных материалов и др.). Успешное решение вопросов фундаментальных исследований, а также практического применения соединений данного класса напрямую зависит от оптимизации современных методов синтеза порфиринов и возможности их модификации с целью придания необходимых физико-химических свойств. Введение тех или иных заместителей может принципиально изменить как геометрические параметры молекулы, так и избирательно регулировать необходимые физико-химические свойства. С этой точки зрения, представляется весьма актуальной задача исследование синтетических порфиринов с различной системой заместителей и влияния их электронных и стерических эффектов как инструмента направленного изменения координационных, физико-химических и кислотно-основных свойств порфириновых молекул. В настоящей работе представлены результаты спектрофотометрического исследования кислотно-основных и координационных свойств мезо-замещенных порфиринов с алкильными и арильными заместителями различной природы. С применением квантово-химического метода теории функционала плотности B3LYP/6-311G определены структурные параметры серии мезо-тетра-алкилзамещенных и мезо-тетра-фенилзамещенных

порфиринов в газовой фазе. Установлено, что все порфирины имеют, характерный для мезо-замещённых, «*rigid*» - тип деформации порфиринового макроцикла. Показано, что введение даже четырёх объёмных заместителей (например, трет-бутильных групп) вызывает значительные внеплоскостные деформации порфиринового макроцикла. Замена электронодонорных алкильных заместителей на сильные электроакцепторные группы (-Br, -NO<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) снижает основность порфирина на ≈ 8-9 порядков по сравнению с H<sub>2</sub>TPP. Измерены кинетические параметры реакции координации исследуемых соединений с солями переходных металлов и установлено, что их значения находятся в хорошем согласии с классическими представлениями о природе заместителей, в том числе заместителей, которые входят в макроцикл не непосредственно, а через фенильное «буферное» кольцо.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №16-13-10453) в части синтеза производных мезо-замещённых порфиринов и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект №18-03-00048\_а) в части исследования комплексообразующих и кислотно-основных свойств производных тетрафенилпорфина.*

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЫ КОН/DMSO В РЕАКЦИЯХ АЦЕТОНА С АЦЕТИЛЕНОМ

Абсалямов Д.З., Орел В.Б.

*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*

666damir777@mail.ru

Высокая основность системы КОН/DMSO связана со специфической сольватацией катиона и наличием сравнительно слабо сольватированных анионов. Это дает основание для рассмотрения наряду с традиционным анионным механизмом участие в реакциях координированной молекулами ДМСО недиссоциированной молекулы щелочи. Сравнительное исследование механизмов конкурирующих реакций этинилирования и С-винилирования ацетона ацетиленом проведено (B2PLYP/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31+G\*) в четырех моделях описания суперосновной среды КОН/DMSO: явное включение в расчет недиссоциированной молекулы щелочи КОН и пяти молекул DMSO - PENTA модель, молекулы КОН и одной молекулы DMSO - MONO модель, гидроксид-иона – ANION-OH модель; без включения молекул растворителя и щелочи – ANION модель. Дополнительное влияние растворителя учитывалось в рамках континуальной модели IEFPCM, либо как поправка на энергию сольватации для геометрии, полученной в газовой фазе, либо уже на стадии оптимизации геометрии с последующей поправкой на энергию сольватации.

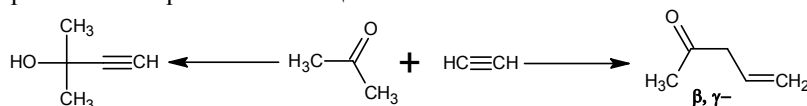


Таблица. Активационные барьеры ( $\Delta G^\ddagger$ , ккал/моль) и тепловые эффекты ( $\Delta H$ , ккал/моль) реакций этинилирования и С-винилирования

Этинилирование		Модель	С-винилирование	
$\Delta H$	$\Delta G^\ddagger$		$\Delta H$	$\Delta G^\ddagger$
-7.9	19.2	PENTA <sub>GAS</sub>	-19.9	26.1
-9.7	17.7	MONO <sub>PCM</sub>	-22.0	25.4
-7.8	18.5	MONO <sub>GAS</sub>	-23.6	28.6
-6.7	20.1	ANION-OH <sub>PCM</sub>	-21.2	24.6
-3.7	17.1	ANION <sub>PCM</sub>	-28.3	22.8
-5.0	16.5	ANION <sub>GAS</sub>	-28.8	22.7

Во всех моделях барьер активации реакции С-винилирования предсказывается большим, чем для реакций этинилирования, что согласуется с более жесткими условиями реакции винилирования. Образующиеся  $\beta,\gamma$ -ненасыщенные кетоны термодинамически выгоднее образующихся алколюлятов, которые в таких условиях малоустойчивы и могут диссоциировать до исходных реагентов. Наиболее близкие результаты к PENTA модели получены в моделях MONO и ANION-OH с оптимизацией геометрии в PCM. Модель ANION занижает активационные барьеры обеих реакций по сравнению с PENTA моделью на 2,0-3,5 ккал/моль, а ANION<sub>PCM</sub> не изменяет результатов. PENTA модель наиболее полно описывает системы в КОН/DMSO и является очень ресурсоемкой, согласно полученным результатам модели MONO<sub>PCM</sub> и ANION<sub>PCM</sub> могут выступать в качестве альтернативы при исследовании больших систем.

*Работа выполнена под руководством проф. Н.М. Витковской в рамках госзадания Минобрнауки России № 4.1671.2017/4.6 и поддержана грантом РФФИ № 18-03-00573а.*

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РАССЛАИВАНИЯ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ В ПОРАХ НАНОМЕТРОВОГО РАЗМЕРА, ИМЕЮЩИХ ФРАКТАЛЬНУЮ ФОРМУ

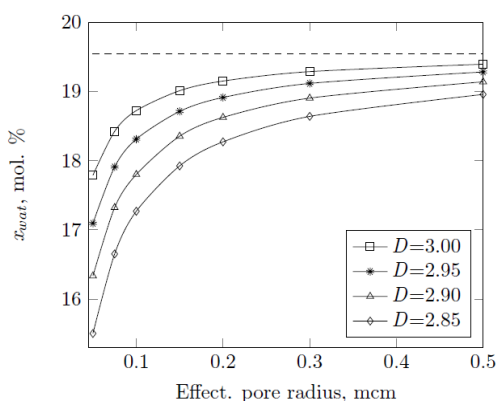
Шишулин А.В., Федосеев В.Б.

ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

[Chichouline\\_Alex@live.ru](mailto:Chichouline_Alex@live.ru)

Исследование эффектов при фазовых превращениях в наноразмерных порах и включениях является важной задачей физической химии и технологии наноматериалов. Данные эффекты заключаются в зависимости состава и объема сосуществующих фаз от размера и формы системы [1], заданной геометрическими характеристиками поры или включения. В общем случае поры сложной геометрической конфигурации могут быть описаны методами фрактальной геометрии.

В докладе на примере жидкого расслаивающегося раствора «вода - бутанол-1» методами равновесной химической термодинамики продемонстрировано влияние размера и формы поры на фазовые



превращения внутри нее. Геометрическая конфигурация пор задана их объемом и величиной фрактальной размерности. В качестве критерия равновесного фазового состава рассматривался минимум функции Гиббса системы с учетом энергетического вклада всех границ раздела. Функция Гиббса системы «вода – бутанол – 1» задана в рамках модели NRTL [2]. Предполагалось, что в капле реализуется структура типа *core-shell*, и показано, что в *core-shell*-структуре возможны два термодинамически устойчивых состояния, отличающиеся тем, какой из растворов находится в положении *shell*-фазы. В нанопорах состояние с раствором на основе воды в *shell*-положении является метастабильным, и образование его маловероятно. Равновесные составы и объемы сосуществующих фаз в этих состояниях

различаются. В обоих состояниях взаимные растворимости компонентов и равновесные объемы фаз зависят как от объема поры, так и от ее формы. На рисунке показана зависимость растворимости воды в бутаноле-1 от эффективного радиуса (радиуса сферы объема, равного объему поры) и фрактальной размерности ( $D$ ) поры для капель исходно эквимолярного состава при комнатной температуре в состоянии с раствором на основе бутанола в положении *shell*-фазы при  $T=303.15$  К. Пунктиром на рисунке показано значение растворимости в системе макроскопического размера.

Таким образом, форма внешней границы системы малого объема позволяет влиять на равновесный фазовый состав при расслаивании растворов. Описанные эффекты представляют интерес при создании селективных пористых фильтров, а также при управляемом изменении растворимости лекарственных и биологически активных препаратов и оптимизации работы нанореактора.

Работа В.Б. Федосеева выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 15-13-00137). Работа А.В. Шишулина выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-08-01356), РФФИ и Правительства Нижегородской области (проект № 18-43-520037).

1. Федосеев В.Б., Шишулин А.В. *Физика твердого тела*, 2018, **60**, 7, 1382-1388.
2. Dai F., Xin K., Song Y., Shi M., Yu Y., Li Q. *Fluid phase equilib.*, 2016, **409**, 466-471.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ И АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ. ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

Гринвальд И.И., Калагаев И.Ю., Спирин И.А., Петухов А.Н., Грушевская А.И., Капустин Р.В.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д.24

[kalagaev@inbox.ru](mailto:kalagaev@inbox.ru)

В настоящее время для увеличения селективности разделения в системе полимерная мембрана-пенетрант при получении газов высокой чистоты применяются «ионные жидкости» (ИЖ). Несмотря на то, что целевое использование этих компонентов связано исключительно с активацией полимерного материала мембраны, необходимо понимать также их роль в работе единой системы. В связи с этим в настоящей работе был применен метод изоляции компонентов в твердой матрице для изучения механизма ионной активности в системе ионная жидкость-пенетрант с использованием ИК-спектроскопии. Такой подход

позволяет моделировать процессы, которые протекают в реальных условиях. Механизм межмолекулярного взаимодействия был рассмотрен нами на примере 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида (1), 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторбората (2). В этих соединениях ароматическое кольцо экранировано электронной плотностью алкильных радикалов, поэтому для усиления селективного связывания воды в мембранах, модифицированных солями имидазолия, были использованы кислоты Льюиса, в частности  $AlCl_3$ .

Насыщение парами воды системы (1)/ $AlCl_3$ , матрично изолированных в таблетке из бромистого калия, наблюдаются полосы при 3426, 2107  $cm^{-1}$ , которые отсутствуют в спектрах исходных соединений. Первая из этих полос находится в области поглощения координированной воды, а вторая может быть отнесена к колебаниям гидроксоний-катиона связанного в интермедиат с соединением (1).

При насыщении парами воды системы (2)/ $AlCl_3$ , в спектре обнаружены новые полосы при 3631, 3567 и 3424  $cm^{-1}$ , отсутствующие в спектрах исходных компонентов. При этом пара высокочастотных полос может быть отнесена к колебаниям адсорбированных и слабо связанных молекул воды, в то время как полоса при 3424  $cm^{-1}$  указывает на образование межмолекулярного комплекса в системе.

Таким образом, экспериментально показана зависимость механизма комплексообразования от природы аниона в молекуле ионной жидкости.

В спектрах матрицы, содержащей смесь соединения (1) и хлористого алюминия после насыщения аммиаком появляются полосы при 3147, 1405  $cm^{-1}$ . Более высокочастотная полоса относится к валентным колебаниям в молекуле связанного аммиака, а вторая находится в области, типичной для колебаний солей аммония. Возможно образование двух типов комплексов, в первом из которых идет координация по связи ( $N \cdots HN H_2$ ), то есть с азотом в положении (1), а во втором ( $N^+ \cdots NH_3$ ) – азот в положении (3).

Расчеты, проведенные методом B3LYP/6-311++G(2d,2p) показывают, что молекула бромистого калия играет роль фиксирующего элемента в системе при координации молекулы аммиака или воды. Образование катиона гидроксония подтверждается при моделировании системы с двумя молекулами воды. При переносе протона на 0,05Å частота валентного колебания ОН-группы смещается до 2150  $cm^{-1}$ , в то время как затраты энергии на такой перенос оцениваются как 12 кДж/моль.

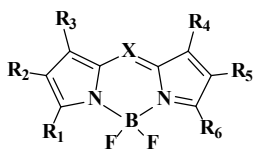
Работа поддержана грантом РФФИ №14-08-00898-а.

### ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ И АЗА-ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ БОРА (III)

Критская А.Ю.<sup>1</sup>, Березин М.Б.<sup>1</sup>, Антина Е.В.<sup>1</sup>, Бумагина Н.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
AYNikonova@mail.ru

Одной из наиболее актуальных целей современной химии является получение новых флуоресцентных красителей, пригодных для решения современных задач аналитической химии, медицины, биологии, лазерной техники и др. Важнейшими характеристиками возможности применения люминофорных красителей в качестве компонентов оптических материалов, температурных датчиков и т.п. являются показатели их фото- и термостабильности. В связи с чем важны представления об условиях окружающей среды и диапазонах температур, в которых соединения не подвергаются деструкции и не изменяют своих свойств.



1–8

- 1:  $R_1=R_3=R_4=R_6=CH_3$ ;  $X=CH$
- 2:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=CH_3$ ;  $X=CH$
- 3:  $R_1=R_3=R_4=R_6=CH_3$ ;  $R_2=R_5=C_7H_{15}$ ;  $X=CH$
- 4:  $R_1=R_3=R_4=R_6=CH_3$ ;  $R_2=R_5=CH_2Ph$ ;  $X=CH$
- 5:  $R_1=R_3=R_4=R_6=Ph$ ;  $X=CH$
- 6:  $R_1=R_3=R_4=R_6=Ph$ ;  $X=N$
- 7:  $R_1=R_3=R_4=R_6=Ph$ ;  $R_2=R_5=Cl$ ;  $X=N$
- 8:  $R_1=R_3=R_4=R_6=Ph$ ;  $R_2=R_5=Br$ ;  $X=N$

На сегодняшний день сведения по фотостабильности и термическим свойствам одного из наиболее перспективных классов люминофоров – дипиррометенатов бора(III) BODIPY и их аза-аналогов (аза-BODIPY) весьма ограничены. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния различных типов структурной модификации дипиррометенового остова на фотохимические свойства в растворах и термостабильность в твердой фазе  $BF_2$ -дипиррометенов, установлении механизмов фото- и термодеструкции.

По результатам спектральных и термогравиметрического исследований проанализировано влияние периферийных заместителей (алкильных, арильных, атомов галогенов) и мезо-аза-замещения на фотостабильность в растворах серии BODIPY 1–8



и их термостабильность в твердой фазе в атмосфере аргона. Алкилзамещенные BODIPY 1–4, 1,3,5,7-тетрафенил-BODIPY 5 и мезо-аза-1,3,5,7-тетрафенил-BODIPY 6 термически стабильны до 258.5–361.3 °С. Наибольшее (до 100 град) увеличение термической стабильности достигается путем замены в 1,3,5,7-положениях дипиррометенового остова метильных групп (BODIPY 1) на фенильные (BODIPY 5). Установлена общая тенденция понижения термостабильности BODIPY при уменьшении степени и симметрии алкилирования хромофорного лиганда, а также размеров углеводородных цепочек алкильных заместителей. Так увеличение протяженности 2,6-алкильных заместителей приводит к увеличению температуры начала деструкции BODIPY 2–4 на 80 град по сравнению с 2,6-незамещенным аналогом (BODIPY 1). Замена метинового мезо-спейсера на атом азота практически не влияет на термическую стабильность аза-BODIPY 6 по сравнению с незамещенным аналогом BODIPY 5. В докладе обсуждаются также особенности и механизмы процессов фотодеструкции люминофоров под действием УФ облучения в органических растворителях различной природы.

## THE EFFECT OF THE SOLVATION MODEL IN THE PREDICTION OF THE THERMODYNAMICS OF CATALYTIC PROCESSES

Kulyaev P.O.<sup>1</sup>, Polynski M.V.<sup>1</sup>, Pidko E.A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> SCAMT laboratory, ITMO University, Saint Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Inorganic Systems Engineering group, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands  
kulyaev@scamt-itmo.ru

The adequate account of solvation effects is crucial in the calculation of the thermodynamic states of chemical substances in solution. This is particularly important if one considers a complex homogeneous catalytic process under non-standard conditions. Such systems are quite common in hydrogenation reactions catalyzed with transition metal complexes, where parallel processes and side reactions are ubiquitous. We present here the computational research of the thermodynamic parameters of competitive reaction pathways in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide [1].

This reaction takes place in a non-aqueous solution at high hydrogen pressures. To model such reactions adequately, the accurate calculation of the free energies of the substances in solution is necessary. The energies of the intermediates and transition states are highly non-standard in this case. We thus evaluated the available quantum chemical methods for solvation modeling to find the most effective method on the chosen model example. This in turn led to new insights into the mechanism and kinetics of the catalytic homogeneous CO<sub>2</sub> hydrogenation. Moreover, the performed computational modeling allowed us to rationalize the optimal operating conditions for the catalytic process.

We performed DFT calculations at the RI-TPSS-D3/def2-TZVP level of theory to model the molecules in the gas phase and used various continuum models (C-PCM, COSMO-RS, SMD) to account for the solvation effects. The dependences of the free energy of the reactions were calculated under varied temperature, pressure, and reaction component concentrations.

1. Filonenko G. A. et al. *ACS Catalysis*, 2015, **5**, 1145-1154.

## ОПИСАНИЕ ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПРИ ПОМОЩИ АЛГЕБРЫ КВАТЕРНИОНОВ

Волошин В.П.

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения  
Российской академии наук, Новосибирск, Россия  
voloshin@kinetics.nsc.ru*

Многие физические и химические характеристики молекулярных систем зависят от подвижности их молекул. Например, увеличение температуры воды вокруг белка приводит к его денатурации. Как правило, движение молекул описывается перемещением их центров масс. Между тем, в движении многоатомных молекул присутствует не только поступательная, но также и вращательная компонента. Расчёт поступательного смещения очень прост: его величина определяется как длина вектора, соединяющего начальное и конечное положение центра масс молекулы. Вращательное смещение обычно вычисляется более сложным путём, с использованием матриц вращения или углов Эйлера. Упростить этот расчёт позволяет алгебра кватернионов. Кватернион представляет собой четвёрку чисел, одно из которых является действительным, а три остальных мнимыми, причём с разными мнимыми единицами. Алгебра кватернионов детально проработана, однако в данном докладе будут изложены только некоторые аспекты применения нормированных кватернионов, позволяющие описывать мгновенные ориентации молекул и находить вращения, переводящие одну ориентацию в другую.

Чтобы воспользоваться алгеброй кватернионов, для молекулы каждого вида следует определить исходную, «базовую» ориентацию. Например, в базовой ориентации молекулы воды можно направить дипольный момент вдоль оси  $X$ , а отрезок, соединяющий центры водородов, вдоль оси  $Y$ . Этой ориентации поставим в соответствие единичный кватернион вида  $\{1, 0, 0, 0\}$ . Для иной ориентации молекулы нетрудно получить другой кватернион вида  $\{w, v \cdot x, v \cdot y, v \cdot z\}$ , где  $w = \cos(\phi/2)$ ,  $v = \sin(\phi/2)$ ,  $\phi$  – угол поворота по часовой стрелке вокруг оси, определяемой нормированным вектором  $\{x, y, z\}$ , в результате которого базовая ориентация совмещается с текущей. Этот кватернион полностью описывает текущую ориентацию молекулы, поэтому мы будем рассматривать его в качестве «вращательной координаты» этой молекулы в данный момент времени.

Чтобы определить угол и ось вращения, переводящего молекулу из одной текущей ориентации в другую, достаточно умножить кватернион второй ориентации на комплексно сопряжённый кватернион первой ориентации. Полученный кватернион будет описывать наименьшее вращение, требуемое для такого перехода. Интерпретируя его компоненты тем же образом, который описан выше, мы определим угол этого наименьшего вращения, а также ось, вокруг которой это вращение было проведено. Таким образом, вычисление вращательного смещения превращается в задачу, лишь немногим более сложную, чем вычисление поступательного смещения.

В данном докладе представлены элементы алгебры кватернионов, а также результаты изучения вращательной подвижности молекул в чистой воде и в сложном растворе вокруг полипептида SNase.

### **ГРАНИЧНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ВОРОНОГО МЕЖДУ ЛИПИДНЫМ БИСЛОЕМ И ВОДОЙ**

Волошин В.П.<sup>1</sup>, Шелепова Е.А.<sup>1,2</sup>, Ким А.В.<sup>1,2</sup>, Медведев Н.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения  
Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия  
voloshin@kinetics.nsc.ru*

Профили различных характеристик мембраны – атомной плотности, доли растворенных молекул, пустого объема и т.п. – традиционно рассчитываются в зависимости от расстояния до центральной плоскости мембраны. Положение этой плоскости легко определить, рассчитывая геометрический центр (или центр тяжести) всех атомов мембраны вдоль оси, перпендикулярной к её поверхности. Однако мембрана может изгибаться, иметь разную толщину и неровности. Это приводит к «замазыванию» профиля, особенно сильному на расстояниях, соответствующих поверхности мембраны, поскольку на этом расстоянии на одних участках будут расположены атомы мембраны, а на других – атомы воды. Для достоверного описания приповерхностной области расстояния следует измерять именно от границы между мембраной и водой. В качестве такой границы мы предлагаем использовать *граничную поверхность Вороного*, образованную смежными границами областей Вороного молекул воды и атомов липидов [1]. Идея использования такой границы исходит из наших предыдущих работ [2,3], в которых было предложено выделять гидратную оболочку вокруг белка с помощью метода Вороного-Делоне.

В докладе представлен способ определения граничной поверхности Вороного, а также результаты анализа молекулярно-динамических моделей липидных бислоев разного состава. Проведено сравнение профилей для разных атомов липидов, а также для межмолекулярных пустот, рассчитанных относительно поверхности бислоя и традиционным способом. Совместное использование обоих профилей позволяет более надежно интерпретировать изменение пустого объема на разных участках липидного бислоя при добавлении холестерина. Традиционный профиль показывает небольшой прирост пустот в центре бислоя, а рассчитанный относительно поверхности доказывает его заметное уменьшение в области голов липидов. Измерение расстояний от граничной поверхности позволяет детально описать распределения воды, как вокруг бислоя, так и внутри него. На этих распределениях было обнаружено, что внутри бислоев DPPC и DOPC внедряющаяся вода располагается преимущественно вблизи атомов азота и фосфора. Внешняя вода вблизи поверхности мембраны оказывается более плотной, однако на расстояниях порядка 0.35 нм уже мало отличается от объемной воды.

*Работа поддержана грантами РФФИ № 15-03-03329 и РФФИ № 18-03-00045*

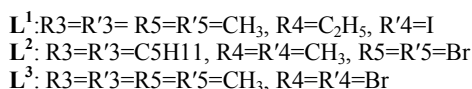
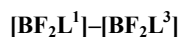
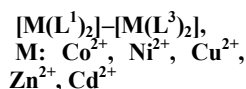
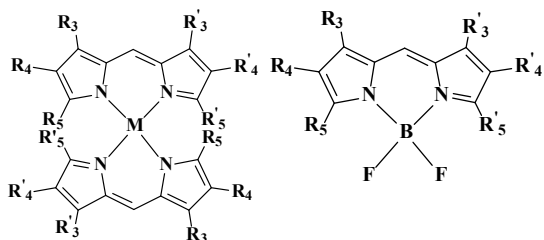
1. Волошин В.П., Ким А.В., Шелепова Е.А., Медведев Н.Н. *Журн. структ. химии*, 2018, **59** (1), С.101-110.
2. V.P. Voloshin, A.V. Kim, N.N. Medvedev, R. Winter, A. Geiger *Biophys. Chem.*, 2014, **192**, 1 – 9.
3. V.P. Voloshin, N.N. Medvedev, N. Smolin, A. Geiger, R. Winter. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015. **17**, 8499 – 8508.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И СОЛЬВАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОМЕТАТОВ d-МЕТАЛЛОВ И БОРА(III)

Нуранеева Е. Н., Гусева Г.Б., Антина Е.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
vkh-90@bk.ru

Одной из главных задач в области фотоники дипиррометиновых красителей является изучение эффекта «тяжелых» атомов галогенов, введение которых в молекулярные системы усиливает спин-орбитальные возмущения и позволяет увеличить вероятность безызлучательного интеркомбинационного перехода, подавляя флуоресценцию и усиливая фосфоресценцию. Для дипиррометиновых красителей этот эффект мало изучен, причем опубликованные данные касаются лишь  $\text{BF}_2$ -комплексов ( $\text{BODIPY}$ ).



и  $[\text{BF}_2\text{L}]$  флуоресцируют в растворах в органических растворителях с квантовым выходом от 1 до 50% в зависимости от их молекулярной структуры и природы среды. Важной особенностью дипиррометанатов  $\text{Zn}(\text{II})$  и  $\text{Cd}(\text{II})$  является высокая чувствительность их флуоресценции к свойствам растворителей. Максимальное разгорание флуоресценции наблюдается в растворах предельных углеводородов, в ароматических средах значение  $\phi^f$  понижается максимально в  $\sim 7$  раз, а в полярных протонно- и электронодонорных средах тушится практически до нуля, что может быть обусловлено специфическими взаимодействиями в сольватной оболочке. Наряду с флуоресценцией хелаты  $[\text{Zn}(\text{L}^{2-3})_2]$  и  $[\text{BF}_2(\text{L}^{1-3})]$  проявляют фосфоресценцию в области  $\sim 744\text{--}802\text{нм}$ . Процессы фотодеструкции хелатов  $[\text{CdL}_2]$ ,  $[\text{ZnL}_2]$ , и  $[\text{BF}_2\text{L}]$  включают начальные стадии дегалогенирования молекул красителя. Показатели фотостабильности комплексов  $[\text{BF}_2\text{L}]$  до 32 раз выше по сравнению с комплексами  $[\text{ZnL}_2]$  и  $[\text{CdL}_2]$ . Влияние особенностей строения лиганда проявляются в увеличении до 5 раз фотостабильности красителей при переходе от 4'-моноид- к 5,5'-дибром- и 4,4'-дибромзамещенным дипиррометанатам  $[\text{ML}_2]$  и  $[\text{BF}_2\text{L}]$ .

Полученные результаты позволяют рекомендовать хелаты  $\text{Zn}(\text{II})$  и  $\text{Cd}(\text{II})$  в качестве флуоресцентных сенсоров полярности среды, а  $\text{BF}_2$ -комплексы представляют практический интерес в качестве лазерных красителей и люминесцентных сенсоров кислорода.

## ОТТЕСНЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕЙ В ПРОЦЕССЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Гуськов А.П.

Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
guskov@issp.ac.ru

В экспериментах по кристаллизации растворов наблюдается различная концентрация компонент в фазах. Эксперименты проводились по схеме [1,2], в которой между холодной и горячей поверхностями перемещалась кювета с раствором. В растворе наблюдался фазовый переход, который снимался на видеокамеру. На клипах ясно видно, что в стационарном процессе фазового перехода компонент оттесняется в одну из фаз. При этом на межфазной границе образуется максимум концентрации одного из компонент. Если предположить, что диффузия идет в обеих фазах, то концентрация должна изменяться после фазового перехода. Такое поведение раствора противоречит известному решению

Бартона, Прима, Сликтера (БПС). Решение БПС описывает распределение концентраций в фазах при кристаллизации двухкомпонентного раствора. Одним из условий накладываемых на общее решение уравнения диффузии является отсутствие диффузии в твердой фазе. Поэтому распределение концентрации в твердой фазе получается постоянным. Требование условия постоянства массового потока компонент в решении БПС ведет к равенству концентраций в обеих фазах. Принципиальным недостатком решения БПС то, что найденное общее решение уравнения диффузии в принципе не может описать зависящий от координаты переход к режиму с постоянной концентрации в фазе после фазового перехода, т.к. это решение стремится к бесконечности. В предлагаемой работе дается анализ процессов диффузии компонент в обеих фазах раствора. При этом, как и работах [3,4], учитывается, что движущей силой процесса фазового перехода является отклонение химического потенциала раствора от его равновесного значения. В результате анализа получены коэффициенты уравнений диффузии в фазах, отличные от коэффициентов теории БПС. Полученные уравнения дают решения, которые описывают изменения концентрации компонент в обеих фазах. Решение БПС является частным случаем решений полученных уравнений.

Решение БПС используется в теории зонной плавки [5]. Чтобы объяснить очистку раствора от примеси путем зонной плавки, в теории БПС предполагается существование диффузионного слоя расплава перед межфазной границей. Перемешивание раствора перед диффузионным слоем приводит к меньшей концентрации примеси в твердой фазе. В проведенных нами экспериментах фазовые переходы идут в тонком слое расплава, поэтому влияние гидродинамических течений перед межфазной границей на состав новой фазы маловероятно. Тем не менее, эксперименты демонстрируют существенное различие концентраций в фазах. Следовательно, полученные решения могут служить альтернативным объяснением процессов диффузии при фазовых переходах, которые ведут к очистке растворов при зонной плавке.

1. Гуськов А.П., Некрасова Л.П., Ершов А.Е., Когтенкова О.А. *Материаловедение*, 2013, №10, стр. 10-15.
2. A. Guskov, L. Nekrasova. *Journal of Crystallization Process and Technology*. 2013, 3, 170 - 174.
3. Alex Guskov, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2014, 4, 103-119.
4. Гуськов А.П. *Композиты и наноструктуры*, 2016, 8, №3, 160-173.
5. В. Пфанн. *Зонная плавка*. «Мир», 1970, 368 с.

### **ПЕРЕОРИЕНТАЦИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЦЕПЛЕНИЕМ**

Крахаев М.Н.<sup>1,2</sup>, Сутормин В.С.<sup>1</sup>, Прищепа О.О.<sup>1,2</sup>, Гардымова А.П.<sup>1,2</sup>,  
Шабанов А.В.<sup>1</sup>, Кузьменок Н.М.<sup>3</sup>, Безбородов В.С.<sup>3</sup>, Зырянов В.Я.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики им. Л.В. Киренского, Федеральный исследовательский центр  
«Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт инженерной физики и радиозлектроники, Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия*

<sup>3</sup>*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь  
[kmn@iph.krasn.ru](mailto:kmn@iph.krasn.ru)*

Управление ориентационной структурой жидких кристаллов (ЖК) и, как следствие, оптическими свойствами материалов на их основе возможно не только благодаря классическому эффекту Фредерикса, но и за счет изменения поверхностного сцепления ЖК с границей раздела [1]. Такие изменения могут быть вызваны световым излучением, вариацией температуры, электрическим полем и др. Например, поверхностное сцепление можно модифицировать за счет растворенных в ЖК ионных сурфактантов [2]. Ионы сурфактантов, адсорбируясь на границе раздела, задают определенные граничные условия для ЖК. При воздействии постоянного электрического поля количество ионов на поверхности изменяется, что приводит к соответствующему изменению ориентации ЖК на границе раздела, а затем и в объеме слоя.

Как известно, при классическом эффекте Фредерикса ЖК начинает переориентироваться в объеме и лишь затем деформация поля директора распространяется к границам полости. Следует особо подчеркнуть, что в случае ионно-сурфактантного метода управления процесс трансформации ЖК начинается на межфазной границе, что определяет его перспективность для физических эффектов, чувствительных к изменению ориентации ЖК вблизи границы раздела, например, в плазмоне, светоотражении и пр.

Ранее нами были исследованы лишь катионные сурфактанты, задающие гомеотропное сцепление для ЖК [3]. В этом случае изменение граничных условий под действием постоянного электрического поля происходило только на одной из подложек ЖК ячейки (либо одной части ЖК капли). Развитием данного метода стало создание специальной бинарной смеси анионного и катионного сурфактантов,

позволяющей одновременно изменять поверхностное сцепление на обеих подложках ЖК ячейки (на обеих сторонах ЖК капли), что существенно расширяет функциональные возможности ионно-сурфактантного метода.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта Сибирского отделения РАН.

1. E. Dubois-Violette and P.G. De Gennes. *J. de Phys. Lett.* 1975, **36**, L255-L258.
2. В.Я. Зырянов и др. *Письма в ЖЭТФ*, 2007, **86**, 440-445.
3. V.S. Sutormin et al. *Liq. Cryst.*, 2017, **44**, 577-581.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ХРОМОФОРА НА УСТОЙЧИВОСТЬ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ АНТРАХИНОНИМИНОВ

Мартьянов Т.П.<sup>1</sup>, Клименко Л.С.<sup>2</sup>, Ушаков Е.Н.<sup>1</sup>

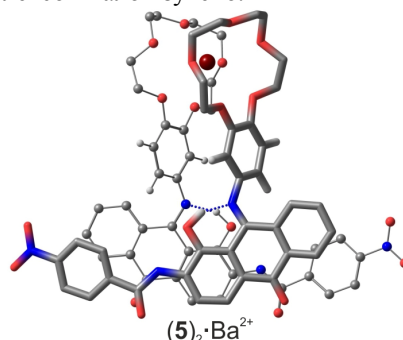
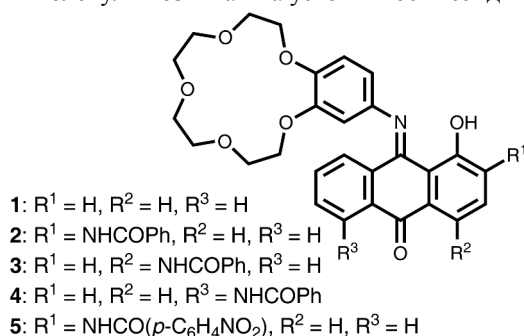
<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

*martyanov.t@gmail.com*

Способность краун-эфиров образовывать сэндвичевые комплексы состава 2:1 (лиганд:металл) используется при создании новых «умных» материалов, таких как ионочувствительные мембраны, пропускная способность которых контролируется путем селективного взаимодействия «гость-хозяин», ион-импринтируемые гидрогели, полимеры с ионозависимыми гидрофобными свойствами, фотонные устройства самоорганизованные посредством ионов, и наночастицы с краун-эфирными фрагментами, изменяющие свои спектральные характеристики в результате образования сэндвичевых структур [1]. Приведенные материалы являются перспективными для применения в качестве самовосстанавливающихся покрытий, систем адресной доставки лекарств и оптических хемосенсоров для катионов металлов.

Несмотря на широкий спектр существующих молекулярных устройств, действие которых основано на образовании сэндвичевых систем «гость-хозяин», влияние взаимодействий между периферийными частями молекул «хозяина» на устойчивость сэндвичевых комплексов мало изучено.



На примере краун-эфирных производных 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминов **1-4** нами показано, что за счет кооперативного эффекта нескольких π-π-стэкинг-контактов можно существенно повысить устойчивость комплексов состава 2:1 [2,3]. В случае нитропроизводного **5** устойчивость сэндвичевого комплекса (5)<sub>2</sub>·Sr<sup>2+</sup> превосходит устойчивость соответствующего комплекса 1:1 (5·Sr<sup>2+</sup>) в 17 раз.

1. H.-R. Yu, J.-Q. Hu, X.-H. Lu, X.-J. Ju, Zh. Liu, R. Xie, W. Wang, L.-Y. Chu. *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 1696-1705.
2. T.P. Martyanov, L.S. Klimenko, V.I. Kozlovskiy, E.N. Ushakov. *Tetrahedron*, 2017, **73**, 681-691.
3. T.P. Martyanov, E.N. Ushakov, L.S. Klimenko. *Macroheterocycles*, 2013, **6** (3), 240-244.

## СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНАТОВ КОБАЛЬТА: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МАКРОЦИКЛА И СРЕДЫ

Мамардашвили Г.М.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
*gmm@isc-ras.ru*

В докладе обстоятельно проанализированы данные по синтезу ряда липофильных и гидрофильных Со(II)- и Со(III)-порфиринов, по их спектральным, электрохимическим и координационным свойствам, а также фотохимической устойчивости в присутствии перекисей.

Обобщены данные по синтезу Со(II, III)-порфиринов различного строения в водных и неводных средах. Обсуждаются условия синтеза металлопорфирина с катионом кобальта с определённой валентностью,

условия катализа и ингибирования реакции образования порфиринов кобальта аминокислотами и другими биоактивными лигандами. Предложены возможные механизмы исследованных реакций.

Проанализированы возможные процессы взаимодействия Co(II)-порфиринов с органическими основаниями в неводных растворителях - образование моноаксиальных комплексов Co(II)P-L и диаксиальных Co(III)P-2L. Предложена корреляция окислительно-восстановительных потенциалов Co(II)-порфиринов и продуктов взаимодействия исследованных порфиринов с органическими основаниями.

Рассмотрены процессы замещения молекул воды в бис-аквааксиальных комплексах карбокси- и сульфозамещенного Co(III)-тетрафенилпорфиринов, а также ацидолиганда в комплексах Co(III)P(X) на молекулы азотсодержащих гетероциклов и различных лекарственных препаратов на их основе. Исследована фотохимическая устойчивость Co(II) и Co(III)-порфиринов в присутствии органических перекисей. Предложен механизм фотохимической деструкции Co-порфиринов и условия её ингибирования.

На примере тетра(сульфофенил)порфирина (H<sub>2</sub>TSPP) и его порфиринов Co(II) и Co(III) показано, как на все выше указанные процессы (образования кобальтовых комплексов порфирина и их координационные свойства) влияет степень их ассоциации (находится ли порфириновая молекула в виде просто мономера, мономера в мицеллярной оболочке или H- / J- ассоциата).

Если в нейтральных буферных средах все MTSPP ( где M =2H, Zn, Cu, Fe, Co) находятся в мономерной форме, то при небольших добавках к порфириновому раствору катионных ПАВ (СТАВ) образуются различные порфириновые H- или J-ассоциатов. А при концентрации СТАВ приближающийся к концентрации ККМ формируются мицеллы СТАВ иммобилизованные порфириновыми молекулами. Расположение макроцикла внутри мицеллы или на её поверхности определяется природой макроцикла. В случае Co(III)TSPP, макроцикл находится внутри мицеллы. Отличительной и довольно неожиданной особенностью поведения Co(III)TSPP в присутствии СТАВ является идущее во времени восстановление  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ .

В заключении доклада рассмотрены некоторые важные области применения Co-порфиринов в медицине и катализе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №18-03-0048-а.*

### **ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТОТРЕКСАТА С ПРИРОДНЫМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

Критский И.Л.<sup>1</sup>, Кумеев Р.С.<sup>1</sup>, Шипилов Д.А.<sup>2</sup>, Кутяшева Н.В.<sup>2</sup>, Грачев М.К.<sup>2</sup>, Терехова И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный педагогический университет, Институт биологии и химии  
Москва, Россия  
ilk@isc-ras.ru*

Молекулу циклодекстрина условно можно представить в виде тора, имеющего внешнюю гидрофильную поверхность и гидрофобную макроциклическую полость. Эта особенность строения позволяет циклодекстринам формировать клатратные комплексы, в которых молекула гостя частично или полностью удерживается в полости молекулы хозяина посредством невалентных взаимодействий и, таким образом, становится экранированной от внешнего окружения. Способность циклодекстринов образовывать клатраты нашла свое применение во многих областях, например, в косметологии и фармацевтике. Помещенные в макроциклическую полость вещества стабилизируются, становятся менее летучими, лучше растворяются в воде, меняют реакционную способность.

В настоящей работе в качестве молекулы-гостя было выбрано лекарственное соединение метотрексат, применяемое в качестве базового препарата в химиотерапии онкологических заболеваний и при лечении ревматоидного артрита. Метотрексат плохо растворим в воде, проявляет высокую токсичность и выраженные побочные эффекты, в связи с чем перспективным направлением является разработка адресных систем доставки препарата и методик повышения его растворимости в водных средах.

В данной работе с привлечением методов растворимости, капиллярного электрофореза, <sup>1</sup>H ЯМР и УФ-спекторскопии исследованы процессы комплексообразования метотрексата с природными α-, β-, γ-циклодекстринами и синтетическими полимерными β-циклодекстринами в буферных растворах с физиологическим значением pH.

Установлено, что размер полости циклодекстринов играет существенную роль в комплексообразовании. Димерный β-циклодекстрин проявляет себя как двухдентатный лиганд, образующий устойчивые комплексы состава 1:2. Напротив, полимерный β-циклодекстрин проявляет слабое сродство к метотрексату, что, вероятно, обусловлено стерическими препятствиями. Рассчитаны термодинамические параметры комплексообразования, предложены структуры комплексов, рассмотрены взаимодействия β-

циклодекстрина с различными ионизированными формами метотрексата. Определено, что константы устойчивости комплексов и степень проявления сольбилизирующего эффекта циклодекстринов по отношению к метотрексату изменяются в следующей последовательности: димерный  $\beta$ -ЦД  $\gg$   $\beta$ -ЦД > полимерный  $\beta$ -ЦД >  $\gamma$ -ЦД >  $\alpha$ -ЦД.

### **ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА В ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ НА ИХ СВОЙСТВА В ОГРАНИЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ**

Шмуклер Л.Э., Фадеева Ю.А., Груздев М.С., Кудрякова Н.О., Сафонова Л.П.  
*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*  
*les@isc-ras.ru*

В работе исследованы физико-химические характеристики полимерных гелевых электролитов и мембран на основе сополимера поливинилиденфторид-*co*-гексофторопропилена (PVdF-HFP), допированного протонными ионными жидкостями (ПИЖ) (трифторацетатом (TFA) диэтиламмония (DEA), триэтиламмония (TEA), диметилэтиламмония (DMEA), триэтанолламмония (TEOA), диизопропилэтиламмония (DPEA), трибутиламмония (TBA)).

Электропроводность растворов ПИЖ в ДМФА, гелевых электролитов и мембран была определена методом спектроскопии электрохимического импеданса (Solartron 1260A в комплекте с электрохимическим интерфейсом Solartron SI1287A). Исследование взаимодействий в протонпроводящих полимерных системах было проведено методом ИК(НПВО) спектроскопии (Bruker Vertex V80 с приставкой MVP 2 Series™ (Harrick) с алмазным кристаллом). Термическое поведение систем исследовалось методами дифференциальной сканирующей калориметрии (NETZCH DSC 204 F1) и термогравиметрии (NETZCH TG 209 F1). Изображения поверхности мембран были получены с помощью сканирующего зондового микроскопа Certus Light.

Гелевые электролиты получали прямым растворением навесок полимера PVdF-HFP в растворах протонных ионных жидкостей (ПИЖ) в *N,N*-диметилформамиде (ДМФА). Мембраны готовили методом разлива из гелей.

В зависимости от катиона в составе ПИЖ и температуры электропроводность мембран составляла  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Увеличение удельной электропроводности растворов ионных жидкостей в ДМФА и мембран при одинаковом содержании ПИЖ наблюдается в ряду катионов: TBA < DPEA < TEOA < DMEA < TEA < DEA. С повышением температуры от комнатной до 100 °С проводимость мембран увеличивается примерно в 2 раза.

Методами ДСК и ИК(НПВО) спектроскопии показано, что полимер в мембране преимущественно находится в аморфном состоянии.

На ДСК кривых мембран, допированных трифторацетатом диэтиламмония, трибутиламмония, диизопропилэтиламмония и триэтанолламмония, наблюдались пики, соответствующие фазовым переходам в чистых ионных жидкостях. Это может указывать на то, что ионные жидкости сохраняют свои термические характеристики в ограниченной геометрии полимерной матрицы.

Полученные мембраны термически стабильны до температуры порядка 180 – 190 °С.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00640).*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ РЯДА МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРИНОВ В КАЧЕСТВЕ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ В РАСТВОРАХ И ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ**

Шипалова М.В., Бобров А.В., Марфин Ю.С.  
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*  
*mariaшипалова@mail.ru*

В настоящее время исследование флуоресцентных красителей BODIPY или борфторидных комплексов дипирролилметенов получило широкое развитие [1,2].

Благодаря тому, что данные соединения обладают высокой термической и фотохимической устойчивостью, интенсивным поглощением, а также ярко выраженными флуоресцентными свойствами, исследования в области BODIPY красителей способствуют развитию новых методов в аналитической химии, биохимии, а именно в клинической диагностике патологических состояний, в молекулярной оптической сенсорике для определения свойств растворителей, молекул или отдельных ионов и во многих других областях [3,4]. Данные свойства можно настраивать для конкретных практических применений, путем введения в структуру BODIPY различных периферийных заместителей.

В данной работе представлены результаты исследований фотофизических характеристик ряда BODIPY-флуорофоров, содержащих донорные атомы азота и кислорода в составе *мезо*-заместителей. Получены спектральные характеристики BODIPY-флуорофоров как в индивидуальных растворителях различной природы: C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, так и в смешанных - в смеси этанол-вода (1:1) в условиях варьирования pH среды (в качестве титранта были использованы водные растворы HCl (*c* = 0,1 и 1 моль/л) и KOH (*c* = 1 моль/л)). Определены константы протонирования (*pKa*) в смеси этанол-вода. Показано, что все исследуемые красители дают отклик на изменение pH в растворе. Так же были получены и исследованы гибридные материалы на основе матриц оксида кремния, его органо-модифицированных аналогов и органического полимера – полиметилметакрилата (ПММА), содержащие в своем составе бордипирриновые люминофоры, в качестве сенсора на pH-среды и сенсора на изменение сольватного окружения. Полученные результаты проведенного исследования будут представлены в докладе более подробно.

1. Loudet A., Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties // Chem. Rev. – 2007. – Vol.107. – P.4891-4932.
2. A. Vanessa Saura, M. Isabel Burguete, Francisco Galindo and Santiago V. Luis // Org. Biomol. Chem. 2017. DOI: 10.1039/c7ob00274b
3. Hecht, M. Particulate systems and thin-film based platforms- Development and characterization of fluorescent materials for sensing applications: Dipl.-Chem. – 2015.- 153 P.
4. Han, J. Fluorescent Indicators for Intracellular pH / J. Han, K. Burgess // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – P. 2709–2728.

### **СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРУССКОГО СИНЕГО И ДИОКСИДА ТИТАНА**

Савичева А.Д.<sup>1</sup>, Агафонов А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
sad2707@mail.ru*

В последние годы большое внимание привлекают гибридные структуры с содержанием гексацианоферрата железа Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> (прусского синего ПС). Особенностью гексацианоферрата железа является присутствие в структуре молекулы ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, которые под действием различных факторов могут изменять окислительное состояние, что приводит к фотохромным переходам. Такие переходы могут быть обусловлены окислительно-восстановительными процессами под воздействием электричества, УФ-излучения, окислителей или восстановителей химической природы. Имея каркасную структуру кристаллов, ПС перспективен в качестве компонента системы адресной доставки лекарственных препаратов, топливных ячеек, smart-стекло, солнечных батарей, адсорбционных систем очистки воды. Известно применение ПС в медицине в качестве антидота при поражении ионами Tl и радиоактивного Cs. лекарственного препарата и др.

Поиск других областей применения ПС, основанного на его окислительно-восстановительных свойствах и фотохромных эффектах, является актуальной научной задачей. Задача данного исследования заключалась в разработке эффективного метода получения композита, состоящего из стержней диоксида титана и наночастиц ПС, с использованием полиольного процесса. Для получения композита смесь этиленгликоля и поливинилпирролидона нагревали под действием микроволнового излучения в течение 5 минут (120°C, 300Вт, 2,45 Гц). Затем медленно совместно добавляли небольшое количество изопропилата титана и гексацианоферрита калия и нагревали в СВЧ-печи в течение 5 минут при температуре 120°C. В результате в растворе образовывались наностержни из гликолята титана со встроенными в структуру наночастицами ПС. Полученную коллоидную систему центрифугировали, осадок трижды промывали дистиллированной водой, затем диспергировали в воде и в течение 20 минут нагревали в СВЧ-печи. В результате получился композит голубого цвета, состоящий из стержней диоксида титана и ПС. Предложен механизм образования ПС при полиольном процессе под воздействием СВЧ излучения:

- 1) Дегидратация этиленгликоля с образованием ацетальдегида  
 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ .
- 2) Восстановление иона железа и образование бесцветной формы ПС  
 $\text{K}_3[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6] + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{K}_2\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6] + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{K}^+$ .
- 3) Окисление кислородом воздуха системы, с проявлением синей окраски  
 $\text{K}_2\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6] + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6] + \text{CH}_3\text{CHOOK}$ .



В докладе представлены подробные схемы получения композита на основе наностержней диоксида титана и ПС и охарактеризована его фотокаталитическая активность при разложении родамина Б под действием УФ излучения.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00807 и с использованием ресурсов Центров коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ», ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова» РАН.*

### **ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОЧЕВИНЫ И 1,3-ДИМЕТИЛМОЧЕВИНЫ**

Егоров Г.И., Макаров Д.М.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

*gie@isc-ras.ru*

Объемные свойства растворов определяются как геометрией ее составляющих молекул, так и их упаковкой, которые трансформируются при изменении внешних параметров состояния: давления и температуры. Величина изменения объема также определяется межмолекулярными и внутримолекулярными взаимодействиями, их энергией, наличием Н-связей, гидрофобных или гидрофильных групп. Повышение температуры и давления оказывают на структуру и свойства большинства жидкостей противоположное действие, т.е. рост температуры ведёт к увеличению объёма, а увеличение давления вызывает уменьшение объёма системы. В водных растворах, вследствие наличия у воды развитой пространственной сетки водородных связей, повышение давления и температуры оказывают воздействие на структурные свойства в одинаковом направлении, сдвигая структурное равновесие в сторону более компактного состояния.

В докладе рассматриваются и сравниваются объемные свойства и структурные организации водных растворов мочевины и 1,3-диметилмочевины. Как известно из многих литературных источников, мочевина является денатурирующим белок веществом, которое очень активно также участвует во многих других биологических процессах. Действия алкил производных мочевины, в частности 1,3-диметилмочевины, являются подобными, все они относятся к дестабилизаторам белка. Механизм, по которому мочевина денатурирует белки в водных растворах, до сих пор еще до конца не объяснен: или молекулы мочевины взаимодействуют с макромолекулой прямо, или влияют на стабильность белка через окружение воды изменением ее свойств. Результаты исследований до сих пор противоречивы. Одни показывают, что мочевина может вписаться в водную структуру как “водоподобная” молекула и при этом она вообще не влияет на взаимодействие вода-вода, другие, – относят мочевины к “разрушителям” структуры воды, третьи – к “структурообразователям”.

Мочевина характеризуется наличием в своем составе двух гидрофильных групп –NH<sub>2</sub>, а 1,3-диметилмочевина – двух гидрофобных групп –CH<sub>3</sub>, которые находятся в молекуле вместо замещенных атомов водорода в обеих аминогруппах мочевины. Кроме этого, мочевина отличается от 1,3-диметилмочевины меньшими размерами и характеризуется небольшой величиной гидратного числа, а добавление алкильных групп при замещении атомов водорода приводит к увеличению чисел гидратации.

В докладе приводятся результаты экспериментального исследования плотности  $\rho$  и сжимаемости  $k = (V - V_0)/V_0$  (относительного изменения объема) изученных водных растворов мочевины и 1,3-диметилмочевины в интервалах давлений от 1 до 1000 бар и температур от 278.15 до 323.15 К. Обсуждаются рассчитанные мольные изотермические сжимаемости, мольные изобарные расширяемости, изохорные коэффициенты термического давления, внутреннее давление смеси. Рассматриваются также парциальные мольные объемы компонентов, в том числе и предельные парциальные мольные объемы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-43-370010-р\_центр\_a).*

### **ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР ДЛЯ ОПИСАНИЯ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ**

Алеева С.В., Лепилова О.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

*sva@isc-ras.ru*

Представлены результаты описания сорбционных процессов в системе «пектин – соль меди» с применением теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), частным случаем которой является модель изотермы Дубинина – Радускевича. Работа выполнена в рамках проведения системных исследований, направленных на изучение специфики влияния химического строения полиуронидов льна на его важнейшие технологические характеристики [1-3]. В отличие от моделей Ленгмюра или Фрейндлиха

параметры основного уравнения ТОЗМ не только обеспечивают возможность более адекватного описания процесса сорбции на твердых пористых субстратах, но и позволяют определить природу адсорбционных сил по величине свободной энергии адсорбции (E). Принято считать, что при  $E < 8$  кДж/моль процесс адсорбции носит физический характер, при более высоких значениях – хемосорбционный.

Для нескольких видов пектинов, различающихся химическим строением, осуществлена обработка изотерм сорбции ионного маркера по модели ТОЗМ для двух температурных параметров 298 и 308 К. Установлено, что результаты экспериментов удовлетворительно описываются зависимостью в координатах линейного уравнения Дубинина-Радушкевича при константе, характеризующей величину адсорбции при насыщении субстрата, равной 3. Получены значения максимальной сорбции модельных образцов пектина, подвергнутого циклу трансформаций для изменения химического состояния карбоксильных групп в полимере согласно рекомендаций [4-6], которые позволяют адекватно охарактеризовать влияние химического строения полиуронидов на проявление их сорбционной активности при переходе от незамещенного состояния галактуронатных звеньев к кальций-пектатной и метоксилированной формам. Расчетные величины показателя E отражают преимущественную роль хемосорбционных взаимодействий с ионами меди, интенсивность которых возрастает в ряду: пектинат < пектат < пектин < пектовая кислота.

Создан аналитический аппарат для дифференцирования вклада параметров химического строения пектинов в изменении их адсорбционных свойств. Весомость участия кальций-пектатной формы в сорбционном процессе выражена с учетом неполного замещения ионов Са на Си и возможности образования смешанных комплексов. Разработанные математические модели «состав – свойство» позволяют оценить нарастание стерических препятствий хемосорбционным взаимодействиям по мере увеличения молекулярной массы полимера, выявить подходы к управлению межфазным массопереносом и обосновать эффективные приемы селективного регулирования сорбционной активности биополимерных сорбентов.

1. С.В. Алеева, О.В. Лепилова, С.А. Кокшаров. *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*, 2017, **1** (367), 319-324.
2. S.A. Koksharov, S.V. Aleeva, O.V. Lepilova. *AUTEX Research Journal*, 2015, **15**, 3, 215-225.
3. S.V. Aleeva, S.A. Koksharov. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, **82**, 13, 2279-2293.
4. С.В. Алеева, Г.В. Чистякова, С.А. Кокшаров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2009, **52**, 10, 118-121.
5. С.В. Алеева, С.А. Кокшаров. *Химия растительного сырья*, 2010, 3, 11-16.
6. С.В. Алеева, С.А. Кокшаров. *Химия растительного сырья*, 2010, 4, 5-10.

### **СТРУКТУРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ФОСФОЛИПИДОВ В СОЛЕВОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ**

Алексеева О.М.<sup>1</sup>, Кривандин А.В.<sup>1</sup>, Кременцова А.В.<sup>1</sup>, Голощапов А.Н.<sup>1</sup>, Ким. Ю.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия,  
e-mail: olgavek@yandex.ru*

<sup>2</sup> *Институт биофизики клетки РАН, Московская обл. Пущино, Россия*

Если рассматривать в качестве раствора липидную фазу биологических мембран, то можно проследить поведение, как самой липидной фазы, так и «растворенных» в ней белковых молекул. С точки зрения биологии это достаточно важные исследования, вносящие вклад в понимание механизма воздействия факторов внешней среды на первую мишень в биообъекте – мембрану. Среди факторов воздействия можно выделить химические – биологически активные вещества (БАВ), и физические. В данной работе будут рассмотрены изменения термодинамических параметров липидной фазы мембран при варьировании концентраций БАВ в водных растворах электролитов и при варьировании температурных режимов. Кооперативная перестройка организации в бислое липидных микродоменов и белковых микродоменов может регулироваться внешними факторами, как добавлением БАВ, так и изменением ионной силы экспериментальной среды. При воздействии БАВ на биомембраны значительно меняется межмолекулярное взаимодействия липидов и белков с аннулярными липидами, что приводит к изменению микровязкости в поверхностных и заглубленных областях бислоя.

В водных растворах электролитов при нейтральном рН и температуре выше фазового перехода фосфолипиды в результате самосборки образуют упорядоченные структуры. Мы рассмотрели бислоиные мембраны, замкнутые в липосомы, в качестве простейших моделей биомембран. Кооперативное взаимодействие липидных микродоменов изменилось значительно при варьировании скорости нагревания экспериментальной ячейки, содержащей фосфолипиды в водной среде. При повторных последовательных нагреваниях-охлаждениях липосом, также изменилось кооперативное поведение липидных микродоменов. Такие экспериментальные подходы отражают подобные процессы, происходящие в живой клетке.

В качестве модели липидной мембраны с внедренными белками использовали тени эритроцитов, освобожденные от гемоглобина. В зависимости от структуры молекул БАВ и их концентрации в водной среде происходило изменение организации белковых микродоменов, внедренных в мембрану. В присутствии гидрофобных БАВ изменилось расположение пиков В2 и С на термоденатурационных кривых. Пики В2 и С отражают структурные переходы белковых микродоменов, содержащих интегральные внедренные в мембрану белки анионных каналов и гликофорин А. Соответственно, с помощью БАВ можно регулировать активности «растворенных» в мембране белков, влияя на организацию белковых микродоменов. Это будет влиять на ионный транспорт через мембрану. При характеристике влияния водных растворов с разными концентрациями БАВ на параметры липидной и белковой фазы биомембран было обнаружено изменение микровязкости липидов в чисто липидной фазе и на границе липид-белок. Это изменение привело к увеличению проницаемости мембраны целой клетки – эритроцита. Проницаемость мембран эритроцитов еще в большей мере усиливалась при изменении параметров окружающей среды – увеличении ионной силы водного раствора экспериментальной среды. В результате проведенной работы было показано, что структура спонтанно собирающейся в водной среде липидной мембраны значительно изменяется при воздействии химических и физических факторов. При усложнении структуры мембраны присутствием интегральных, внедренных в мембрану белков внешние факторы начинают влиять не только на структурные параметры, но и на функциональные.

### ДИАГРАММЫ С ДВУМЯ НКТС

Никулова У.В., Чалых А.Е.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
ulianan@rambler.ru

Согласно теории о фазовых равновесиях бинарные системы характеризуются четырьмя основными типами фазового равновесия. При этом для аморфного полимера это разные вариации наличия ВКТС и/или НКТС. Тем не менее, исследования Н. Tanaka и R. Koningsveld с сопр. водного раствора поливинилметилового эфира (ПВМЭ) показали, что система имеет сложный и необычный вид диаграмм фазового состояния. А именно для бинарной системы впервые было описано одновременное существование двух бинодальных кривых аморфного расслоения с НКТС, одна из которых расположена в области концентрированного, а другая в области разбавленного раствора.

Нами были проведены исследования по диффузии воды в ПВМЭ, чтобы наблюдать *in situ* процесс взаимодействия компонентов при разных температурах во всей области составов. Ниже 31°C система вела себя согласно классическим представлениям о фазовом равновесии с НКТС: ПВМЭ был полностью растворим в воде вплоть до 21°C, а затем происходило фазовое разделение в области концентрированного раствора. Последующее нагревание показало, что при температуре выше 34°C система характеризуется фазовым расслоением в широком диапазоне концентраций. Однако, в интервале от 31°C до 33°C мы наблюдали второй фазовый распад системы в области разбавленного раствора.

На рис. 1 представлена интерферограмма при 33°C, на которой хорошо видны как область исходного ПВМЭ (1), так и область первого фазового распада (2), промежуточную область полного растворения компонентов (3), область второго фазового распада (4) и область сильно разбавленного раствора (5).

Термодинамический анализ системы показывает, что наличие четырех фаз в средней области составов возможно только в случае образования сложных комплексов между компонентами.

В этом случае, каждая из критических температур фазовой диаграммы (рис. 2) будет соответствовать не всей системе ПВМЭ-вода в целом, а двум отдельным системам ПВМЭ – комплекс [ПВМЭ•H<sub>2</sub>O<sub>n</sub>] и комплекс [ПВМЭ•H<sub>2</sub>O<sub>n</sub>] – вода.

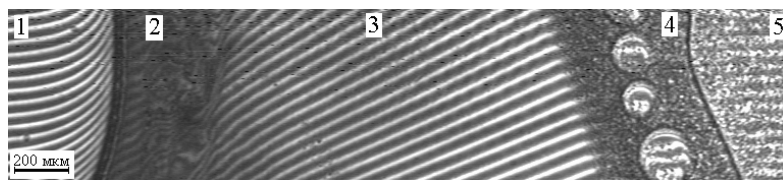


Рис. 1. Интерферограмма взаимодействия ПВМЭ с водой при 33°C.

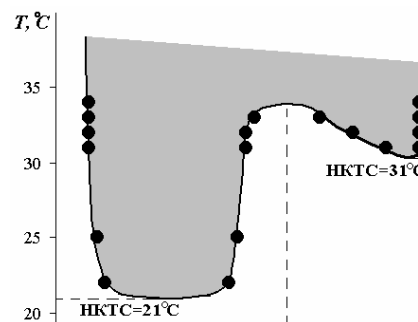


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ПВМЭ-вода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №17-03-00197) и в рамках Госзадания (регистрационный номер АААА-А18-118030690046-0).

**ДИАЛЛИЛАММОНИЕВЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ:  
ОСОБЕННОСТИ ИОННОГО ТРАНСПОРТА, ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АМИНА И  
ПРОТИВОИОНА, КОРРЕЛЯЦИИ С БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ**

Тимофеева Л.М.<sup>1</sup>, Лященко А.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Москва, Россия  
[timofeeva@ips.ac.ru](mailto:timofeeva@ips.ac.ru)

Интерес к вторичным и третичным диаллиламмониевым полимерам (ПДАА) на основе протонированных мономеров ряда диаллиламина связан в том числе с их сильными антимикробными свойствами относительно широкого круга болезнетворных патогенов [1], включая редко проявляемую активность против микобактерий туберкулеза *Mycobacterium tuberculosis* [2]. Мембранотропное действие поликатионов существенно зависит от степени их ионизации в растворе. В то же время электропроводность водных растворов полиэлектролитов (ПЭ) с различной степенью замещения амина и противоионами разной подвижности мало исследована.

В представленном докладе рассмотрены закономерности концентрационных и температурных изменений эквивалентной электропроводности водных растворов диаллиламмониевых ПЭ: трифторацетатов вторичного и третичного ПДАА, а также кватернизованного поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) (ПДАДМАХ) [3]. Показано, что степень диссоциации диаллиламмониевых ПЭ в растворе зависит как от природы противоиона, так и от структуры амина. Этот вывод является общим для всех аммониевых ПЭ с разной степенью *N*-замещения. Показано, что в разбавленных водных растворах (менее 10<sup>-2</sup> моль/л) трифторацетаты третичного и особенно вторичного ПДАА достигают более высокой степени диссоциации и ионизации (ID), чем ПДАДМАХ: ID(ПДААТФА) > ID(ПДАМАТФА) >> ID(ПДАДМАХ) [3]. Значительно бóльшая степень диссоциации трифторацетатов по сравнению с ПДАДМАХ обусловлена поведением двух разных контр-ионов в растворах этих полимеров, поскольку полиэлектролитный эффект связывают, прежде всего, с ростом энтропии диссоциации. Показана корреляция между относительной ID этих ПЭ и их активностью против микобактерий *M. tuberculosis* и *M. smegmatis*. Относительная степень ионизации ПЭ в водных растворах возрастает в том же ряду, что и эффективность их действия против микобактерий: ПДААТФА > ПДАМАТФА >> ПДАДМАХ [2].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект № 16-03-00392-А.

1. L.M. Timofeeva, N.A. Klescheva, A.F. Moroz, L.V. Didenko. *Biomacromolecules*, 2009, **10**, 2976-2986.
2. L. Timofeeva, N. Kleshcheva, M. Shleeva, M. Filatova, Yu. Simonova, Yu. Ermakov, A. Kaprelyants. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2015, **99**, 2557-2571.
3. L.M. Timofeeva, I.V. Balakaeva, A.S. Lileev, Yu.A. Simonova, A.K. Lyashchenko. *Polym. Sci. Ser. C*, 2017, **50**, 141-148.

**THE STUDY OF MOLECULAR INTERACTIONS IN DIMETHYLSULFOXIDE CONTAINING  
AQUEOUS SOLUTIONS OF ACRIDINE ORANGE BASE BY UV-VIS AND FLUORESCENCE  
SPECTROSCOPY**

Markarian S.A., Shahinyan G.A.

Department of Chemistry, Yerevan State University, Yerevan, Armenia  
[shmarkar@ysu.am](mailto:shmarkar@ysu.am)

The photophysical properties of aqueous solutions of acridine orange base (AOB) in wide concentration range of dimethylsulfoxide (DMSO) were studied using absorption and steady-state fluorescence spectroscopy techniques at room temperature. The absorption spectrum of acridine orange in water shows two bands at 468 and 490 nm which were attributed to the dimer ((AOBH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>) and monomer (AOBH<sup>+</sup>) species respectively. In DMSO solution for the same AOB concentration only the basic form was detected with the band at 428 nm. The addition of DMSO to aqueous solution of AOB caused a remarkable change of AOB absorption spectrum. At the beginning when a small amount of DMSO has been added the absorption band at 490 nm due to AOBH<sup>+</sup> form increased whereas the absorption band of (AOBH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> at 468 nm decreased and appeared as a shoulder. The further increase of DMSO concentration leads to the decrease of absorption band at 490 nm and the new absorption band increases at 428 nm due to deprotonated (basic) form of AO, as was mentioned above. The presence of

isosbestic point at 450 nm clearly indicates that there is an equilibrium in reaction of protonation of AOB and the addition of DMSO leads to the formation of basic form. The total absorbance of AO at a particular wavelength  $A(\lambda)$  is contributory effect of the basic, the protonated monomeric and dimeric forms of AO. Based on this statement the concentrations of three existing species were calculated. DMSO prevents direct interaction of AOB with water molecules. Therefore the concentration of free AOB increases and simultaneously the concentration of protonated monomeric form decreases. The equilibrium constant of dimerization of AO in water and in DMSO aqueous solutions was evaluated and compared. The evolution of isosbestic point reveals that the other equilibrium, due to the self-association of DMSO molecules takes place.

It has been shown that fluorescence of AO is also sensitive to DMSO concentration. The addition of DMSO into the aqueous solution induces the enhancement in the fluorescence intensity of the dye compared to those in water. Therefore it can be suggested that the quantum yield of protonated monomeric form of AO is smaller compared with basic form. Stokes shifts for AOB in aqueous and DMSO solutions were also calculated for comparison. The UV-Vis absorption and steady-state fluorescence study reveals that DMSO provides a very useful model to monitoring equilibrium between acridine orange base and its protonated form [1].

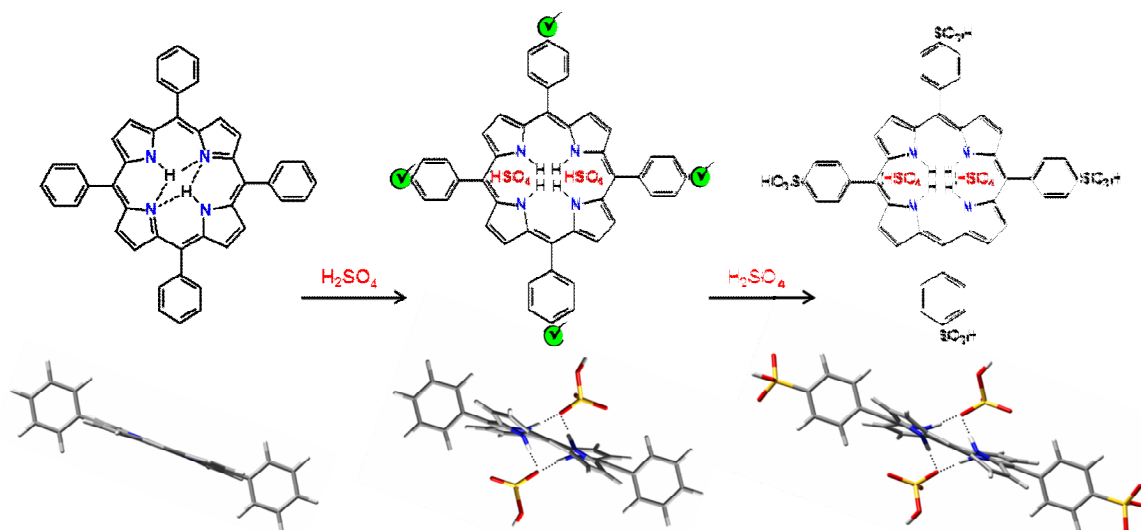
1. S.A. Markarian, G.A. Shahinyan. *Spectrochim. Acta A*, 2015, **151**, 662-666.

### СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ СУЛЬФИРОВАНИЯ МЕЗО-ФЕНИЛПОРФИРИНОВ. ПЕРВЫЙ СИНТЕЗ 5,10,15-ТРИС(4'-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНА

Шейнин В.Б., Иванов Д.А., Койфман О.И..

Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Иваново, Россия:  
ivanovdmitry90@mail.ru

Сульфопроизводные мезо-фенилпорфиринов получают, методом прямого сульфирования в концентрированной серной кислоте, однако правила ориентации для реакций электрофильного замещения в порфинах не определены.



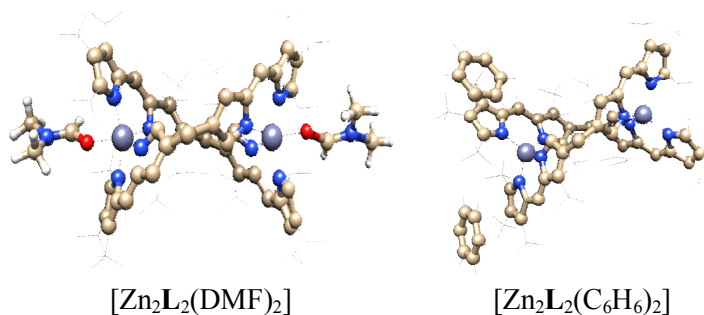
В докладе приведены результаты прогностического компьютерного синтеза сульфопроизводных мезо-фенилпорфиринов  $H_2P(Ph)_n$ , которые демонстрируют супрамолекулярную природу региоселективности сульфирования порфиринов в концентрированной серной кислоте и в олеуме. Методом DFT показано, что региоселективность сульфирования мезо-фенилпорфиринов обусловлена образованием комплексов  $[H_4P^{2+}](HSO_4^-)_2$  типа «хозяин-гость» дипротонированной порфириновой платформы с двумя гидросульфатными анионами. Анионы-«гости» контролируют реакционную способность  $H_4P^{2+}(Ph)_n$ . Они активируют  $H_4P^{2+}(Ph)_4$  к электрофильному замещению путем частичного переноса отрицательного заряда на дипротонированный порфирин. Также, анионы-«гости» являются причиной тотального перераспределения зарядов на атомах углерода  $H_4P^{2+}$  и фенильных колец, обеспечивая тем самым региоселективность сульфирования  $H_4P^{2+}(Ph)_n$ . Прогностический этап и органический синтез были использованы для получения нового 5,10,15-трис(4'-сульфофенил)порфина. Полученные результаты имеют общий характер и могут быть распространены на другие  $S_EAr$  реакции порфиринов в кислой среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 14-23-00204-П "Новые функциональные материалы на основе полигетероциклических соединений: синтези применение"

## САМООРГАНИЗАЦИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ) ЦИНКА(II) С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Ксенофонтов А.А., Гусева Г.Б., Ангина Е.В., Березин М.Б.  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия  
ivalex.09@mail.ru

В последнее десятилетие активно изучаются возможности использования люминофоров на основе комплексов *d*- и *p*-элементов с ациклическими олигопирролами для создания новых функциональных материалов. Перспективными соединениями для разработки люминесцентных сенсоров свойств среды оказались геликаты цинка(II) с бис(дипиррометенами) состава  $[Zn_2L_2]$ , специфика люминесцентного поведения которых заключается в почти 100% квантовом выходе флуоресценции ( $\phi$ ) в неполярных предельных углеводородах и тушении флуоресценции в присутствии ароматических и электронодонорных соединений в следствие  $\pi$ - $\pi$ -стекинга или дополнительной координации комплексообразователем молекулярных лигандов (X) с образованием супрамолекулярных комплексов  $[Zn_2L_2X_n]$ . Обоснование возможностей применения флуоресцентных  $[Zn_2L_2]$  сенсоров потребовало развития научных представлений о составе, строении и механизмах процессов самосборки их надмолекулярных структур. С этой целью проведены комплексные теоретические (квантово-химическое моделирование) и экспериментальные (спектрофлуориметрическое титрование, термогравиметрический анализ) исследования свойств 2,2'-, 2,3'-и 3,3'-бис(дипиррометенатов) цинка(II)  $[Zn_2L_2]$  в



индивидуальных неполярных, полярных растворителях и их бинарных смесях, а также состава, спектрально-люминесцентных свойств и термостабильности их надмолекулярных комплексов  $[Zn_2L_2(X)_n]$  с электронодонорными (ацетон, ДМФА, ДМСО, пиридин, ДЭА, ТЭА) и ароматическими (бензол, толуол и *m*-, *p*-, *o*-ксилол)

аналитами (X).

Показано, что введение в циклогексан менее  $\chi_X < 0.2$  аналита в зависимости от природы последнего вызывает длинноволновый (1–12 нм) сдвиг максимума полосы испускания и понижение квантового выхода флуоресценции ( $\phi$ ) люминофоров  $[Zn_2L_2]$  в 2–900 раз. Дана интерпретация экспериментально установленных линейных корреляций  $\phi$  и рассчитанных в рамках модели Штерна-Фольмера кажущихся констант тушения флуоресценции  $[Zn_2L_2]$  от параметров, характеризующих полярность и ароматичность аналитов ( $\mu$ ,  $\Delta f$ , НОМА, NICS(1),  $\delta$ , SPP,  $E_T^N$ ). В качестве аналитического критерия идентификации природы аналита X предложен показатель относительного изменения интенсивности на выбранных длинах волн спектра флуоресценции  $[Zn_2L_2]$ . Пределы детектирования токсикантов X с использованием  $[Zn_2L_2]$  геликатов достигают  $\sim 10^{-6}$ – $10^{-8}$  моль/л в органических средах.

Медленной выкристаллизацией из насыщенных растворов получены кристаллосольваты  $[Zn_2L_2(X)_n]$ , проведен их РФА, ИК-, УФ/вид, термогравиметрический и масс-спектральный анализ, определены состав, температурные интервалы стабильности и энтальпийные характеристики термодиссоциации. Результаты экспериментальных исследований подтверждены данными квантово-химического моделирования (PCM/B3LYP-D3/6-31G (d,p)) геометрии и механизмов образования сольватов  $[Zn_2L_2X_n]$ . Полученные результаты создают экспериментально-теоретическую базу для разработок на основе  $[Zn_2L_2]$  флуоресцентных сенсоров электронодонорных и ароматических аналитов, в т.ч., токсикантов и допинговых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00031 мол\_а).

## МЕДЛЕННОЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЗОТНОЙ И ХЛОРНОЙ КИСЛОТ

Лагодзинская Г.В.<sup>1</sup>, Лапгинская Т.В.<sup>2</sup>, Казаков А.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка Моск. обл., Россия*

<sup>2</sup> *Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

[lago@icp.ac.ru](mailto:lago@icp.ac.ru)

Ранее [1,2] было установлено вызывающее кинетические аномалии влияние мезоскопического супрамолекулярного структурирования в водных растворах азотной кислоты на окислительные процессы в них. Показано, что такие жидкие структуры являются ассоциатами диффузионно усреднённых сольватов азотной кислоты, и что время выхода к равновесному конечному состоянию варьирует в широких пределах.

В настоящей работе представлены результаты сравнительного изучения процесса супрамолекулярного структурирования в водных растворах азотной и хлорной кислот. Методами светорассеяния и ЯМР изучена зависимость медленной агрегации от процедуры приготовления, выдержки исследуемых образцов, температуры и механических воздействий. При интерпретации использована основанная на данных ЯМР двухструктурная модель растворов электролитов [3] и литературные данные [4]. Обнаружено, что мезоскопическое структурирование включает две стадии: 1) относительно быстрого (от секунд до нескольких часов) роста неоднородности раствора и 2) значительно более медленного (до нескольких недель) уменьшения неоднородности, выхода на структурное равновесие.

Установлено, что в водных растворах хлорной и азотной кислот эти процессы в целом аналогичны: зависят от мольных отношений  $z$  воды к кислоте и определяются сольватацией протона, анион влияет на скорости отдельных стадий. Отличие заключается в значительном замедлении в растворах хлорной кислоты стадии выравнивания гетеросольватного состава ассоциатов за счет перераспределения между ними преимущественных сольватных структурных мотивов. В результате в растворах хлорной кислоты агрегацию удаётся наблюдать на всех составах, тогда как в растворах азотной лишь на некоторых составах, с «магическим» соотношением термодинамически устойчивых диффузионно усреднённых структурных мотивов. Полученные результаты подтверждают вывод предыдущей работы о том, что мезоскопическое структурирование в виде ассоциатов сольватов сохраняется и после выхода на структурное равновесие.

Обнаружен ряд общих закономерностей: зависимость процесса структурирования от состава раствора, концентраций исходных жидкостей, их супрамолекулярного состояния в момент смешения, от прогрева, фильтрации через узкие (200–450 нм) отверстия и других препаративных особенностей. Такая зависимость даёт принципиальную возможность направленного влияния на кинетику зависящих от среды химических процессов.

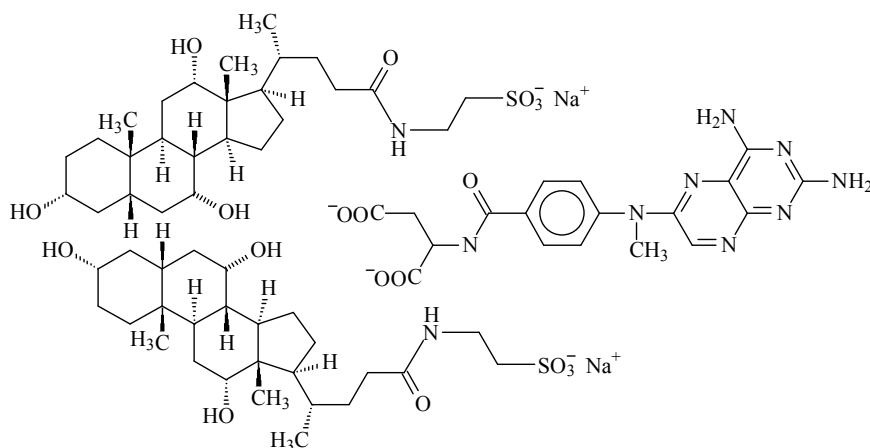
1. Г.Б. Манелис, Г.В. Лагодзинская, А.И. Казаков, А.В. Черняк, Н.Г. Юнда, Л.С. Курочкина. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2013**, №4, 994-1002.
2. Г.В. Лагодзинская, Т.В. Лапгинская, А.И. Казаков, Л.С. Курочкина, Г.Б.Манелис. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2016**, 984-992.
3. Г.В. Лагодзинская, Н.Г. Юнда, Г.Б. Манелис. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2006**, №4, 577-601.
4. M. Sedlak. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (9), 4329-4338; 110 (10), 4339-4345; 110 (10), 13976-13984.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТАУРОХОЛАТА НАТРИЯ С МЕТОТРЕКСАТОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Агафонов М.А.<sup>1,2</sup>, Чибунова Е.С.<sup>1,2</sup>, Кумеев Р.С.<sup>1</sup>, Кустова Т.П.<sup>2</sup>, Терехова И.В.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*  
<sup>2</sup>*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*  
*agafonov\_m.a@mail.ru*

Метотрексат (МТХ) – препарат из группы антиметаболитов, антагонистов фолиевой кислоты. Он подавляет клеточный митоз, рост пролиферирующих тканей и тормозит развитие злокачественных образований, в связи с этим широко используется для лечения онкологических и аутоиммунных заболеваний. Однако МТХ плохо растворим в воде, поскольку большая часть молекулы является гидрофобной. Хорошо известно, что лекарственный препарат будет доступен для абсорбции в организме только в растворимой форме. Учитывая, что внутренние среды желудка и кишечника представляют собой сложные системы, то на биодоступность препарата будут также влиять свойства компонентов этих систем. В частности, на растворимость, скорость растворения и мембранную проницаемость МТХ могут оказывать влияние процессы комплексообразования лекарственного соединения с компонентами биорелевантных сред. Таурохолат натрия (ТСІ) является наиболее значимым мицеллообразующим компонентом биорелевантных сред FaSSGF (pH=1.6) и FaSSIF (pH=6.5), имитирующих среду желудочного и кишечного сока, соответственно. Поэтому изучение процессов комплексообразования ТСІ с МТХ представляет актуальность данной работы.

Взаимодействия МТХ с ТСІ были исследованы с привлечением методов растворимости, <sup>1</sup>Н ЯМР и УФ-спектроскопии в буферных растворах с физиологическим значением pH. На основе анализа полученных экспериментальных данных установлено, что МТХ способен взаимодействовать с мицеллами ТСІ. Показано, что фрагмент молекулы МТХ с двумя карбоксильными группами встраивается в мицеллы ТСІ. Определено влияние МТХ на изменение критической концентрации мицеллообразования. Проанализировано влияние pH и ионизированного состояния МТХ на процессы комплексообразования.



*Предполагаемый способ включения молекулы метотрексата в мицеллу таурохолата натрия.  
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-43-370025*

## CHANGES OF FLUIDITY OF SYNAPTOSOMAL MEMBRANES WITH INJECTION OF LATREPIRDINE

Gerasimov N.Yu., Nevrova O.V., Kasparov V.V., Kovarskii A.L., Goloshchapov A.N., Burlakova E.B.  
*Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, 119334, Kosygina str., 4, Moscow, Russia*  
*e-mail: n.yu.gerasimov@gmail.com*

One of the important characteristics of the membrane is their ability at external influences to generalized structural transitions, which includes both lipid and protein phases of membranes. As a result of such transitions, fluidity of membrane lipids, lipid-protein interactions and, consequently, the activity, specificity, sensitivity of membrane proteins to regulatory factors are change. The viscosity of membranes depends not only on lipid composition, in particular on the lipid saturation and the length of the fatty-acid chain, but also on the specificity and density of lipid packing. Therefore, it was important to investigate the fluidity of near-protein and lipid



phases of the lipid bilayer. The fluidity of the lipid bilayer of membranes determined by the method of electron paramagnetic resonance (EPR) of spin probes. For this purpose, probes 2,2,6,6-tetramethyl-4-capryloyl-oxypiperidin-1-oxyl (probe I) and 5,6-benzo-2,2,6,6-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydro- $\gamma$ -carbolin-3-oxyl (probe II), which are localized in the lipid and near-protein phases of the membrane, respectively, were used.

In the present work, the effect of the neuroprotector latrepirdine on the fluidity of synaptosomal membranes was demonstrated. The values of the correlation time of rotational diffusion at the temperature 24°C (297 K) were taken as the index of the fluidity. Dynamic changes in the fluidity of the protein phase were observed for the control and experimental groups of animals over time from first to 15th days, while in the lipid phase these changes were insignificant.

At 297 K, on the first day after single administration of the preparation, the microviscosity of the membranes was decreased for all samples relative to the control. The microviscosity was returned to normal with time (on day 15).

Immediately after the first (single) administration of latrepirdine, the fluidity of the membrane proteinic phase was increased dramatically, that is the response against the external effect. With further chronic injection, the fluidity is remain at the control level. It is assumed that after single administration organism try to remove the external agent, at the same time the membranes structure are changes. Due to the formation of strong bonds of the latrepirdine with proteins, the organism can not withdraw the drug completely, which leads to changes of the protein structure, and as a result, the structure of the lipid environment of the protein is changing in such a way that the structural characteristics are return to normal. Later, the organism stops responding to latrepirdine presence. In our opinion, such effect can lead to the appearance of adverse side effects with the chronic use of the drug.

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИПИДНОЙ И БЕЛКОВОЙ ФАЗЫ МИКРОСОМАЛЬНЫХ КЛЕТОЧНЫХ МЕМБРАН МОЗГА МЫШЕЙ ПРИ ВВЕДЕНИИ НЕЙРОПРОТЕКТОРОВ**

Герасимов Н.Ю., Неврова О.В., Каспаров В.В., Коварский А.Л., Голошапов А.Н., Бурлакова Е.Б.

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334, Москва, ул. Косыгина, 4*

*E-mail: [n.yu.gerasimov@gmail.com](mailto:n.yu.gerasimov@gmail.com)*

В работе были исследованы изменения структуры липидной и белковой фазы мембран микросом, выделенных из клеток мозга мышей при введении нейропротекторов NT-1505 и димебона, предлагаемых для терапии болезни Альцгеймера. Известно, что синтез белков и липидов происходит на мембранах микросом. Поэтому целью работы было изучить действие препаратов на структуру мембран микросом на границе фаз липид-белок.

В качестве структурной характеристики мембран использовали микровязкость. Микровязкость липидного бислоя мембран определяли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спиновых зондов. В качестве зондов использовали 2,2,6,6-тетраметил-4-каприлоилоксилпиперидин-1-оксил (Зонд I) и 5,6-бензо-2,2,6,6-тетраме-тил-1,2,3,4-тетрагидро- $\gamma$ -карболин-3-оксил (Зонд II). Показано, что зонд I преимущественно локализуется в поверхностном слое липидных компонент мембраны, а зонд II – в фазе, прилегающей к белкам, что позволяет по поведению зондов I и II в липидном бислое судить о взаимодействиях в мембранах на границе раздела фаз липид-белок. Из полученных спектров ЭПР рассчитывали время корреляции вращательной подвижности ( $\tau_c$ ), характеризующее микровязкость компонентов мембраны, по формуле

$$\tau_c = 6,65 \cdot 10^{-10} \times \Delta H_+ \times ((I_+/I_-)^{0,5} - 1)$$

Получены изменения абсолютных значений времен корреляции вращательной диффузии при воздействии препаратов при температуре 24°C (297 K). Проведенные исследования показали, что в прибелковой фазе при введении препарата NT-1505 микровязкость мембран микросом возрастала с течением времени. Для липидных областей мембран микросом было характерно падение значений  $\tau_c$  при длительном введении препарата. Динамика изменений липидной и прибелковой фаз микровязкости мембран микросом носит антибатный характер, что указывает на отсутствие патологических нарушений в структуре мембран, так как подобные изменения обычно наблюдаются в норме. Таким образом, NT-1505 не влияет существенно на структуру мембран микросом.

Основные изменения вязкостных свойств липидного бислоя при введении димебона происходят в прибелковой фазе мембран микросом, где микровязкость остается на уровне контроля вплоть до 7-х суток, а на 15-е сутки хронического введения димебона существенно уменьшается, что может привести к разрушению мембран пациентов с болезнью Альцгеймера и, тем самым, появлению нежелательных побочных эффектов.

## ГОМО- И ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГАЛЛИЯ(III) И ЖЕЛЕЗА(III) С ТРИОКСИГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Чевела В.В.<sup>1</sup>, Иванова В.Ю.<sup>1</sup>, Безрядин С.Г.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Филиал РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина в г. Оренбурге, Оренбург, Россия

<sup>3</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, Московская область, Россия  
sergbezryadin@mail.ru

Информация о комплексообразовании ионов IIIA группы с триоксиглутаровой кислотой весьма скудна и противоречива. До сих пор не ясны процессы полиядерного комплексообразования оксикислотных комплексов, в присутствии ионов галлия(III). Данные о гетероядерном комплексообразовании галлия(III) и железа(III) с триоксиглутаровой кислотой отсутствуют. Нами в качестве объектов исследования были выбраны комплексы галлия(III) и железа(III) с триоксиглутаровой кислотой.

Совместным применением методов pH-метрии и математического моделирования изучено комплексообразование в системе галлий(III) – триоксиглутаровая кислота и железо(III) – триоксиглутаровая кислота. В данных системах протекают процессы образования полиядерных комплексов, начиная с кислой области pH, которые доминируют практически во всем изученном диапазоне pH.

Впервые обнаружены тетраядерные триоксиглутараты галлия(III)  $\text{Ga}_4\text{H}_5\text{Thgl}_4^{3-}$ ,  $\text{Ga}_4\text{H}_4\text{Thgl}_4^{4-}$ ,  $\text{Ga}_4\text{H}_2\text{Thgl}_4^{6-}$ ,  $\text{Ga}_4\text{HThgl}_4^{7-}$  и биядерные комплексы состава металл:лиганд 2:4 различной степени протонизации -  $\text{Ga}_2\text{H}_{11}\text{Thgl}_4^{3-}$ ,  $\text{Ga}_2\text{H}_9\text{Thgl}_4^{5-}$

В системе железо(III)-триоксиглутаровая кислота впервые выявлены тетраядерные и октоядерные формы различной степени протонизации -  $\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{Thgl})_2(\text{HThgl})_2^{2-}$ ,  $\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{Thgl})(\text{HThgl})_3^{3-}$ ,  $\text{Fe}_4(\text{HThgl})_4^{4-}$ ,  $\text{Fe}_4(\text{Thgl})_3(\text{H}_3\text{Thgl})^{5-}$ ,  $\text{Fe}_8(\text{Thgl})_7(\text{H}_4\text{Thgl})^{12-}$ ,  $\text{Fe}_8(\text{Thgl})_7(\text{H}_4\text{Thgl})^{13-}$ . Предложены новые константы равновесия при мольном отношении  $V_{\text{Fe}}:\text{C}_{\text{H}_5\text{Thgl}}$  1:2, включающие формы состава 1:2 различной степени протонизации. Также обнаружено существование гидроксотриоксиглутаратного комплекса при значении мольного свойства  $\bar{n} \approx 7.5$

Впервые найдены гетероядерные триоксиглутараты галлия(III) и железа(III) состава 1:1:2 и 2:2:4 образование которых объясняется процессами ассоциации мономерных (1:1) и димерных (2:2) фрагментов соответствующих гомоядерных форм. Установлено, что гетероядерные комплексы доминируют во всем диапазоне pH в изученных концентрационных условиях.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СУБФАЗЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ ЛАЗАЛОЦИДА

Кузнецова А.В.<sup>1</sup>, Майорова Л.А.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
kuznetsova.anna37@gmail.com

Лазалоцид, являющийся продуктом ферментации бактерии *Streptomyces lasaliensis*, относится к группе полиэфирных ионофорных антибиотиков. Лазалоцид, как и другие ионофоры, способствует транспорту в клетку ионов натрия, кальция и других щелочных и щелочноземельных металлов. Исследование формирования монослоев антибиотика на физиологическом растворе представляет интерес для понимания процессов агрегации соединения в биологических средах. Задача данной работы – сравнительный анализ характеристик мономолекулярных слоев лазалоцида на границе раздела вода-воздух и физиологический раствор (0,9%-й водный раствор хлорида натрия) – воздух, сформированных в широком диапазоне исходных степеней покрытия поверхности ( $c_{\text{face}}$ ).

Плавающие слои формировали на установке «NT-MDT» (Зеленоград, Россия) из раствора лазалоцида в гексане и хлороформе в соотношении 3:2 при скорости сжатия слоя  $v=2.3 \text{ см}^2/\text{мин}$  и различных  $c_{\text{face}}$ : 2,5%; 5%; 10%; 15%; 20%; 25%; 30%; 32,5%; 38,5%. Структура слоев анализировалась с помощью количественного метода анализа изотерм сжатия слоя [1]. Значения величин площадей проекций молекул лазалоцида с различным расположением относительно поверхности субфазы ( $1-A_{\text{proj}1}=1.1 \text{ нм}^2$ ;  $2-A_{\text{proj}2}=0,96 \text{ нм}^2$ ) и их плотнейших упаковок ( $A_{\text{pack}1}=2,2 \text{ нм}^2$  и  $A_{\text{pack}2}=1,6 \text{ нм}^2$  на молекулу, соответственно) были рассчитаны с использованием программ Adobe Photoshop и HyperChem 7.01 (метод расчета РМЗ).

Показано, что на поверхности воды при  $c_{\text{face}} \leq 5\%$  соединение формирует плавающие мономолекулярные слои с разреженными наноагрегатами ( $M_{\text{par}-1}$ ), при  $c_{\text{face}}$  от 5 до 15% - монослои с конденсированными наноагрегатами первого типа ( $M_{\text{cond}-1}$ ), а при  $c_{\text{face}}$  от 20 до 38,5% - второго типа ( $M_{\text{cond}-2}$ ). На поверхности

физиологического раствора область формирования конденсированных наноагрегатов сдвигается в сторону больших  $c_{\text{face}}$  – от 10 до 25% для слоев первого типа, и от 30 до 38,5% для слоев второго типа. Продемонстрировано, что физиологический раствор способствует дезагрегации антибиотика. Число молекул в формируемых на его поверхности наноагрегатах при  $c_{\text{face}} \leq 18\%$  в два раза меньше (14, для  $c_{\text{face}} = 10\%$ ), чем на поверхности воды (28). Более плотные агрегаты формируются на физрастворе, а более плотные монослои – на воде. Специфической особенностью плавающих  $M_{\text{cond-2}}$  монослоев, сформированных на поверхности воды, является независимость плотности как агрегатов, так и слоев от условий формирования ( $c_{\text{face}}$ ); тогда как на поверхности физиологического раствора неизменными остаются размеры самих наноагрегатов ( $D_{\text{i-aggr}} = 10$  нм).

*Работа выполнена при поддержке Государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 4.1929.2018 /4.6).*

1. L.A. Valkova, S.V. Zyablov, V.V. Erokhin and O.I. Koifman J. of Porphyrins and Phthalocyanines 2010. Vol. 14, pp. 513–522.

### **ВЛИЯНИЕ ЦИСТЕИНА НА РАСТВОРИМОСТЬ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ ДИОКСИДА ТИОМОЧЕВИНЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Покровская Е.А., Аманова А.В., Сальников Д.С., Макаров С.В.  
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново*  
*lispokr@yandex.ru*

Диоксид тиомочевина (ДОТМ) находит широкое применение в различных областях химии и химической технологии, поскольку он обладает высокой восстановительной активностью. В последние годы использование ДОТМ заметно расширилось. ДОТМ применяется в синтезе серо-, селено-, теллуродержащих соединений, в качестве органокатализатора при окислении кумаринов и ряда азотсодержащих гетероциклов [1]. Недостатком диоксида тиомочевина является его низкая растворимость в воде. Ранее было установлено, что продукты реакции ДОТМ с глицином в слабодиссоцированных средах обладают высокой растворимостью в воде [2].

В настоящей работе установлено, что растворимость диоксида тиомочевина в водных растворах другой аминокислоты - цистеина также значительно выше, чем в воде. Восстановительная активность диоксида тиомочевина в присутствии цистеина была изучена на примере восстановления красителя Orange II. Исследовано влияние pH, температуры, концентрации реагентов. Полученные данные сопоставлены с результатами, полученными ранее для реакции ДОТМ и его глицинового производного с красителем Orange II. Установлено, что производные диоксида тиомочевина, полученные при взаимодействии с цистеином, обладают значительно большей восстановительной активностью, чем ДОТМ.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант No 16-03-00162).*

1. S. V. Makarov, A. K. Horvath, R. Silaghi-Dumitrescu, Q. Gao, Sodium Dithionite, Rongalite and Thiourea Oxides. Chemistry and Application, World Scientific, London-Singapore, 2016.
2. Pat. 0 488 749 A1. Tokyo (JP). European patent application / N. Hirohisa, O. Osami, S. Morio. – Priority: 29.11.90 JP 325432/90, Date of filing 28.11.91, Date of publication of application 03.06.92, Bulletin 92/23/ – 12 p.

### **АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТИЛФЕОФОРБИДА-А В СЛОЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ И В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ**

Харитонов Н.В.<sup>1</sup>, Петухов Д.М.<sup>1</sup>, Майорова Л.А.<sup>1</sup>, Романенко Ю.В.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт макрогетероциклических соединений Ивановского государственного  
химико-технологического университета, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

*dmitriy.petuhov@inbox.ru*

Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения входят в состав хлорофиллов, цитохромов и некоторых ферментов. Их производные, благодаря уникальным свойствам, применяются, в частности, в фотодинамической терапии [1]. Использование технологии Ленгмюра-Блоджетт позволяет исследовать агрегационное поведение таких соединений как на поверхности раздела жидкость-газ, так и в пленках на твердых подложках [2].

Задачи данной работы – исследование самоорганизации и процесса формирования двумерных и трехмерных наноагрегатов метилфеофорбида-а (синтез Романенко Ю.В.) на границе раздела вода-воздух и в тонких пленках.

Плавающие слои формировали на установке “NT-MDT” (Зеленоград, Россия) из раствора соединения в дихлорметане при скорости сжатия слоя  $v=2.3 \text{ см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$ . Структура слоев анализировалась в рамках модели наноструктурированного монослоя с помощью количественного метода анализа изотерм сжатия [2]. Модельные значения геометрических параметров, величин площадей проекций молекул и площадей, приходящихся на молекулу в плотнейших упаковках, определяли с помощью программы HyperChemProfessional (метод расчётов AM1). Значения величин для метилфеофорбида-а:  $A_{\text{proj}(\text{face})}=1.5 \text{ нм}^2$ ,  $A_{\text{proj}(\text{edge})}=0.8 \text{ нм}^2$ ,  $A_{\text{pack}(\text{face})}=2.4 \text{ нм}^2$ ,  $A_{\text{pack}(\text{edge})}=1.7 \text{ нм}^2$ , соответственно.

Показано, что структурными элементами мономолекулярных слоев метилфеофорбида-а на поверхности раздела вода-воздух являются двумерные М-наноагрегаты с расположением молекул в них вдоль поверхности воды. Определены условия формирования и основные характеристики слоев. Установлено, что изменяя условия формирования слоя, в частности, исходную степень покрытия поверхности ( $c_{\text{face}}$ ), можно менять структуру и свойства получаемых наноагрегатов. При увеличении  $c_{\text{face}}$  от 16 до 44 % диаметр агрегатов увеличивается от 16 до 30 нм, их плотность – от 0.3 до 0.5, число молекул в агрегате от 37 до 213. Расстояние между агрегатами уменьшается вдвое от 1.6 до 0.8 нм. Пленки Ленгмюра-Шефера метилфеофорбида-а, полученные путем последовательного переноса плавающих слоев различного типа на кварцевую подложку, были исследованы методом UV-Vis спектроскопии.

*Работа выполнена при поддержке Государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 4.1929.2018/4.6).*

1. O.I. Nikolaeva, Y.V. Romanenko, T.A. Ageeva, O.I. Koifman *Macroheterocycles*, 2012, **5(2)**, 139-145.
2. Л.А. Майорова. Управляемая самоорганизация азапорфиринов в 2D и 3D наноструктуры в ленгмюровских слоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт, автореф. дис. док.ф.-м. наук, 2012, С. 2-30.

#### **НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СЛОИ 5-[4'-(N-ТРЕТБУТИЛОКСИКАРБОНИЛ-D-ЛЕЙЦИЛАМИДО)-ФЕНИЛ]-10,15,20-ТРИФЕНИЛПОРФИРИНА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА-ВОЗДУХ**

Харитоновна Н.В.<sup>1</sup>, Майорова Л.А.<sup>1</sup>, Любимцев А.В.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
Kharitonovanadya@mail.ru*

Новые тетрапиррольные макрогетероциклические соединения с остатками аминокислот синтезируются и исследуются, в частности, для потенциального применения в фотодинамической терапии и антимикробной химиотерапии [1]. Использование технологии Ленгмюра-Блоджетт позволяет изучать процессы самоорганизации таких соединений и получать тонкие пленки с варьируемой структурой слоев и толщиной в нанометровом диапазоне [2].

Задачи данной работы – исследование возможности формирования наноструктур 5-[4'-(N-третбутилоксикарбонил-D-лейциламидо)-фенил]-10,15,20-трифенилпорфирина ((D-LeuPh)TPP, синтез Любимцева А.В) на границе раздела вода-воздух. Соединение охарактеризовано методами <sup>1</sup>H ЯМР, электронной спектроскопии и масс-спектрометрии (MALDI-TOF) [1].

Плавающие слои формировали на установке “NT-MDT” (Зеленоград, Россия) из раствора соединения в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при скорости сжатия слоя  $v=2.3 \text{ см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$ . Структура слоев анализировалась в рамках модели наноструктурированного монослоя с помощью количественного метода анализа изотерм сжатия [2]. Модельные значения геометрических параметров, величин площадей проекций молекул и площадей, приходящихся на молекулу в плотнейших упаковках, определяли с помощью программы HyperChemProfessional (метод расчётов AM1).

Показано, что структурными элементами монослоя (D-LeuPh)TPP на поверхности раздела вода-воздух являются двумерные М-наноструктуры с расположением молекул в них вдоль поверхности воды. Структура и свойства слоев получаемых при различных условиях различны. Определены условия формирования и основные характеристики монослоев. Установлено, что специфической особенностью данного соединения является формирование в мономолекулярных слоях при низких значениях величины поверхностного давления (до 1 мН/м) двумерных наноструктур очень большого размера. В частности, при исходной степени покрытия поверхности 16.7% их диаметр составляет 30 нм, число молекул в них – 115. Слои отличаются очень высокой плотностью (94% в начале стабильного состояния) при относительно невысокой плотности наноструктур (36%).

Работа выполнена при поддержке Государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 4.1929.2018/4.6) и гранта РФФИ (№ 16-13-10453).

1. A. Lyubimtsev, A. Semeikin, N. Zheglova, V. Sheinin, O. Kulikova and S. Syrbu. *Macroheterocycles*, 2018, **11** (1), 1-8.
2. Л.А. Майорова. Управляемая самоорганизация азапориринов в 2D и 3D наноструктуры в ленгмюровских слоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт, автореф. дис. док. ф.-м. наук, 2012, 32 с.

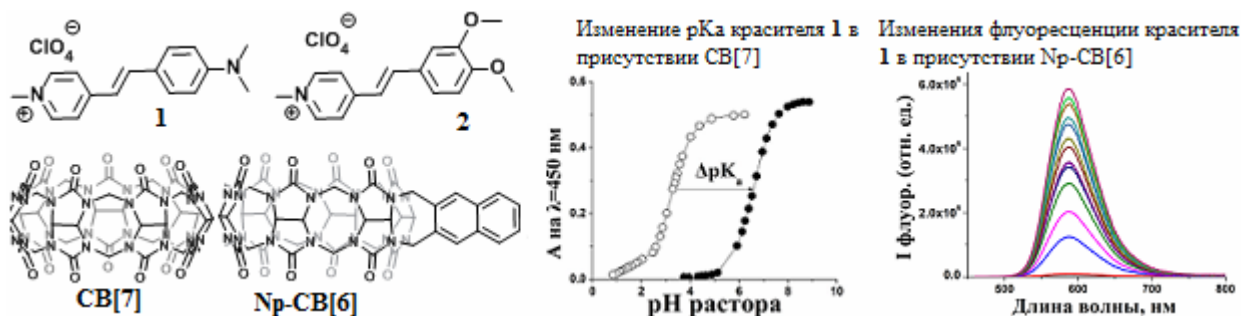
## ВЛИЯНИЕ ИНКАПСУЛИРОВАНИЯ НА ПРОТОТРОПНЫЕ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Грачев А.И.<sup>1</sup>, Черникова Е.Ю.<sup>2</sup>, Фёдорова О.А.<sup>2</sup>, Фёдоров Ю.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

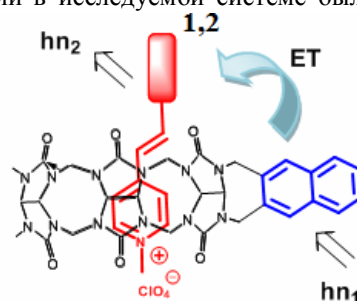
<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия  
[al.grachev@mail.ru](mailto:al.grachev@mail.ru)

Инкапсулирование органических молекул в полость макроциклического хозяина часто сопровождается модификацией физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств гостевых молекул. Супрамолекулярная стратегия находит обширное применение в таких областях органической и биоорганической химии, как создание флуоресцентных сенсоров, систем для визуализации биообъектов и адресной доставки лекарственных средств [1]. Среди различных классов синтетических рецепторов особое место занимают кукурбитурилы, которые обладают высоким сродством к катионным молекулам и драматическим влиянием на свойства хромофоров.



Данная работа посвящена изучению комплексообразования стироловых красителей **1** и **2** с кукурбит[7]урилом (CB[7]) и нафтил-кукурбит[6]урилом (Np-CB[6]) в водном и буферном растворах. Проведенное исследование показало, что инкапсуляция вызывает повышение pKa аминогруппы красителя **1** ввиду сдвига прототропного равновесия в системе. Кроме того, для красителя **1** наблюдалось значительное увеличение квантового выхода флуоресценции в 11 раз при связывании с кукурбит[7]урилом и 200 раз – с нафтил-кукурбит[6]урилом.

Также было установлено, что на основе комплекса краситель–нафтил-кукурбит[6]урил возможно создание системы с переносом энергии. Возможность переноса энергии в исследуемой системе была оценена посредством квантово-химических расчётов энергий граничных орбиталей красителей в свободном и связанном с Np-CB[6] состояниях в программном комплексе MOPAC2016 с использованием полуэмпирического метода PM6. Экспериментально процент переноса энергии был определен на основе изменения интенсивности флуоресценции нафтил-кукурбит[6]урила при образовании комплексов с красителями. Для красителей **1** и **2** он составил 9.5% и 13% соответственно.



Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-03-00423 А и № 18-33-00971 мол\_а.

1. H.Q. Peng, L.Y. Niu, Y.Z. Chen, L.Z. Wu, C.H. Tung, Q.Z. Yang // *Chemical reviews*, 2015, **115**, 7502-7542.

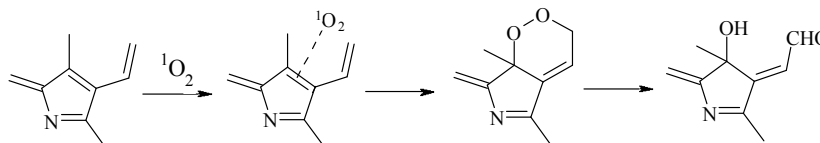
## ФОТООКИСЛЕНИЕ ПРОТОПОРФИРИНА-IX д.м.э.: ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ [4+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ $^1\text{O}_2$ ( $^1\Delta_g$ )

Венедиктов Е.А., Туликова Е.Ю.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия  
[eav@isc-ras.ru](mailto:eav@isc-ras.ru)

Протопорфирин-IX (ПП) является представителем природных тетрапиррольных пигментов. В настоящее время он применяется в люминесцентной диагностике и фотодинамической терапии онкологических и других заболеваний. Перспективность такого применения определяют три обстоятельства: способность ПП накапливаться в живых клетках, фотолюминесцировать и фотогенерировать синглетный молекулярный кислород ( $^1\text{O}_2$ ). Однако решение этих задач сталкивается с проблемой фотохимической лабильности ПП.

Низкая фотохимическая устойчивость ПП объясняется его реакциями с молекулярным кислородом. При разнообразии возможных путей окислительного превращения ПП наиболее важной является реакция [4+2]-циклоприсоединения  $^1\text{O}_2$ , например, по схеме:



Эта реакция протекает по месту периферийных нециклических диеновых структур ПП и приводит к образованию двух изомерных соединений, которые встречаются в литературе под тривиальным названием «фотопротопорфирины» (ФПП). Оба соединения обладают близкими молекулярными структурами и, как следствие этого, спектрально-люминесцентными свойствами. Особенностью последних является интенсивная электронная полоса поглощения в области 660 – 670 нм. Более того, у ФПП сохраняется способность к эффективной фотолюминесценции и фотогенерации  $^1\text{O}_2$ . В приложении к ФДТ это означает, что использование ФПП по сравнению с ПП должно иметь преимущество. Ввиду этого полезными представляются кинетические исследования фотообразования ФПП, имеющие не только прикладное, но и научное значение.

Отметим, что на скорость фотообразования ФПП сильное влияние оказывает среда. Этот эффект определяют два основных обстоятельства. Во-первых, растворитель влияет на время жизни  $^1\text{O}_2$ , а во вторых – на кинетику присоединения  $^1\text{O}_2$ . Вместе с тем эти сведения недостаточно полны, что может быть связано с недостаточной информативностью результатов.

В настоящем докладе обсуждается величина бимолекулярной константы скорости реакции фотообразования ФПП в различных средах и возможность ее описания в рамках диэлектрической проницаемости и вязкости растворителя.

## THE INTERACTION OF BILIRUBIN- AND COUMARIN-6-LOADED MICELLAR COORDINATION CLUSTERS WITH $\alpha$ -, $\beta$ - AND $\gamma$ -CYCLODEXTRINS

Solomonov A.V., Rumyantsev E.V.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia  
[Deus-Lex@yandex.ru](mailto:Deus-Lex@yandex.ru)

Among the wide choice of surfactants, the interesting characteristics possess nonionic non-denaturing ones of Triton group with practically useful properties, such as biosensing, encapsulation, and drug delivery. The surfactants themselves are used as constituents of vaccines, for hydrophobic substances solubilization, nanocontainers creation or membranes permeability increasing. Earlier, an approach to conjugate micelles Triton X-100 and X-114 surfactants by incorporating a hydrophobic chelator into their interface followed by cross-linking by double-charged metal ions has been developed. This allowed the creation of effective systems capable of encapsulating and solubilizing of new hydrophobic anticancer compounds, fluorophores, toxic compounds much better compared to pure surfactants.

Previously, it was shown that the study of the interactions between surfactants and cyclodextrins, promotes the expansion of the application scope of both compounds, especially for targeted drug delivery due to their ability to solubilize hydrophobic substances.

In this study, we have shown that  $\beta$ - and  $\gamma$ -CD can be successfully used to destroy the MCCs with the sequential extraction of the encapsulated coumarin-6 fluorophore as its CD complex to a solution; in the case of MCC-encapsulated bilirubin, all the cyclodextrins can be used to extract the pigment. These findings may have important practical aspects of the application for biomedical purposes or while studying the revealed regularities in the MCCs stability of from the point of controlled release.

At the initial stage, it was determined that the fluorescence of coumarin-6 is enhanced in the presence of  $\beta$ - and  $\gamma$ -CD as well as in the solution of pure surfactant and becomes comparable with its fluorescence in pure MeOH, while in water and in the presence of  $\alpha$ -CD this fluorophore practically have no any fluorescence. An addition of  $\beta$ -CD to freshly prepared MCC with encapsulated coumarin-6 causes an increase in its fluorescence by  $\sim 6$ -fold. The similar effect is observed for  $\gamma$ -CD (fluorescence signal amplification is in 2 times). In contrast, the addition of  $\alpha$ -CD does not cause practically any significant changes in the coumarin-6 fluorescence inside of the clusters. Taking into account the obtained data, the possible explanation of these regularities is that during the interaction of MCC with  $\beta$ -CD, their destruction occurs with the formation of stable rotaxane-based complexes of  $\beta$ -CD with Triton X-114, accompanied by the release of coumarin-6, which, in turn, also reacts with cyclodextrin excess to form a complex having strong fluorescence. A similar effect is observed for  $\gamma$ -CD, however, taking into account that its effect on clusters is less than that for  $\beta$ -CD, coumarin-6 is more difficult to release from the MCC. In the case of interaction with  $\alpha$ -CD, coumarin-6 remains completely inside the MCCs, since this cyclodextrin has practically no effect on MCCs. Moreover, under these conditions, it is not possible to extract the dye from the MCCs, since its fluorescence does not change after the addition of  $\alpha$ -CD. In the case of interactions of bilirubin-containing MCCs, their similar destruction under the action of cyclodextrins occurs, and bilirubin in all cases form complexes with cyclodextrins rather than crystalline aggregates.

The work was supported by the Grant Council under the President of the Russian Federation, the state support program for young scientists and candidates of the science of the Russian Federation No МК-2124.2017.3 (2017 – 2018).

### ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СМЕШАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВНЕШЕСФЕРНЫМИ КАТИОНАМИ ИЗ ВОДНЫХ И ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ (ИК, ЯМР, РСА-АНАЛИЗ)

Holguin Quiones S.<sup>1</sup>, Казиев Г.З.<sup>2</sup>, Степнова А.Ф.<sup>2</sup>, Перминова В.А.<sup>2</sup>, Nguyen B.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autonoma Metropolitana (Azcapotzalco), México

<sup>2</sup>Московский педагогический государственный университет, Россия, Москва  
sofar\_annas@mail.ru

Были рассмотрены основные методы синтеза полиметаллтных органо-неорганических соединений из водных и водно-спиртовых растворов. К настоящему времени в литературе описан довольно широкий спектр различных способов синтеза полиметаллтных структур [1,2].

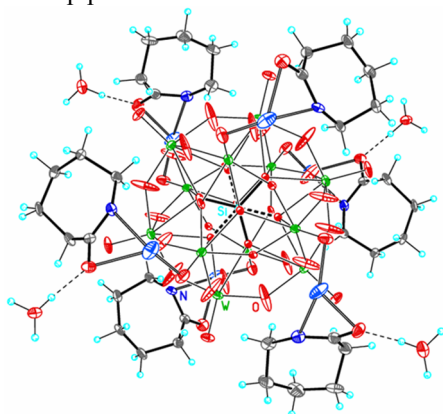


Рис. Структура соединения состава  $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Na}_6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$

Несмотря на кажущуюся простоту предложенных методов, на практике вырастить монокристалл гетерополисоединения – довольно трудная задача, что ставит вопрос о причинах данного явления и возможных путях решения проблемы. Был проведен синтез из водно-спиртового раствора, смешанного ванадий-молибденового полиметаллата с кумарином. Полученное соединение было исследовано методами ИК- и ЯМР спектроскопии. Данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (растворитель ДМСО, эталон сравнения TMS) подтверждают наличие органической части в соединении: ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ , м.д.: 8,9886, 7,766, 7,4891, 7,3906, 6,8351, 6,6392, 3,4868, 2,6334, 2,4685, 2,2794, 1,1271. ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\delta$ , м.д.: 161,6125, 160,7353, 152,5927, 142,9438, 132,1697, 126,7826, 124,8948, 122,3967, 110,8980, 96,6152, 44, 9092, 39,6556, 12,8253.

Наличие сигналов в ЯМР  $^{51}\text{V}$  указывает на образование смешанного полианиона (ЯМР  $^{51}\text{V}$   $\delta$ , м.д.: -490,0, -538,0, -565,0). ИК-спектры также полностью подтверждают образование органо-неорганического кластера, поскольку включают характерные сигналы обоих фрагментов,  $\text{cm}^{-1}$ : 1703,4, 1577,9, 1503,9, 1445,6, 1342,7, 1024,0, 941,2, 850,3, 751,6, 643,9, 562,1. Синтезом из водных растворов получен новый кислый гидратированный комплекс додекавольфрамосиликата с натрийкапролактамовыми фрагментами состава  $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Na}_6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  (рис.1.) [3]. Данные РСА: кристаллы моноклинные, пр. гр.  $P2_1/n$ ; параметры элементарной ячейки:  $a = 13,744(2)$ ,  $b = 11,0726(19)$ ,  $c = 23,464(4)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90,202(3)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3570,7(11)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{выч}} = 4.100$  мг/м<sup>3</sup>,  $Z = 2$ .

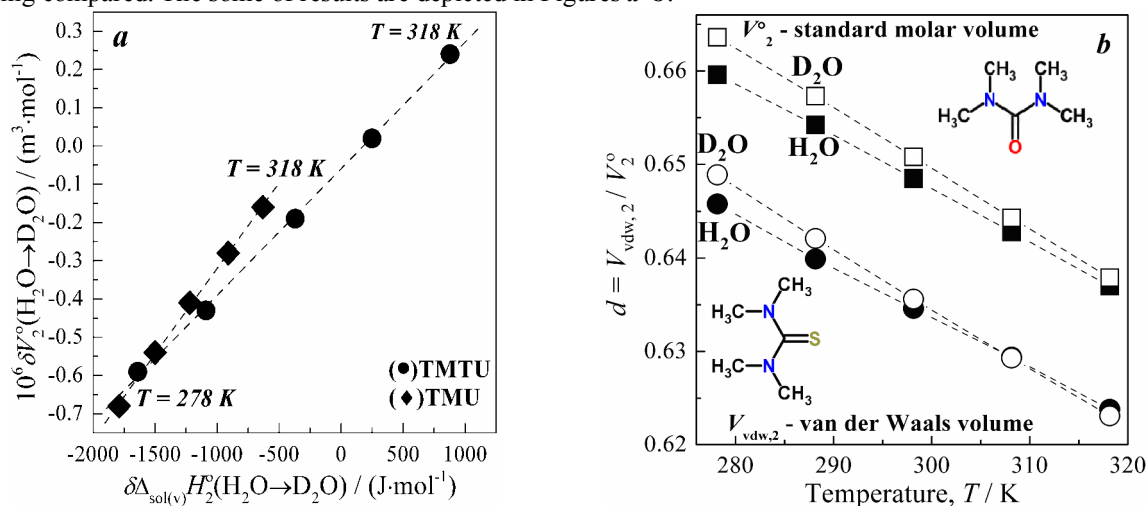
1. Казиев Г.З., Степнова А.Ф., Дороватовский П.В. и др. *Журнал общей химии*, 2016, Т. 86, Вып.7, 1164-1169.
2. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. М.: Госхимиздат, 1962, 326 с. [3] Степнова А.Ф., Казиев Г.З. и др. *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*, 2017, №4, 7-14.

## EFFECT OF SOLVENT H/D ISOTOPE SUBSTITUTION AND TEMPERATURE ON THERMODYNAMIC PROPERTIES OF UREA AND THIOUREA TETRAMETHYL-DERIVATIVES IN THE AQUEOUS MEDIUM: A COMPARATIVE ANALYSIS

Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Kustov A.V., Batov D.V.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia  
[evi@isc-ras.ru](mailto:evi@isc-ras.ru)

1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiourea (TMTU) and its carbonyl analogue, 1,1,3,3-tetramethyl-2-urea (TMU), are the simple “amide-like” solutes with two kinds of functional moieties ( $>N-CH_3$  and  $>C=S$  or  $>C=O$ ) which perturb the aqueous environment in different ways and generate distinct intermolecular interactions. It makes possible to employ them as “model compounds” for studying the effect of oxygen  $\rightarrow$  sulphur substitution on the solute-solvent interaction in the aqueous medium. Unlike aqueous TMU, the hydration behavior of TMTU is far less explored. To investigate the thermodynamics of TMTU or TMU hydration, the experimental approach based on a combination of methods of high-precision densimetry or/and calorimetry and solvent  $H_2O$ -by- $D_2O$  isotope substitution is proved to be the most informative. Because a deuteration process is quantum in nature,  $C(S)\cdots D$ - and  $N\cdots D$ -bonds being formed in aqueous media are stronger but more susceptible to destruction under the influence of TMTU or TMU molecules and temperature, compared to the similar H-bonds. In our case, the given approach allowed one to clarify the role of hydrogen bonds and hydrophobic effects in the structure-forming process being manifested in volume- and enthalpy-related characteristics of hydration (dissolution) of the solutes being compared. The some of results are depicted in Figures a–b.



As follows from Figure a, there is an obvious (close-to-linear) interrelation between volume-isotope and enthalpy-isotope effects of dissolution (hydration) of both TMTU and TMU. The “structural pattern” of such thermodynamically justified interrelation varies appreciably going from TMTU to TMU and from one temperature to another. With increasing temperature, the isotope effects considered decrease abruptly, crossing a zero-point value near of  $T = 308 K$  for TMTU and at the higher (by  $\sim 30 K$ ) temperatures for TMU. Hence the solvation of TMU molecules in  $H_2O$  and  $D_2O$  is caused presumably by the stronger solute-solvent and solvent-solvent interactions as well as the larger configurational differences in molecular packings of water H/D isotopologues. The latter conclusion is illustrated by the fact the fraction of free volume in the structural packing of a hydration complex (parameter  $d$  in Figure b) increases in ordinary water and on going from TMU to TMTU as well as when the temperature is rising.

### О РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ТЕТРАГИДРОФУРАНА В ВОДЕ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

Родникова М.Н.<sup>1</sup>, Идиятуллин З.Ш.<sup>2</sup>, Солонина И.А.<sup>1</sup>, Сироткин Д.А.<sup>1</sup>, Кононова Е.Г.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

<sup>3</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

[rodnikova@igic.ras.ru](mailto:rodnikova@igic.ras.ru)

Методом спин-эха на протонах определены коэффициенты самодиффузии молекул тетрагидрофурана (ТГФ) и воды в системе  $H_2O$ -ТГФ и этиленгликоля (ЭГ) в системе ЭГ-ТГФ в интервале концентраций 0 – 15 мол% ТГФ при температурах 35 – 65°C и рассчитаны соответствующие энергии активации



процессов самодиффузии указанных молекул. Полученные результаты обсуждены с позиции сольвофобных эффектов в исследованных растворах. Выводы сделаны с привлечением данных по термодинамическим и спектральным свойствам изучаемых систем.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХХ РАН в сфере фундаментальных научных исследований при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта №16-03-00897.

### EFFECT OF A SEQUENTIAL N-METHYLATION IN THE CHIRAL GLYCOLURIL ON TEMPERATURE-DEPENDENT VOLUMETRIC PROPERTIES OF THEIR AQUEOUS SOLUTIONS

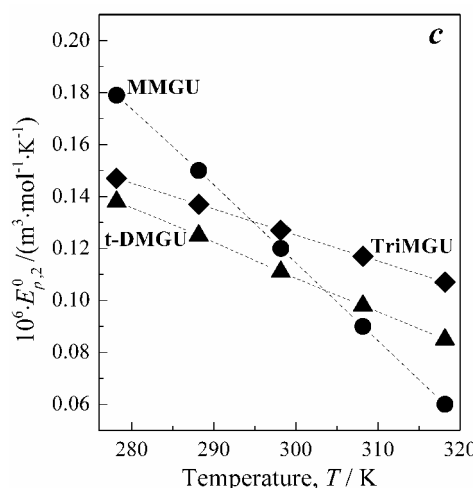
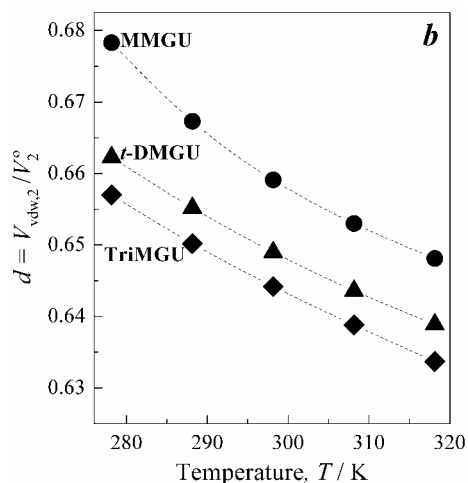
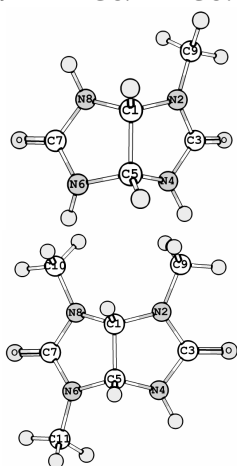
Ivanov E.V.<sup>1</sup>, Lebedeva E.Yu.<sup>1</sup>, Baranov V.V.<sup>2</sup>, Kravchenko A.N.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

<sup>2</sup> N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia  
[evi@isc-ras.ru](mailto:evi@isc-ras.ru)

Chiral glycolurils of a series of 2-monomethylglycoluril (MMGU), 2,6-dimethylglycoluril (*trans*-DMGU) and 2,4,6-trimethylglycoluril (TriMGU) (see Figure *a*) take up a special place among the derivatives of 2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione (GU) because they are employed as precursors in the synthesis of a number of efficient psychotropic pharmaceuticals. From a purely thermodynamic viewpoint, such glycoluril-derivatives exhibit a number of interesting features as solutes in aqueous media. In Table and Figures *a–c*, the results of studying volumetric properties of chiral glycolurils as solutes in water are presented together with the similar data for achiral GU and 2,4,6,8-tetramethylglycoluril (TetMGU, or the drug *Mebicar*) in a wide temperature range.

**a** MMGU/TriMGU:



T / K	Standard molar volume of a solute in water, $V_2^\circ / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$				
	GU	MMGU	<i>trans</i> -DMGU	TriMGU	TetMGU
278.15	□	103.08 ± 0.04	121.54 ± 0.03	138.35 ± 0.03	□
288.15	88.2 ± 0.1	104.81 ± 0.03	122.86 ± 0.03	139.80 ± 0.02	157.02 ± 0.10
298.15	91.1 ± 0.1	106.17 ± 0.03	124.04 ± 0.03	141.10 ± 0.03	158.83 ± 0.13
308.15	93.1 ± 0.1	107.24 ± 0.03	125.08 ± 0.03	142.30 ± 0.02	160.29 ± 0.10
318.15	94.7 ± 0.1	108.01 ± 0.03	126.00 ± 0.03	143.45 ± 0.03	161.34 ± 0.04

Comparing the data in Table leads to the conclusion that  $V_2^\circ$  increases in general proportionally with the number of methyl groups,  $n_{\text{Me}}$ , in a series of MMGU < *trans*-DMGU < TriMGU (< TetMGU). This dependence may be expressed analytically as the linear equation (at  $T = 298$  K):

$$V_2^\circ / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = (88.8 \pm 1.2) \times 10^{-6} + (17.5 \pm 0.4) \times 10^{-6} n_{\text{Me}}; r^2 = 0.99993; \sigma_{0.95} = 0.23 \times 10^{-6}.$$

The temperature-dependent changes in packing density of hydration complex (Figure *b*, where  $V_{\text{vdw},2}$  is the van der Waals volume) and in the solute expansibility (Figure *c*) show that the nature of these volumetric effects is in the stereochemical features of chiral glycolurils caused by an asymmetry in the electron density distribution within the molecular heterocyclic framework.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

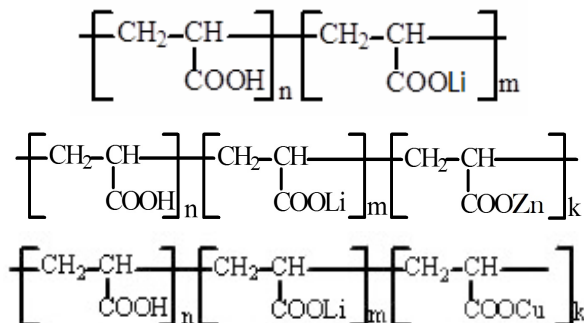
Фатуллаев Э.И.<sup>1,2</sup>, Тарабукина Е.Б.<sup>1</sup>, Абзаева К.А.<sup>3</sup>, Филиппов А.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Иркутский институт химии Сибирского отделения РАН, Иркутск, Россия  
ximik53@yandex.ru

Комплексы полиакриловой кислоты (ПАК) с различными металлами перспективны в медицинских целях. В частности, было показано, что комплексы ПАК с такими металлами как литий, цинк и медь могут быть использованы для создания гемостатических и бактериостатических препаратов [1, 2].



Методами молекулярной гидродинамики и светорассеяния было изучено поведение в растворах неполных солей ПАК с литием (ПАК-Li) и с литием и медью (ПАК-Li+Cu) или цинком (ПАК-Li+Zn). Общее содержание металлов в образцах составило порядка 8%. Растворителями служили 0.5 М водные растворы NaCl, а также физиологический раствор и вода. Были определены характеристические вязкости, молекулярные массы, гидродинамические и статистические размеры макромолекул. Было показано, что комплексы ПАК, содержащие двухвалентные металлы (ПАК-Li+Zn, ПАК-Li+Cu) образуют в водных растворах надмолекулярные структуры, плотность которых несколько выше, чем плотность гауссова клубка.

1. К.А. Абзаева, Л.В. Жилицкая, В.А. Макаров, Г.Г.Белозерская, Л.С. Малыхина, О.Е. Неведрова, Т.В. Фадеева, Е.Г. Григорьев, Патент РФ, 2 585 366 от 10.06.2014, Бюл. № 15 от 27.05.2016
2. М. Г. Воронков, К.А. Абзаева, Л.В. Жилицкая, Л.А. Островская, Д.Б. Корман, М.М. Фомина, Н.В. Блюхтерова, В.А. Рыкова, Патент РФ № 2372091, 20.05.2008, Б.И. № 31. 2009.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА РАСТВОРОВ О-ДИХЛОРБЕНЗОЛ-АЦЕТОНИТРИЛ

Абрамович А.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
a-abramovich@yandex.ru

Данная работа является продолжением наших исследований структуры бинарных растворов с хлорсодержащим компонентом [1-3]. В отличие от [1-3], где исследовались бинарные растворы, оба компонента которых содержали атом Cl, в данной работе изучена система бинарных растворов, в которой в качестве второго компонента выбран ацетонитрил (АЦН), в котором возможны донорно-акцепторные взаимодействия и водородные связи.

При температуре 298 К измерены общий коэффициент и степень деполяризации молекулярного рассеяния света (МРС), показатель преломления, плотность, скорость ультразвука; рассчитаны изотропное и анизотропное рассеяние, функция угловых корреляций молекул, молярная рефракция, внутреннее давление, изотермическая и адиабатическая сжимаемости, избыточные молярный объем, адиабатическая сжимаемость, молярная рефракция; проанализированы концентрационные зависимости указанных параметров. Кроме того, измерено широкоугольное рентгеновское рассеяние (WAXS) и рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния.

На концентрационных зависимостях указанных параметров обнаружен ряд аномалий, которые связаны с изменением структуры растворов. Так, на концентрационной зависимости коэффициентов МРС

обнаружены: максимум вблизи 0.03 – 0.04, минимум при 0.1 и широкий максимум в области  $x = 0.6 - 0.7$  м. д. АЦН. При  $x < 0.55$  преобладает анизотропное рассеяние, выше этой концентрации – изотропное. Концентрационная зависимость скорости звука проходит через минимум при  $x = 0.7$ . Изученные избыточные параметры показывают отрицательное отклонение от идеальности. Результаты WAXS представлены в отдельном докладе: “Возможности малоуглового и широкоуглового рентгеновского рассеяния в исследовании, соответственно, высоко- и низкомолекулярных бинарных растворов” (см. тезисы данной конференции).

Выделены три различающиеся по структуре интервала: 0 – 0.1; 0.1 – 0.7; 0.7 – 1.0, и обсуждаются особенности структуры в каждом из них. Предполагается, что в первом интервале – структура растворов обусловлена процессами сольватации молекул АЦН и образованием димеров АЦН–АЦН, что приводит к изменению структуры *o*-ДХБ; во втором – агрегатами из молекул АЦН, связанными донорно-акцепторными взаимодействиями и водородными связями N...H, агрегатами из молекул *o*-ДХБ, обусловленными Cl...Cl взаимодействиями и конгломератами из молекул АЦН и *o*-ДХБ за счет Cl...H связей; в третьем – сольватацией молекул *o*-ДХБ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-03-00931.*

1. A.I. Abramovich, L.V. Lanshina. *Rus. J. of Phys. Chem. A*, 2008, **82**, 1851-1856; 2010, **84**, 1147-1153; 2017, **91**, 1737-1742.
2. A.I. Abramovich, E.S. Alekseev, T.V. Bogdan, L.V. Lanshina. *J. of Struct. Chem.*, 2014, **55**, 651-659.
3. A.I. Abramovich, L.V. Lanshina., I.D. Kargin. *Rus. Chem. Bul.*, 2017, **66**, 828-832.

### **СЕЛЕКТИВНАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛЯРНЫМ СОРАСТВОРИТЕЛЕМ, НА ПРИМЕРЕ ГИДРОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ. РОЛЬ САМОАГРЕГАЦИИ СОРАСТВОРИТЕЛЯ**

*Антипова М.Л., Петренко В.Е., Гурина Д.Л., Одинцова Е.Г.*

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия,  
mla@isc-ras.ru*

С использованием метода молекулярной динамики и квантовохимических расчётов проводится исследование селективной сольватации гидроксикоричных кислот (пара-кумаровой, кофейной) полярным соразтворителем (ацетон, метанол) в среде сверхкритического (СК) диоксида углерода при  $T=328$  К,  $\rho=0.772$  г/см<sup>3</sup>.

Как известно, растворимость полярных органических соединений в чистом сверхкритическом СК CO<sub>2</sub> невелика. Однако она может быть во много раз увеличена при использовании соразтворителей, таких как ацетон или метанол. Повышение растворимости происходит благодаря специфическим взаимодействиям растворённое вещество – соразтворитель. В модифицированном соразтворителем СК CO<sub>2</sub>, как в любом бинарном растворителе, состоящем из нейтрального (неполярного) и активного (полярного) компонентов, возникает селективная сольватация, при которой состав сольватной оболочки резко отличается от состава раствора в целом. Особенно заметно проявляется селективная сольватация при малых концентрациях полярного компонента. Другая особенность структуры модифицированного СК CO<sub>2</sub> – склонность соразтворителя к самоагрегации, также обуславливающая повышение растворимости органических соединений.

Установлено, что селективная сольватация гидроксикоричных кислот в среде СК CO<sub>2</sub> происходит путём образования водородных связей с полярным соразтворителем (метанолом и ацетоном). Эти водородные связи характеризуются высокой устойчивостью. В СК CO<sub>2</sub>, модифицированным метанолом, наиболее вероятным является образование водородносвязанных комплексов с двумя и более молекулами соразтворителя даже при низкой концентрации последнего, тогда как в СК CO<sub>2</sub>, модифицированном ацетоном, предпочтительно образование комплекса с одной молекулой соразтворителя. Дополнительным фактором, влияющим на селективную сольватацию, является способность/неспособность соразтворителя к самоагрегации. Ацетону самоагрегация не свойственна, тогда как метанол может образовывать в объёме флюида водородносвязанные димеры и тримеры. Самоагрегация усиливается с ростом концентрации метанола. Способность метанола к самоагрегации возрастает в присутствии растворённого вещества и приводит к образованию вокруг растворённого вещества кластеров, содержащих до 10 молекул метанола, следствием чего является дополнительная стабилизация водородных связей растворённое вещество – соразтворитель.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-33-60060\_мол\_а\_дк.*

## РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА ПО ДАННЫМ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Антипова М.Л.<sup>1</sup>, Петренко В.Е.<sup>1</sup>, Гурина Д.Л.<sup>1</sup>, Одинцова Е.Г.<sup>1</sup>, Тихонов Н.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия,

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

[mla@isc-ras.ru](mailto:mla@isc-ras.ru)

Растворимость полярных органических соединений в сверхкритическом диоксиде углерода и проблема её регулирования интенсивно исследуются в научной литературе уже несколько десятилетий. Интерес к этому направлению вызван прежде всего активным развитием сверхкритических флюидных технологий. Получение информации о строении и динамике сольватной оболочки растворенного вещества, о структуре сольватных комплексов необходимо для установления механизма сольватации в среде сверхкритического растворителя. Особый интерес представляет определение особенностей механизма сольватации в системах, содержащих два растворенных вещества, близких по своей структуре и обладающих сходной биологической активностью.

В докладе будут представлены результаты исследования взаимного влияния никотиновой кислоты и никотинамида на структуру сольватных комплексов и механизм селективной сольватации в среде сверхкритического диоксида углерода. С использованием численного моделирования будет изучен механизм образования сольватных комплексов в смесях сверхкритический диоксид углерода – никотиновая кислота – никотинамид, выявлены его особенности по сравнению с механизмом сольватации каждого из соединений, отдельно растворенного в сверхкритическом диоксиде углерода, определена роль специфических взаимодействий при образовании сольватных комплексов, оценена степень селективной сольватации.

Из литературы известно, что при растворении смеси никотиновой кислоты и никотинамида в сверхкритическом диоксиде углерода растворимость никотиновой кислоты повышается в несколько раз (т. е. наблюдаемый эффект от присутствия никотинамида в растворе схож с эффектом полярного соразстворителя). В то же время растворимость никотинамида в присутствии никотиновой кислоты понижается более чем в 100 раз, по сравнению с двухкомпонентной смесью сверхкритический диоксид углерода - никотинамид. Таким образом, никотиновая кислота является по отношению к никотинамиду антирастворителем [1]. Исследование строения и динамики сольватных структур в таких системах не только позволит объяснить на уровне межмолекулярных взаимодействий причину изменения растворимости, наблюдаемого в эксперименте, но и позволит понять, какие факторы определяют механизм селективной сольватации и до какой степени, регулируя его, можно регулировать повышение растворимости соединений.

1. P. Kotnik, M. Skerget, Z. Knez. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, **56**. 338-343.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ V(IV) И V(V) В РАСТВОРАХ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Никандров Е.М.<sup>1</sup>, Рузанов Д.О.<sup>1</sup>, Панина Н.С.<sup>1</sup>, Беляев А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

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

Анионы оксикарбоновых кислот представляют большой интерес для химии координационных соединений из-за наличия различных функциональных карбокси- и гидроксигрупп. Это открывает большой спектр возможностей их как лигандов при формировании различных координационных соединений с металлами.

Ранее было представлено изучение продуктов реакции яблочной кислоты с  $\text{VO}(\text{phen})_2\text{SO}_4$  [1]. Было показано, что в результате взаимодействия  $\text{VO}(\text{phen})_2\text{SO}_4$  с яблочной кислотой и карбонатом бария в водно-спиртовой среде выделяются оранжевые ромбические монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА). Согласно данным РСА образовалось биядерное смешанновалентное соединение  $[(\text{O})(\text{phen})_2\text{V}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})\text{V}^{\text{V}}(\text{O})(\text{phen})(\text{mal})]^+$  со следующими параметрами элементарной ячейки: триклинная сингония, пространственная группа P-1, а 12.7073(5), b 12.8611(5), c 13.9844(5) Å,  $\alpha$  73.424(3)°,  $\beta$  76.300(3)°,  $\gamma$  77.370(3)°, Z 2, V 2099.98 Å<sup>3</sup>, Rf 5%.

В реакции  $\text{V}_2\text{O}_5$  с яблочной кислотой, 1,10-фенантролином (phen) и азотной кислотой в среде метанола образовались схожие по форме зеленые кристаллы. Согласно данным РСА был получен мооядерный комплекс следующего состава:  $[(\text{O})\text{V}^{\text{IV}}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]$ . Параметры элементарной ячейки триклинная сингония, пространственная группа P-1, а 7.6174(9), b 9.7470(11), c 9.7699(11) Å,  $\square$  89.708(9)°,  $\square$

74.287(10)°,  $\square$  80.764(10)°,  $Z$  2,  $V$  688.661 Å<sup>3</sup>. Выход 35%. Результаты квантовохимического DFT моделирования показали хорошее соответствие с данными РСА.

Формирование координационного соединения [(O)V<sup>IV</sup>(phen)(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)] является экспериментальным свидетельством того, что в системе {V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + HNO<sub>3</sub> + HOOCCH<sub>2</sub>CH(OH)COOH} произошла окислительно-восстановительная реакция, результатом которой стал восстановленный ион VO<sup>2+</sup> и окисленный анион шавелевой кислоты. Описание процессов образования оксалатного лиганда из яблочной кислоты представляет собой неоднозначную задачу. Проведенный анализ экспериментальных данных и результаты квантово-химического моделирования позволили предложить возможные трактовки пути формирования полученного координационного соединения. Они включают как окислительно-восстановительные процессы V<sup>V</sup> → V<sup>IV</sup> и H<sub>2</sub>Mal → C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, так и образование C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> в качестве промежуточного продукта декарбоксилирования яблочной кислоты при ее взаимодействии с азотной.

1. Е.М. Никандров, Д.О. Рузанов, Н.С. Панина, А.Н. Беляев. *Ж. общ. химии*, 2017, **87**, 1872-1880

### **СВЧ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И РЕЛАКСАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ**

Балакаева И.В.<sup>1</sup>, Лященко А.К.<sup>1</sup>, Ефимов А.Ю.<sup>1</sup>, Балмаев Б.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*

Высокочастотные диэлектрические свойства растворов хлорида алюминия представляют большой практический и теоретический интерес. Этот ион образует наиболее долго живущие гидратные комплексы в растворе, которые могут рассматриваться как самостоятельные структурные единицы, как на малых, так и на больших временах. Изучены высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  и полные потери  $\epsilon''$  водных растворов хлорида алюминия различных концентраций (0.25, 0.5, 0.75, 1.00, 1.50, 2.00 моль/л) и на разных частотах  $f = 13, 16, 19, 22, 25$  ГГц. Разделены дипольные и ионные потери на сверхвысоких частотах. Последний вклад рассчитан по экспериментальным данным электропроводности. Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости растворов хлорида алюминия рассчитаны с использованием модели Коула-Коула. Определены времена диэлектрической релаксации молекул воды и статические диэлектрические проницаемости (константы), определяемые долей вымороженных молекул воды гидратной оболочки. Проведено сравнение указанных характеристик с данными для растворов других солей [1,2]. Время диэлектрической релаксации, как и в случае других солей в начальной области концентраций уменьшается при переходе от воды к раствору, что связано со структурно-кинетическими несоответствиями гидратной оболочки и объемной воды [2-4]. Более высокое значение времени релаксации при больших концентрациях соли говорит нам о молекулярно-кинетической стабилизации и перекрытых гидратных оболочках ионов в растворе. При этом во всех случаях водно-электролитная сетка связей релаксирует как целое. Не наблюдаются отдельные подсистемы, связанные с гидратной оболочкой, нарушаемые переходным слоем и объемной водой.

1. Barthel J., Buchner R., Munsterer M. *Electrolyte Data Collection. Part 2: Dielectric Properties of Water and Aqueous Electrolyte Solutions. Chemistry Data Ser. Dechema. Frankfurt am Main. 1995. Vol. 12. Part 2.*
2. Lyashchenko A.K., Lileev A.S. // *J. Chem. Eng. data.* 2010, **55**, 2008-2012.
3. Lileev A. S., Lyashchenko A. K. // *J. Mol. Liquids.* 2009, **150**, 4-8.
4. Lyashchenko A.K., Lileev A.S., Novskova T.A., Gaiduk V.I. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993, **89** (2), 1985-1991.

### **АЛКИЛПРОИЗВОДНЫЕ 1,2,4-ТРИАЗОЛА И ИХ ПЕРСПЕКТИВНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

Кручин С.О.<sup>1</sup>, Питева Ю.А.<sup>2</sup>, Кудаярова Т.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

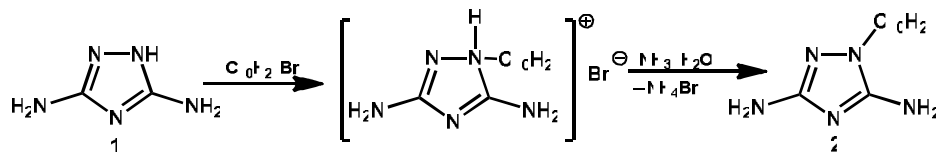
<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет,*

*НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия*

*winamp92@bk.ru*

Из литературы известно, что алкилпроизводные азотсодержащих гетероциклов находят самое широкое применение в создании устройств, работающих на жидких кристаллах, а также в качестве различных

антимикробных препаратов. Нами синтезирован 1-децил-3,5-диамино-1,2,4-триазол согласно известной методике получения 1N-алкилпроизводных 3,5-диамино-1,2,4-триазолов.



1-Децил-3,5-диамино-1,2,4-триазол был выбран в качестве антибактериального препарата для исследования дискодиффузионным методом в раневых покрытиях. На основании проведенных исследований было показано, что композиции, созданные на основе 1-децил-3,5-диамино-1,2,4-триазола обладают высокой антибактериальной активностью и могут быть использованы для приготовления лекарственных повязок.

Проявление антимикробной активности у синтезированного гетероцикла делает его перспективным объектом для получения на его основе новых антибактериальных препаратов. В частности, для получения бифункциональных агентов путем ковалентного связывания с молекулами макрогетероциклов – порфиринов, хлоринов или фталоцианинов, которые наряду с фотоиндуцированной инактивацией микроорганизмов, будут обладать выраженной темновой токсичностью в отношении патогенной микрофлоры. В дальнейшем планируется синтезировать конъюгаты макрогетероциклов с молекулами препаратов, обладающих цитотоксическим действием (замещенный триазол и триазол с фрагментом алкилирующего препарата - "Проспидин"), а также их металлокомплексы с галлием и марганцем, введение которых в макроцикл ощутимо повышает противоопухолевую активность. Ожидается, что введение перечисленных выше заместителей и ионов металлов существенно повысит растворимость макрогетероциклов в биожидкостях, снизит их тенденцию к ассоциации и придаст дополнительный темновой цитотоксический эффект в отношении атипичных клеток.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть), проект № 4.3232.2017/4.6. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»*

### СИНТЕЗ И МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ КОРРОЛОВ В СИСТЕМЕ 1-ОКТАНОЛ-ВОДА

Макаров В.В.<sup>1</sup>, Смирнова Н.Л.<sup>2</sup>, Березин Д.Б.<sup>1</sup>, Кустов А.В.<sup>1,2</sup>, Савонин П.В.<sup>1</sup>, Белых Д.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>3</sup>Институт химии Коми НЦ УрО Российской академии наук, Иваново, Россия

skorpions2011@mail.ru

Низкосимметричные корролы особенно под влиянием эффекта тяжелого атома могут выступать в качестве эффективных генераторов синглетного кислорода, что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных средств для фотодинамической терапии (ФДТ) инфекционных и онкологических заболеваний [1]. Эукариотическая клетка представляет собой двухфазную сложную биологическую систему, которая состоит из малополярной части – мембрана, и полярной части – цитоплазма. Чтобы определить, где локализуется препарат, следует оценить соотношение гидро-/липофильных свойств молекулы, например, при нахождении коэффициентов межфазового распределения в моделирующей бинарной системе (мембрана клетки, цитоплазма, межклеточная жидкость) [2].

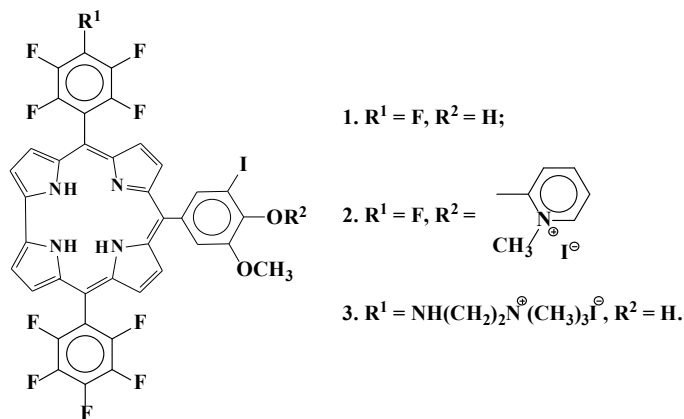


Рисунок. Формулы синтезированных низкосимметричных корролов

В настоящей работе представлен подход к синтезу корролов ABC- и A<sub>2</sub>B-типа, которые в своей структуре содержат как гидрофобные, так и гидрофильные (монокатионные) фрагменты ароматической и алифатической природы (рис.). Данные соединения были очищены и идентифицированы с помощью методов 1D- (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) и 2D-(HSQC, HMBC, COSY) ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии (МАЛДИ). Для оценки гидро-/липофильных свойств полученных соединений были определены коэффициенты межфазового распределения в системе «1-октанол-вода» в температурном диапазоне 298-318 К. Степень перехода из октанола в водную фазу возрастает в ряду корролов: (1) < (2) < (3).

1. Корролы и их производные: Синтез, свойства, перспективы практического применения//Березин Д.Б., Каримов Д.Р., Кустов А.В./Под ред. О.И. Койфмана. – М.: ЛЕНАНД, 2018. – 304 с.
2. Smith D.A., van de Waterbeemd H., Walker D.K., Mannhold R., Kubinyi H., Timmerman H. Pharmacokinetics and Metabolism in Drug Design / Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. - 155 p.

### КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МЕФЕНАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ МЕТОДАМИ <sup>13</sup>C ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Белов К.В.<sup>1</sup>, Ходов И.А.<sup>2,3</sup>, Киселев М.Г.<sup>2</sup>, Батиста де Карвальо Л.А.Е.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет, г. Иваново

<sup>2</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново

<sup>3</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

<sup>4</sup> Университет г. Коимбра (Португалия)

[iakh@isc-ras.ru](mailto:iakh@isc-ras.ru)

Одним из типичных представителей группы нестероидных противовоспалительных средств является мефенаминовая кислота (2-[(2,3-диметилфенил) амино] бензойная кислота). Является производной N-фенилантралиновой кислоты и используется в качестве препарата с жаропонижающим и противовоспалительным действием. Данное соединение используется при лечении болевых синдромов, отеков, воспалений, лихорадочных состояний и т.д. В настоящее время известны два полиморфа мефенаминовой кислоты MEF I и MEF II. Более устойчивой формой является MEF I впервые полученная Макконнеллом и др. Метастабильная структура MEF II была открыта в 2006 году Ли и др. В обоих полиморфах, молекулы мефенаминовой кислоты образуют кристаллические формы за счет водородных связей между карбоксильными группами, находясь в различных конформациях. Поэтому, целью настоящей работы является выявление наиболее вероятных конформеров.

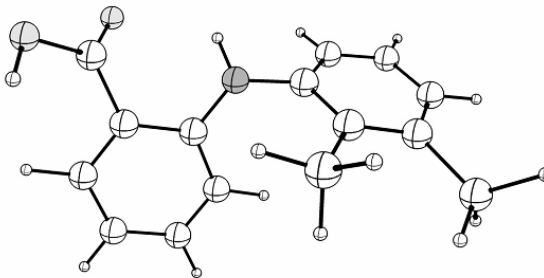


Рисунок 1. Химическая структура молекулы 2-[(2,3-диметилфенил) амино] бензойной кислоты

В данной работе для достижения поставленной задачи был применен комплексный метод ядерного магнитного резонанса и компьютерного моделирования. Ранее, в наших работах не раз затрагивалась тема важности определения доминирующих конформеров биологически активных молекул в растворах органических соединений. Основываясь на методе квантово-химических расчетов GIAO (gauge-independent /gauge – included atomic orbital ) и экспериментальных методов гомо (TOCSY) и гетероядерной (2D HMBC, 2D HSQC ) ЯМР спектроскопии были проведены расчеты констант химических сдвигов в одномерных спектрах <sup>13</sup>C. Для определения наиболее вероятной конформации молекулы мефенаминовой кислоты в ДМСО были построены соответствующие корреляции расчетных и экспериментальных величин химических сдвигов ЯМР <sup>13</sup>C.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также при финансовой поддержке фондов РФФИ (проекты №16-53-150007, №17-03-00459 и №18-03-00255), федеральной целевой программы № RFMEFI61618X0097 и в рамках государственного задания номер государственной регистрации: 01201260481.

## DENSITIES, DYNAMIC VISCOSITIES AND REFRACTIVE INDICES OF AMINO ACID IONIC LIQUIDS BASED ON 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS AT SEVERAL TEMPERATURES

Fedotova V.S., Alopina E.V., Smirnova N.A.  
St. Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia  
[veronique.fedotova@yandex.ru](mailto:veronique.fedotova@yandex.ru)

Amino acid ionic liquids (AAILs) derived from natural amino acid have attracted considerable attention. Several research groups are focusing on the synthesis, properties, and application of AAILs or their derivatives. Because of the strong hydrogen bonding ability of the AAILs, these “greener solvents” have shown interesting characteristics in many fields, such as the excellent ability to dissolve biomaterials like DNA, cellulose, or carbohydrates, a specific viscous property, unique chirality, the particular hybrid capability as a surfactant. Moreover, the high number of possible combinations between cations and anions allows the properties of ILs to be developed for a specific task [1-3].

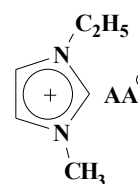
In this work, a number of AAILs based on 1-ethyl-3-methylimidazolium as the cation and L-valine, L-leucine, L-lysine as the anions were synthesized and characterized (Figure 1).

The structures of the obtained AAILs were confirmed by  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopies. The experimental dynamic viscosity and density data of aqueous solutions of these AAILs in the concentration range 0-97 wt % were measured in the temperature range  $298.15\text{-}318.15 \pm 0.05$  K. The density data have been used to calculate the molar volumes,  $V_m$ , for all the systems at studied temperatures. The refractive indices of aqueous solutions of these AAILs in the concentration range 0-97 wt % were measured at temperatures 298.15 K.

The densities and the refractive indices of the aqueous solutions with the same AAIL concentration decrease in the following sequence:  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Lys}] > [\text{C}_2\text{mim}][\text{Val}] > [\text{C}_2\text{mim}][\text{Leu}]$ . It has been stated that in the field of high AAIL concentrations in the binary system water +  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{AA}]$  (AA = Lys, Val, Leu) the change in the density values versus the AAIL concentration is nonlinear. The viscosity is more sensitive to the water content than the density. The viscosity decreases with temperature in the whole temperature range under study. Further studies of the structure of aggregates would be of interest.

*Acknowledgements.* The reported study was funded by RFBR according to the research project № 16-03-00723a. The NMR measurements were carried out at the Center for Magnetic Resonance, St. Petersburg State.

1. N.A. Smirnova, E.A. Safonova. *J. Phys. Chem. A*, 2010, **84**, 1–11.
2. G. Tao, L. He, W. Liu, L. Xu, W. Xiong, T. Wang, Y. Kou. *Green Chem.*, 2006, **8**, 639–646.
3. E. Alopina, Yu. Dobryakov, E. Safonova, N. Smirnova, E. Kolobova, L. Kartsova, *Colloids and Surfaces A*, 2018, **544**, 137–143.



**Figure 1.** Structure of AAILs studied in this work. These are  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{AA}]$  molecules where AA = Val, Lys, Leu anions.

## УСТАНОВЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЕЛИЧИНУ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ГРУПП АЛКАЛОИДОВ МЕТОДАМИ 2D ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Белов К.В.<sup>1</sup>, Ходов И.А.<sup>2,3</sup>, Киселев М.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет, г. Иваново, Россия

<sup>2</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>3</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
[iakh@isc-ras.ru](mailto:iakh@isc-ras.ru)

Класс алкалоидов, будучи биологически активными соединениями, эксплуатируемыми во многих аспектах человеческой деятельности (сельское хозяйство, медицина, фармакология), вызывают большой интерес в физико-химическом сообществе. Изучение данного обширного класса соединений является одной из актуальных задач современной химии. Одним из классических соединений в ряду алкалоидов, является стрихнин, гетероциклический ароматический алкалоид. Анализ сложной структуры данного соединения, позволяет выявить структурные особенности большинства представителей этого класса, именно поэтому изучение стрихнина является важным этапом в понимании химической структуры представителей класса алкалоидов в целом.

Для достижения поставленной задачи, был использован современный комплексный подход, включающий в себя одномерные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) и двумерные (HMBC, HSQC, TOCSY с различными временами spin-lock) методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В ходе эксперимента по изучению структуры



стрихнина в органических растворителях ( $C_6D_6$ , DMSO) были применены современные гомо и гетероядерные подходы, позволяющие провести полный анализ химической структуры исследуемого вещества. Выбор различных по своей природе растворителей обусловлен необходимостью пронаблюдать изменения, происходящие в спектрах ЯМР при переходе от неполярного к более полярному растворителю.

Таким образом, анализ полученных данных позволил определить влияние растворителя на величины химических сдвигов в 1D спектрах стрихнина при смене растворителя. Кроме того, выявлены причины, обуславливающие данный эффект, построены соответствующие зависимости, характеризующие смещение резонансных сигналов в протонных спектрах при увеличении полярности растворителя. Была рассчитана потенциальная поверхность молекулы исследуемого вещества и выявлены соответствующие корреляции.

*Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также при финансовой поддержке фондов РФФИ (проекты №16-53-150007, №17-03-00459 и №18-03-00255), федеральной целевой программы № RFMEFI61618X0097 и в рамках государственного задания номер государственной регистрации: 01201260481.*

### **ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНОКАРБОНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИОНАМИ D-МЕТАЛЛОВ**

Гридчин С.Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
sergei\_gridchin@mail.ru*

Среди комплексонов, имеющих наибольшее практическое значение, особое место занимают производные этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты. Вследствие удачного сочетания и взаимного расположения в молекуле донорных центров это соединение оказалось одним из наиболее эффективно действующих универсальных комплексонов, нашедших широкое применение в различных областях технологии, аналитической химии, медицины. В то же время, этот лиганд характеризуется низкой селективностью комплексообразования. Одним из перспективных направлений повышения избирательности комплексообразования по отношению к некоторым катионам является увеличение числа метиленовых звеньев между атомами азота и введение в этот фрагмент функциональных групп, содержащих донорные атомы.

В настоящей работе представлены результаты потенциометрических, спектрофотометрических и калориметрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия и образования комплексов цинка(II), кадмия(II), никеля(II), кобальта(II), меди(II) и марганца(II) в водных растворах некоторых перспективных комплексонов – производных этилендиаминтетрауксусной кислоты, а также ряда модельных соединений – аминокислот и моноаминных комплексонов.

В качестве объектов исследования использованы триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, этилендиамин-N,N'-диглутаровая, имино-N,N-диуксусная, N-(β-гидроксиэтил)имино-N,N-диуксусная, нитрило-N,N,N-триуксусная, глутаминовая, аспарагиновая кислоты, аспарагин, валин, аланин, глицин, серин, гомосерин, треонин.

При 298.15 К в интервале значений ионной силы от 0.1 до 1.5 моль/л определены величины констант и тепловых эффектов исследованных равновесий. Полученные результаты сопоставлены с данными для ряда родственных аминокарбонных соединений. Проанализировано влияние природы и концентрации “фонового” электролита на реализацию протолитических и координационных равновесий. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ( $\lg K^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) соответствующих реакций. Рассмотрены возможные причины изменения энтальпийного и энтропийного вкладов в устойчивость комплексов в зависимости от строения центрального иона и структуры лиганда (дентатность и способ координации лиганда, наличие гидрофобных и гидрофильных заместителей, особенности сольватации цвиттер-ионов, степень гидратации исходных реагентов и продуктов реакции, возможность вхождения молекул воды во внутреннюю координационную сферу центрального иона).

*Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках Государственного задания (базовая часть), проект 4.7104.2017/8.9.*

## ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В СПЕКТРАХ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Бондаренко Г.В.

Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
bond@iem.ac.ru

Концентрационные зависимости параметров контуров полос валентных ОН колебаний (для раствора пропанола-2 в  $\text{CCl}_4$ ) и ОД колебаний (для раствора  $\text{NaClO}_4$  в смеси  $\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$ ) в спектрах инфракрасного поглощения (ИК) и спектрах комбинационного рассеяния (КР) были получены для сравнения чувствительности этих спектров к образованию водородных связей. Количественной характеристикой может быть *сравнительный показатель чувствительности*  $K$ , который определяется как отношение  $K = R_{\text{ИК}}/R_{\text{КР}}$ , где  $R_{\text{ИК}} = (I_b/I_{nb})_{\text{ИК}}$ , а  $R_{\text{КР}} = (I_b/I_{nb})_{\text{КР}}$ .  $I_b$  и  $I_{nb}$  – интегральные интенсивности компонентом полосы ОН (ОД) колебаний, относящихся к охваченным водородными связями и свободным ОН (ОД) группам, соответственно. На рисунке 1 приведены спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния для нескольких концентраций раствора пропанола-2.

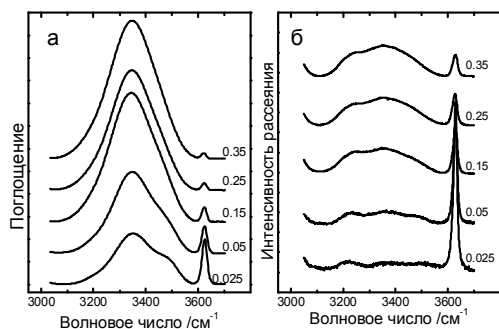


Рис. 1. Спектры ИК поглощения (а) и КР (б) раствора пропанола-2 в  $\text{CCl}_4$ .

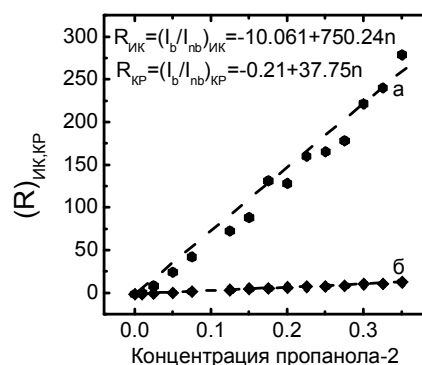


Рис. 2. Отношение  $R_{\text{ИК}}/R_{\text{КР}}$  в зависимости от концентрации пропанола-2 для ИК спектров (а) и спектров КР (б).

Для определения интегральных интенсивностей компонентом полос применялась процедура аппроксимации контуров полос. Линейные зависимости отношения интегральных интенсивностей  $R_{\text{ИК}}$  и  $R_{\text{КР}}$  показаны на рисунке 2. Свободными членами в этих зависимостях можно пренебречь, поскольку они вносят незначительный вклад, тогда *сравнительный показатель чувствительности*  $K = R_{\text{ИК}}/R_{\text{КР}} = 19.9$ . Для раствора  $\text{NaClO}_4$  в смеси  $\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$  величина  $K \approx 18$ .

Значения *сравнительного показателя чувствительности* для пропанола-2 и водного раствора перхлората натрия хорошо совпадают со значениями, полученными ранее для температурной зависимости параметров полосы ОН колебаний *n*-бутанола – 18.5 [1] и концентрационной зависимости для метанола – 20 [2].

1. М. Sokolova, S.J. Barlow, G.V. Bondarenko, Yu.E. Gorbaty, and M. Poliakoff. *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 3882-3885.
2. Ю.Е. Горбатый, Г.В. Бондаренко. *Сверхкритические флюиды: Теория и Практика*, 2012, **7**, №2, 12-18.

## ОПИСАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СЕТОК ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ТОПОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Мазо М.А.<sup>1</sup>, Гусарова Е.В.<sup>1</sup>, Агаян Г.М.<sup>2</sup>, Балабаев Н.К.<sup>3</sup>, Родникова М.Н.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им.Н.Н.Семенова РАН. Москва. Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова. Москва

<sup>3</sup>Институт математических проблем биологии РАН. Пущино. Московская обл.

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН. Москва

rodnikova@igic.ras.ru

Методом молекулярной динамики получены характеристики мгновенной (I), колебательно-усредненной (V) и «замороженной» (F) структур трех жидкостей - этиленгликоля (ЭГ), моноэтаноламина (МЭА) и этилендиамина (ЭД) в интервале температур 273К – 453К. при нормальном давлении. Эти жидкости обладают пространственной сеткой водородных связей [1]. В данной работе пространственные сетки этих

жидкостей были охарактеризованы топологическими методами - теории графов и методом Вороного – Делоне.

В рамках теории графов для V-структур (усреднение за 0,1пс), основываясь на критерии водородной связи, построены матрицы смежности для исследуемых веществ при двух температурах – 293К и 373К. Анализ матрицы смежности был проведен с помощью алгоритма Тарьяна [2] и получены характеристики пространственной сетки Н-связей в ЭГ, МЭА и ЭД для 100 структур каждого вещества. Показана, при выбранных условиях, полная связанность в сетку водородных связей молекул исследованных веществ, наименьшим образом выраженной в ЭД.

Метод Вороного - Делоне дает описание пустого пространства в I, V и F- структурах жидкости [3]. Были получены функции распределения объемов многогранников Вороного и радиусов сфер Делоне для I-структур в интервале температур жидкой фазы исследованных веществ: 268К-443К для ЭГ, 273К – 453К для МЭА и 273К – 393К для ЭД. При температуре 293К проведен анализ этих распределений (ширина и положение максимума) не только для I, но и для V и F-структур. Выводы этого метода согласуются и дополняют данные теории графов.

1. Родникова М.Н. *Ж. физ. химии*, 1993, **67**, 275
2. Tarjan R.E. *SIAM J. Comp.*, 1972, **1**, 146
3. Медведев Н.Н. «Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем» 2000. Новосибирск

### СОЛЬВАТАЦИЯ ИЗОМЕРОВ ГИДРОКСИ- И ДИГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В МОДИФИЦИРОВАННОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Одинцова Е.Г.<sup>1</sup>, Антипова М. Л.<sup>1</sup>, Гурина Д.Л.<sup>1,2</sup>, Тихонов Н.С.<sup>3,1</sup>, Петренко В.Е.<sup>1</sup>

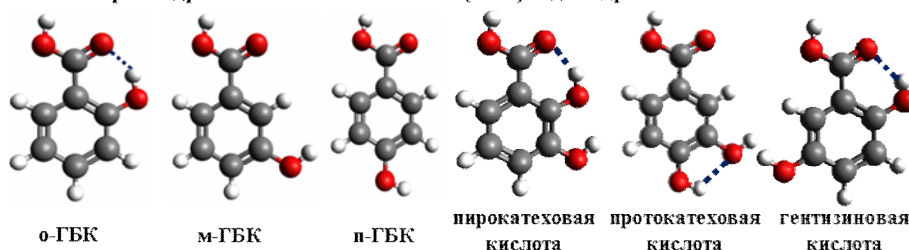
<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук,

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
oeg@isc-ras.ru

В докладе обсуждаются особенности образования водородносвязанных сольватных комплексов изомеров гидрокси- и дигидроксибензойной кислоты в модифицированном сверхкритическом (СК) диоксиде углерода, зависящие от молекулярного строения растворённого вещества и специфических взаимодействий между растворенным веществом и соразтворителем, имеющих близкую полярность.

Изомеры гидроксибензойной кислоты (ГБК) и дигидроксибензойной кислоты



Методом классической молекулярной динамики проведено моделирование систем растворенное вещество - СК CO<sub>2</sub> - соразтворитель с использованием программного пакета GROMACS 5.0.7. Расчеты проводились в NVT-ансамбле, при температурах 318,15 и 323,15К, плотностях 0.7 и 0.785 г/см<sup>3</sup>, при концентрации соразтворителя (метанола и ацетона) от 3 до 6 %. Для дигидроксибензойных кислот впервые рассчитаны структурные и динамические параметры, характеризующие водородное связывание растворенного вещества с молекулами соразтворителя. Для изомеров ГБК и протокатеховой кислоты эти характеристики уже были получены и опубликованы ранее [1,2].

Установлено, что для изомеров ГБК характерно образование стабильного водородносвязанного комплекса с метанолом через водород карбоксильной группы, а для изомеров дигидроксибензойной кислоты характер образования водородносвязанных комплексов не однозначен: для пирокатеховой и гентизиновой кислот характерно образование стабильного водородносвязанного комплекса с метанолом через водород карбоксильной группы и водород гидроксильной группы, не участвующий во внутримолекулярной водородной связи; для протокатеховой кислоты характерно образование водородносвязанного комплекса с соразтворителем через водород гидроксильной группы, не участвующий во внутримолекулярной водородной связи.

Выражаем благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (г. Москва) за предоставленные ресурсы на кластере МВС-100К.

1. D.L. Gurina, E.G. Odintsova, V.A. Golubev, M.L. Antipova, V.E. Petrenko. *J. Supercrit. Fluids*, 2017, **124**, 50-56.
2. М.Л. Антипова, Д.Л. Гурина, Е.Г. Одинцова, В.Е. Петренко. *Ж. физ. химии*, 2017, **91(4)**, 665-671.

## **СТРУКТУРНЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ N-МЕТИЛАЦЕТАМИД–ВОДА. АВ ИНИТЮ РАСЧЕТ**

*Одинцова Е.Г., Колкер А.М., Крестьянинов М.А.*

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[amk@isc-ras.ru](mailto:amk@isc-ras.ru)*

Для понимания структурных свойств и биологических функций белков важно изучить, как они взаимодействуют с водной средой. Поскольку водородное связывание воды с гидрофильными и гидрофобными фрагментами белков обусловлено большим количеством взаимодействий, то существуют трудности в определении вкладов в энергию водородной связи различных взаимодействий в таких сложных биологических системах. Простейшей моделью, содержащей пептидную связь, характерную для белков, является молекула N-метилацетамид. Характерной особенностью данного соединения является существование в *cis*- и *trans*-изомеры, при этом *trans*-конфигурация более стабильна.

Большое количество работ посвящено изучению различными экспериментальными методами амидов и их водных растворов. Квантово-химические расчеты позволяют получить важную микроструктурную информацию о структуре и энергетике комплексов амид-вода, недоступную для любого физического эксперимента, и улучшить понимание того, как их функциональные группы могут взаимодействовать друг с другом и с окружающими их молекулами растворителя.

В настоящей работе исследовались *cis*- и *trans*-изомеры N-метилацетамида, структура комплексов N-метилацетамида с различным количеством молекул воды, образующих водородные связи различных типов, и их энергетические характеристики.

Расчеты выполнялись с использованием пакета программ Gaussian 09. Оптимизация геометрических параметров и NBO анализ проводились с использованием гибридного функционала B3LYP с базисным набором aug-CC-pVTZ. Проведен анализ методом QTAIM, с использованием пакета AIMAll. Начальные конфигурации комплексов создавались в программе GaussView, используя оптимизированные структуры молекул. Каждая полученная структура соответствует глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии, что подтверждено расчетом частот.

Рассчитаны расстояния и углы, характеризующие водородные связи, энергии межмолекулярного взаимодействия исследуемых комплексов с учетом суперпозиционной ошибки BSSE. В рамках NBO анализа получены энергии стабилизации водородной связи и величины переноса заряда, сдвиги частот колебаний по отношению к изолированным молекулам и энергии водородных связей.

На основе квантовой теории атомов в молекуле (QTAIM) определены критические точки в области водородной связи, наличие которых подтверждает образование водородных связей. Из топологических свойств электронной плотности в критических точках рассчитаны энергии водородных связей.

Установлено, что возможно образование двух типов водородных связей X–H•••Y, в которых молекула N-метилацетамида может являться либо донором, либо акцептором протона. Показано, что образующиеся водородные связи можно отнести к связям средней силы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 17-03-00309).*

## **МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ В МОДИФИЦИРОВАННОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**

*Гурина Д.Л., Антипова М.Л., Петренко В.Е., Одинцова Е.Г.*

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[gdl@isc-ras.ru](mailto:gdl@isc-ras.ru)*

Гидроксикоричные кислоты (ГКК) – широко распространённые полифенольные кислоты, встречающиеся практически во всех высших растениях. ГКК проявляют выраженную физиологическую активность, являются природными антиоксидантами, обладают противовоспалительным, гепатопротекторным (хлорогеновая, кофейная, феруловая кислоты), желчегонным, антимикробным, противовирусным действиями. ГКК встречаются в листьях табака, зеленых зернах кофе, листьях черники, яблоках, одуванчике лекарственном, винограде, цикории, в красной и черной смородине. Для извлечения ГКК из природного сырья перспективным является метод сверхкритической флюидной экстракции на основе диоксида углерода. Диоксид углерода является слабым растворителем по отношению к ГКК, поэтому используются различные модификаторы (спирты, ацетон, вода) для улучшения его сольватационных свойств.

В работе проведено молекулярно-динамическое (МД) моделирование растворов четырех ГКК: кофейной, п-кумаровой, феруловой и синаповой. Структуры исследованных соединений приведены на рисунке.

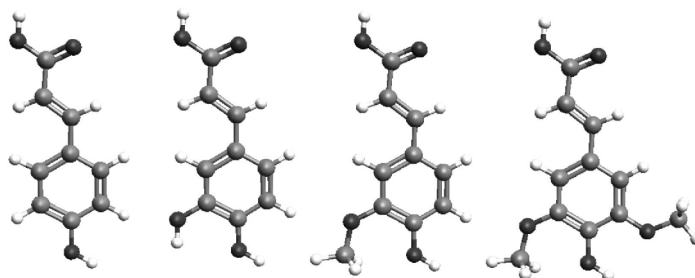


Рисунок. Структурные формулы ГКК: п-кумаровая, кофейная, феруловая, синаповая кислоты

МД моделирование проведено в программном пакете Gromacs-5.0.7 с использованием технологии CUDA. Кубическая ячейка с периодическими граничными условиями содержала более 10000 молекул  $\text{CO}_2$ , 300–700 молекул соразтворителя (в зависимости от концентрации) и одну молекулу ГКК (что обусловлено низкой растворимостью исследуемых соединений). Моделирование проводили в NVT- и NPT-ансамблях в интервале температур 318 – 348 К и в интервале давлений 10 – 50 МПа. Были получены структурные, динамические и термодинамические характеристики систем: локальные мольные доли, средние числа водородной связи, коэффициенты самодиффузии, времена жизни водородной связи, свободная энергия сольватации кислот. Получили, что  $\Delta G_{\text{сольв}}$  кислот коррелирует с их способностью к образованию ВС с соразтворителем: при добавлении метанола и ацетона свободная энергия сольватации убывает экспоненциально для п-кумаровой, кофейной и феруловой кислот, а для синаповой кислоты (которая образует наименьшее количество водородных связей с соразтворителем) зависимость практически линейная.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-33-60060\_мол\_а\_дк.*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ХИТОЗАНА С КОБАЛЬТ(II)ТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНОМ И ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДАМИ ДСК/ТГ/ДТГ

Лебедева Н.Ш., Губарев Ю.А., Юрина Е.С., Гусейнов С.С., Вьюгин А.И.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[ssg@isc-ras.ru](mailto:ssg@isc-ras.ru)*

Несмотря на многочисленные исследования по изучению полимерных комплексов и композитов хитозана с анионными тетрапиррольными макроциклическими соединениями большинство из них связано с изучением спектральных и электрохимических свойств. Практически неизученными остаются термодинамические характеристики комплексообразования и теплофизические свойства полимеров, которые являются необходимыми в свете их практического приложения.

В данной работе изучен процесс взаимодействия кобальт(II)тетрасульфопфталоцианина ( $\text{CoPc}$ ) с хитозаном (CS) на автоматическом дифференциальном калориметре титрования. Интегральная кривая титрования раствора кобальт(II)тетрасульфопфталоцианина раствором CS имеет два характерных перегиба, свидетельствующие об образовании комплексов двух типов. По экспериментальным кривым титрования рассчитаны термодинамические характеристики комплексообразования. На основании спектральных исследований показано, что иммобилизация  $\text{CoPc}$  на CS может осуществляться за счет аксиальной координации аминогрупп CS (комплекс 1) и за счет электростатического взаимодействия между  $\text{SO}_3^-$  группами фталоцианина и  $\text{NH}_3^+$  группами CS (комплекс 2).

Хорошо известно, что координация аминогрупп в цепях CS с ионами металлов влияет на конформацию полимера и, следовательно, на термическую стабильность.

Методами термического анализа дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и термогравиметрии (TG/DTG) изучена термическая устойчивость CS,  $\text{CoPc}$ , комплекса  $\text{Co}(\text{SO}_3\text{H})_4\text{Pc}$ -хитозана (CSCoPc) и определены температуры стеклования чистого CS, а также CS в составе комплекса в атмосфере аргона. Перед термическим разложением CS и комплекса CSCoPc происходит удаление адсорбированной воды, которое отражается на кривых DSC и TG/DTG в виде эндотермического пика и пика на DTG. После удаления адсорбированной и Н-связанной воды путем циклического нагрева и охлаждения образцов на DSC, были установлены температурные интервалы процесса стеклования как для чистого CS, так и CS в составе комплекса CSCoPc. Показано, что температурный интервал процесса стеклования перекрывается с температурным интервалом испарения

адсорбированной воды. Температура стеклования ( $T_g$ ) чистого CS выше, чем CS в составе комплекса, что свидетельствует о более высокой степени упорядоченности структуры CS по сравнению с CS в составе комплекса CSCOpc. Совместное использование результатов DSC и TG/DTG эксперимента, позволило определить температурные интервалы процессов дегидратации и термического разложения CS, CoPc и комплекса CSCOpc. При термическом разложении CS и CSCOpc основная потеря массы происходит в один этап в интервале температур 200-270 °C. Убыль массы на данном этапе объясняется дальнейшей дегидратацией, деацелированием и деполимеризацией полисахарида и разрушением комплекса CSCOpc. Термическая устойчивость CS выше на 8°C, чем комплекса CSCOpc. Температуры и скорости максимальной убыли массы для CS и CSCOpc равны 240 °C (7,9 (%/мин)) и 223 °C (5,9 (%/мин)), соответственно.

## СРАВНЕНИЕ ГРУППОВЫХ ВКЛАДОВ В ЭНТАЛЬПИИ СОЛЬВАТАЦИИ ДЛЯ МОНО- И ПОЛИЭФИРОВ В РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Гусейнов С.С., Баранников В.П.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[ssg@isc-ras.ru](mailto:ssg@isc-ras.ru)

Калориметрическим методом измерены энтальпии растворения олигомеров этиленоксида  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$  ( $n = 1-4$ ) в тетрахлометане, этилацетате, пиридине, N, N-диметилформамиде и ацетонитриле при 298.15 К. По стандартным энтальпиям растворения и испарения олигомеров рассчитаны энтальпии сольватации. В данной работе разработана аддитивная схема для описания энтальпий сольватации олигомеров этиленоксида, линейных моноэфиров и n-алканов. Несмотря на многовековую историю применения метода аддитивности групповых вкладов, предсказание термодинамических свойств полифункциональных соединений в растворах с помощью данного метода, представляет собой сложную задачу. Основная проблема заключается в том, что вклад повторяющихся полярных групп сильно зависит от внутримолекулярного взаимодействия между этими группами. Степень взаимовлияния зависит от природы групп, расстояния между полярными фрагментами в молекуле и от свойств растворителя. Показано, что экспериментальные значения энтальпии сольватации олигомеров в изученных растворителях отклоняются от значений, рассчитанных с использованием групповых вкладов для моноэфиров. Эти отклонения увеличиваются с увеличением числа O-атомов в случае всех изученных растворителей. Наблюдаемая тенденция свидетельствует об уменьшении вклада повторяющейся полярной группы из-за перекрывания сольватных оболочек этих групп. Следовательно, необходимы корректирующие параметры для удовлетворительного описания свойств полиэфиров с учетом уменьшения вклада повторяющейся полярной группы. Предложенный метод аддитивности групповых вкладов основан на следующих уравнениях:

для n-алканов

$$\Delta_{\text{solv}}H^\circ = [A+2B(\text{CH}_3)] + iB(\text{CH}_2),$$

для моноэфиров

$$\Delta_{\text{solv}}H^\circ = [A+2B(\text{CH}_3)] + iB(\text{CH}_2) + mB(\text{O}) + k\delta(\text{CH}_3-\text{O}),$$

для полиэфиров  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$

$$\Delta_{\text{solv}}H^\circ = [A+2B(\text{CH}_3)] + iB(\text{CH}_2) + mB(\text{O}) + (m-1)Z(\text{O}_1 \dots \text{O}_m) + k\delta(\text{CH}_3-\text{O}),$$

$\Delta_{\text{solv}}H^\circ = [A+2B(\text{CH}_3)+B(\text{O})+2\delta(\text{CH}_3-\text{O})] + nB(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ , где  $B$  - вклад группы в  $\Delta_{\text{solv}}H^\circ$ ;  $i$ ,  $m$ ,  $k$  - количество таких групп и фрагментов в структуре молекулы;  $Z(\text{O}_1 \dots \text{O}_m)$  и  $\delta(\text{CH}_3-\text{O})$  - поправки для повторяющихся полярных групп и метокси-фрагментов. Полученные групповые вклады позволяют описать энтальпии сольватации неразветвленных моноэфиров и олигомеров этиленоксида в растворителях различной полярности со стандартным отклонением до 0,6 кДж·моль<sup>-1</sup>.

## ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Zn ПОРФИРИНОВ С 2-(2-АМИНОЭТИЛАМИНО)ЭТАНОЛОМ

Губарев Ю.А., Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С., Веселова Ю.А., Сырбу С.А.

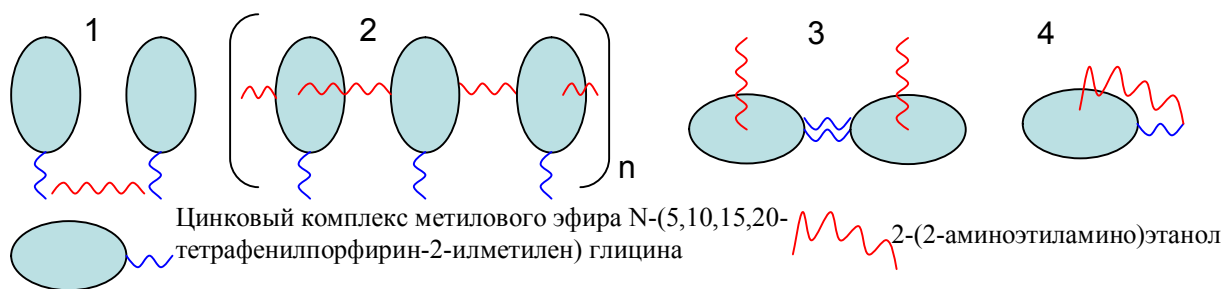
<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[gua@isc-ras.ru](mailto:gua@isc-ras.ru)

Ряд уникальных электронно-оптических свойств, присущих производным порфирина позволяет выбрать их в качестве основных строительных блоков для супрамолекулярного синтеза различных металлоорганических каркасов. Именно надмолекулярная организация этих порфириновых фрагментов создает структуры, которые преобразуют световую энергию, катализируют биохимические реакции,

переносят кислород и др.. Супрамолекулярные структуры на основе металлопорфиринов крайне перспективны для создания наноматериалов и наноустройств. Жесткий остов порфиринов делает их идеальными соединениями для использования в качестве основной структурной единицы супрамолекулярного ассоциата, в которой в определенном порядке расположены заместители или аксиальные лиганды, способные к различным видам взаимодействия с другими молекулами, обуславливающие пространственную структуру металлоорганического каркаса.

В качестве основного структурного фрагмента выбран цинковый комплекс метилового эфира N-(5,10,15,20-тетрафенилпорфирин-2-илметил)глицина, имеющий несколько центров специфической сольватации (периферийный заместитель (-CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), металл комплексообразователь и бидентатный лиганд - 2-(2-аминоэтиламино)этанол.

При взаимодействии порфирина цинка с бифункциональным лигандом возможно образование различных типов комплекса.



Проведенные спектрофотометрическое и калориметрическое исследования позволили определить стехиометрию полученного комплекса. При взаимодействии исследуемого цинк(II)порфирина с избытком бифункционального лиганда образуется комплекс состава 2:1, вида 1, где бидентатный лиганд выполняет роль межмолекулярного мостика. Отсутствие максимумов на спектрах рассеивания, свидетельствует об отсутствии образования полимерных структур. Полученный комплекс характеризуется высокой термодинамической устойчивостью ( $\beta = 3 \cdot 10^8$  (л/моль)<sup>2</sup>).

### АГЛОМЕРАЦИЯ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ АЦЕТОНИТРИЛА С О-ХЛОРТОЛУОЛОМ И О-ДИХЛОРБЕНЗОЛОМ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Алексеев Е.С., Богдан Т.В.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
chemist2014@yandex.ru

Ранее нами были изучены структуры чистых ацетонитрила (АН), о-дихлорбензола (оДХБ) и о-хлортолуола (оХТ). Общим структурным свойством данных жидкостей является образование протяженных агломератов, что подтверждается экспериментальными исследованиями физико-химических свойств данных жидкостей. Однако природа контактов, отвечающих за агломерацию молекул, разная: хлор – хлор контакты в оДХБ; контакты хлор - метильная группа в оХТ; взаимодействия атомов хлора с  $\pi$ -системой бензольного кольца в оХТ и оДХБ (что способствует стабилизации стопочных и ортогональных контактов между бензольными кольцами); и контакты СН<sub>3</sub>...N в ацетонитриле. Таким образом, исследуя агломерацию молекул в растворах о-дихлорбензола и о-хлортолуола с ацетонитрилом, мы можем выявить роль разных типов взаимодействий.

Нами было проведено моделирование методом классической молекулярной динамики растворов о-дихлорбензола и о-хлортолуола с ацетонитрилом при концентрациях 0.03, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 0.95, 0.97 м.д. АН. Моделирование было проведено в NPT-ансамбле при температуре 298 К и давлении 1 атм с использованием силового поля OPLS-AA. В расчетную ячейку входило 2700 молекул (для чистых жидкостей – 1000), длина молекулярно-динамических траекторий составляла 0.5 нс. Об изменении структуры при образовании растворов судили по изменениям в поведении функций радиально-углового распределения, характеризующих взаимное расположение бензольных колец ароматических компонентов раствора; функций радиального распределения для расстояний между атомами хлора в оХТ и оДХБ, для расстояний между атомами азота цианогрупп и атомами углерода метильной группы в АН, для расстояний между атомами углерода метильных групп и хлора в оХТ. Во всем интервале концентраций в растворах были выявлены протяженные молекулярные агломераты, образованные различными типами взаимодействий с участием молекул как одного, так и разных сортов. Структура наблюдаемых молекулярных агломератов сопоставлена с данными кристаллографической

базы данных о невалентных контактах и агрегации молекул АН и хлоросодержащих ароматических веществ в кристаллической фазе. Выявлены необычные типы межмолекулярных контактов, способствующие агрегации данных молекул.

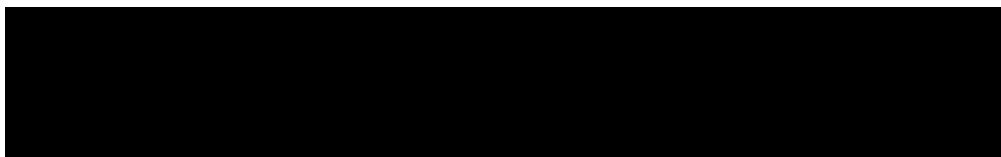
*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 16-03-00931).*

1. Е.С.Алексеев, Т.В.Богдан. *Ж. Структур. Химии*, 2016, **57**, 1664-1672.

### **КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 18-КРАУН-6-СОДЕРЖАЩЕГО СТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ. ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ**

Александрова Н.А., Лобова Н.А., Атабекян Л.С., Ведерников А.И., Громов С.П.  
*Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*  
*11ah11@rambler.ru*

Методами абсорбционной, люминесцентной, ЯМР <sup>1</sup>H- и лазерной кинетической спектроскопии исследованы фотофизические процессы и фотохимические реакции краунсодержащего стирилового красителя с катионами лития, натрия, калия, кальция, бария, серебра и свинца в MeCN. Наибольшие величины констант наблюдали для двухзарядных катионов металлов, что свидетельствует о существенной роли кулоновского взаимодействия при образовании комплексов краситель-металл.



Обнаружено, что стирильный краситель и его комплексы с катионами металлов способны к обычной (быстрой) и замедленной флуоресценции и вступают в реакцию *транс-цис*-фотоизомеризации. Триплет-триплетное поглощение наблюдается только в присутствии катионов свинца с максимумом при 470 нм и константой скорости дезактивации триплетного состояния  $k = 2.5 \times 10^4 \text{ c}^{-1}$  в обескислороженном растворе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-13-00076), РФФИ (проект № 18-03-00214) и Центра фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

1. Л.С. Атабекян, Н.А. Александрова, А.И. Ведерников, Н.А. Лобова, С.П. Громов, А.К. Чибисов. *Химия высоких энергий*, 2017, **51**, 204-209.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМЫ И СОЛЬВАТАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ТАННИНА В ВОДНО-СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ**

Конарев П.В.<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*  
<sup>2</sup>*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*  
*konarev@ns.crys.ras.ru*

Гидратация, ионное связывание и гидрофобные эффекты являются основными факторами стабилизации третичной и четвертичной структуры, а также взаимодействия между макромолекулами. Однако, механизмы взаимодействия макромолекула-растворитель недостаточно хорошо объяснены, что связано со значительными трудностями при их экспериментальном исследовании. Благодаря влиянию контраста методы малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния являются эффективными при изучении взаимодействий между белком (или ДНК/РНК) и растворителем. Было показано, что экспериментальных данные МУРР от белковых растворов не могут быть адекватно описаны без учета эффектов гидратации, и только учет наличия гидратной оболочки вокруг молекулы позволяет значительно улучшить согласие экспериментального и расчетного профилей рассеяния [1].

Более сложная картина наблюдается в смешанных растворителях типа вода-этанол, что показало исследование методом МУРР зависимости олигомерных состояний таннина от содержания этанола в растворе [2]. Размер, форма и исключенный объем молекул таннина немонотонно изменяется с композицией растворителя. Если в воде белки обычно “одеты” гидратным слоем толщиной 3 Å, что приводит к повышению контраста из-за его плотности, которая примерно на 20% выше плотности воды в объеме среды, то геометрия сольватации в присутствии этанола имеет более сложный вид.



Полифенольные части молекул таннинов взаимодействуют с растворителем как посредством гидрофобных ароматических колец, так и “гидрофильными” водородными связями фенольных ОН-групп. Гидрофобные и гидрофильные сайты на молекулах полифенолов расположены на расстояниях более 3 Å, что сопоставимо с размером молекул этанола и воды. Таким образом, возникает сложная микро-гетерогенность вокруг молекул полифенолов в смешанном растворителе.

Чтобы более подробно исследовать гетерогенную сольватацию танинов, использовался метод разностного моделирования, в котором анализировались различия между формами танинов, восстановленными для разных растворителей. Используя такие разностные модели, были определены слои сольватации в воде и в этаноле. Модели показывают, что сольватация имеет неоднородности в масштабе 1 нм, что соответствует длине одного таннинового мономера или плотно упакованного димера. Это подтверждает, что неоднородности сольватации совпадают с характером расположения полифенольных единиц внутри олигомеров таннина [2].

1. D.I. Svergun, S. Richards, M.H.J. Koch, Z.Sazers, S.Kuprin, G. Zaccai. *PNAS*, 1998, **95**, 2267-2272.
2. D. Zanchi, P.V. Konarev, C. Tribet, A. Baron, D.I. Svergun, S. Guyot. *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 245103-245116.

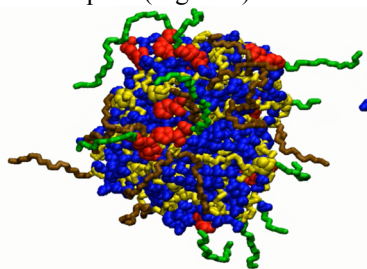
### **SPECTROSCOPIC STUDY AND MD SIMULATIONS OF "WATER-IN-DECANE" MICROEMULSIONS STABILIZED BY THE MIXTURE OF NONIONIC SURFACTANTS SPAN 80 AND TWEEN 80**

Koneva A.S., Kopanichuk I.V., Vanin A.A., Safonova E.A.  
*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*  
[a.koneva@spbu.ru](mailto:a.koneva@spbu.ru)

Microemulsions are transparent, thermodynamically stable isotropic liquid mixtures of oil, water and surfactant (optionally with cosurfactant). There are many applications of microemulsions e.g. in oil recovery, drug delivery, cleaning processes, chemical synthesis etc. There is a growing interest in the usage of water-in-diesel microemulsions and emulsions as alternative fuels [1, 2]. For these purpose, a study on the microstructure of “water-in-hydrocarbon” microemulsions is of great importance.

Previously, the bimodal distributions of diffusion of the surfactant molecules in “water-in-decane” microemulsions stabilized with the mixture of nonionic surfactants Span 80 (sorbitane monooleate) and Tween 80 (polyoxyethylene sorbitan monooleate) were found [3]. The data were obtained by means of NMR self-diffusion measurements (PGSTE) and by dynamic light scattering. The slower diffusion mode was related to the diffusion of the mixed microemulsion droplets with the hydrodynamic radii  $R_h \sim 10\text{--}20$  nm. The second diffusion mode was corresponded to the diffusion of micelles with  $R_h \sim 1\text{--}2$  nm.

In the present work, the water state for the same microemulsion system was considered by using PGSTE NMR and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The FT-IR results demonstrated that the faction of water molecules bounded with surfactants is predominated in microemulsion droplets. This fraction is almost constant with increasing water content. The inner structure of mixed aggregates was simulated by the molecular dynamics (MD) technique (GROMOS 96 53a6, NVT-ensemble). The data of MD simulations showed that the water molecules are able to leave microemulsion droplets (Figure 1).



*Figure 1. The snapshot from MD trajectory of the mixed reverse micelles of Span 80 and Tween 80 when the water molecule leaves the aggregate. The molecules of n-decane are not shown for clarity.*

*The NMR studies were performed at the Center for Magnetic Resonance, St. Petersburg State University.*

*The FT-IR studies were performed at the Centre for Optical and Laser Materials Research, St. Petersburg State University.*

*This work is supported by the Russian Science Foundation (grant # 16-13-10042).*

1. de Castro Dantas, T.N., Da Silva, A.C., Neto, A.A.D. *Fuel*, 2001, **80** (1), 75-81
2. Liang, Jie, et al. *Renewable Energy*, 2018, **126**, 774–782
3. Koneva, A. S., et al. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2017, **518**, 273–282

## NMR DIFFUSOMETRY OF METHYLOCTYLIMIDAZOLIUM AMINO ACID IONIC LIQUIDS IN WATER

Koneva A.S., Chernyshev Yu.S., Safonova E.A., Smirnova N.A.  
St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia  
a.koneva@spbu.ru

Amino acid ionic liquids (AAILs) are a novel class of chiral ionic liquids characterized by lower toxicity, higher biodegradability and biocompatibility. The unique structure of AAILs opens the possibility their use in some specialized applications as a selector in the chiral liquid extraction etc. [1, 2]. The properties of quite popular imidazolium-based AAILs strongly depend on the alkyl chain length of imidazolium cation and the side chain structure of the amino acid anion [3].

In the present work, the effects of anions on the molecular transport properties in aqueous solutions of long-chain AAILs based on 1-methyl-3-octylimidazolium the with several amino acid anions (L-Alanine, L-Leucine, L-Valine, and L- Glutamic acid) were investigated by NMR self-diffusion experiments (PGSTE) and of the measurements of solutions viscosities at different temperatures. The AAIL's concentrations below and above critical micelle concentration were considered. The AAILs were synthesized in our research group [2, 4].

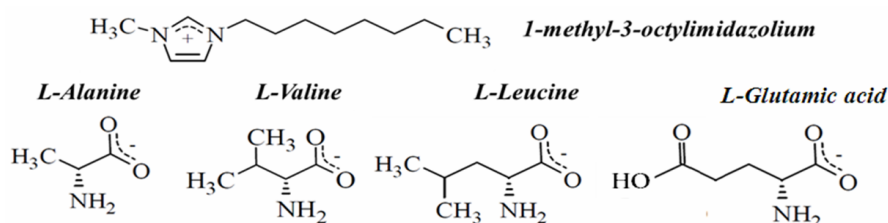


Figure 1. Structures of the investigated 1-methyl-3-octylimidazolium AAILs.

The self-diffusion coefficients (D) were determined for cation, anion and water as spectral components. The micellar size and the degree of counterion binding were estimated based on the self-diffusion coefficients data. From the Arrhenius-type temperature dependences of D and of viscosities the values of activation energies were obtained. The activation energies data show that AAILs above cmc affect the water hydrogen bond network. The effect of anion' structure on the studied properties is discussed.

NMR measurements were performed at the Center for Magnetic Resonance, SPbSU.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 16-03-00723a.

1. F.Tang, et al. *J. Chromatography A*, 2010, **1217** (28), 4669-4674.
2. E.Alopina, et al. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.*, 2018, **533** (6), 137–143.
3. K.Fukumoto, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127** (8), 2398-2399.
4. E.Alopina, et al. *J. Chem. Eng. Data*, 2016, **61** (6), 2013–2019.

## КЛАСТЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Кадцын Е.Д.<sup>1,2</sup>, Аникеенко А.В.<sup>1,2</sup>, Медведев Н.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия  
kadtsyn@kinetics.nsc.ru

Водные растворы триметиламин-N-оксида (ТМАО) и трет-бутанола (ТВА) давно привлекают внимание исследователей. Несмотря на схожую структуру этих молекул, поведение их растворов значительно различается. Неоднократно показывалось, что молекулы ТВА в растворах склонны к ассоциации. В нашей последней работе [1] мы показали, что молекулы ТМАО распределены в пространстве раствора, подобно случайно набросанным шарам соответствующего диаметра.

В данной работе мы исследуем другие характеристики растворов ТМАО и ТВА и сравниваем их с аналогичными характеристиками для системы случайных шаров, с целью выяснить, является «случайность» распределения молекул ТМАО и отсутствие влияния их друг на друга общим свойством его растворов, видимым на всех характеристиках?

Как и ранее, исследование велось методом полноатомного молекулярно-динамического моделирования в пакете Gromacs 5.0.7, при температуре 300К и давлении 1бар. Были получены модели растворов ТМАО и ТВА с концентрациями от 0.5% (мольн.) до 10% с шагом 0.5%. Общее количество молекул менялось от

20 тыс. до 1 тыс. Длина каждой траектории составляла 100нс. Так же использовались модели случайно набросанных шаров, со степенями заполнения пространства от 1 до 21%.

Большое внимание в данной работе мы уделили исследованию кластеризации в растворах. Исследовались распределение кластеров по размеру, средний размер кластеров по размеру. Средний размер кластеров определялся двумя различными способами: средний по кластерам и средний по атомам размер. Вторая характеристика показывает наличие перколяции в растворе. Топология кластеров исследовалась с помощью среднего числа соседей и среднего числа ребер в кластерах всех размеров. Все характеристики для растворов ТМАО совпадают с таковыми для системы случайных шаров, доказывая, что независимость молекул растворенного вещества является характерной особенностью растворов ТМАО. Так же четко видна тенденция к ассоциации в растворах ТВА.

Кроме того, исследовалась взаимная ориентация молекул растворенного вещества в растворах с низкой концентрацией. Ориентация молекул ТМАО относительно друг друга так же оказывается случайной. На аналогичных диаграммах для ТВА наблюдаются два характерных взаимных расположения, соответствующих образованию водородной связи и гидрофобному контакту молекул.

На основании данной работы можно заключить, что молекулы ТМАО действительно расположены в растворе независимо, и это наблюдается на всех характеристиках. Напротив, расположение и ориентация молекул ТВА заметно скоррелированы. Эти факты согласуются с наблюдаемыми отличиями в поведении растворов. Причины таких различий в структуре остаются не до конца ясными.

1. Anikeenko A. V., Kadtsyn E. D., Medvedev N. N. *J. Mol. Liq.*, 2017, **245**, 35-41.

### **ETHYLENEDIAMINE–WATER SYSTEM: QUANTUM CHEMICAL INSIGHT IN INTERNAL STRUCTURING**

Novakovskaya Yu.V.<sup>1</sup>, Rodnikova M.N.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia*

*jnovakovskaya@gmail.com; mnrodnikova@yandex.ru*

Water and ethylenediamine are compounds with the individual properties determined by the formation of more or less protracted hydrogen-bond networks based on hydroxyl and amino-groups respectively. Being mixed they produce a binary system with the properties that far extend the original individual characteristics. The reason for that is the difference in proton-donation and acceptance abilities and relative spatial arrangement of NH<sub>2</sub> and OH groups, as well as the 1:1 ratio of hydrophilic amino-to-hydrophobic methylene groups in the organic counterpart. As a result, at certain molar ratios, physical properties of the binary solutions abruptly change. The reason for that can only be the character of the electron density distribution that strongly favors peculiar mutual arrangement of molecules of both kinds in the binary ensemble and the formation of a conjugated H-bond network with alternating covalent and hydrogen bonds.

To understand possible reasons of structuring we modeled mixed clusters of water and ethylenediamine molecules with various molecular ratios assuming diverse initial arrangements of molecules. We have carried out quantum chemical simulations of (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> clusters with *m* up to six and *n* up to twenty. A particular attention was paid to systems with an *n/m* ratio equal to two, which was experimentally found as an outstanding one. The methods used were the second order of the Moeller—Plesset perturbation theory (MP2) and density functional approximation (DFT) with B3LYP hybrid exchange–correlation functional and a sufficiently flexible split valence Gaussian basis set augmented with diffuse and polarization functions (6-31++G(d,p)) that proved to provide reliable description of hydrogen-bonded systems.

It was found that at a large fraction of water molecules, configuration of the hydrogen-bond network is chiefly determined by interactions between water molecules that are joined in a conjugated frame that envelops individual ethylenediamine molecules with prevailing twisted hexagons in the vicinity of ethylenediamine. At a small water fraction, the system involves only broken segments of conjugated H-bond network. At intermediate compositions, especially those of twice as large molecular fraction of water molecules, extended completely H-bonded fragments are observed, being seemingly determined by two structural trends. One is the formation of tetragonal tings composed of alternating NH and OH groups that are close neighbors of aforementioned twisted hexagons composed of a four-vertex segment of ethylenediamine skeleton and two water molecules. The other is the trend of ethylenediamine molecules to form hydrophobic cavities composed of methylene group segments of up to four hydrocarbon skeletons. The latter are surrounded with nearly conjugated H-bond sequences.

*Calculations were carried out with the use of the shared facilities of HPC computing resources at Lomonosov Moscow State University [1].*

1. V. Sadovnichy, A. Tikhonravov, Vl. Voevodin, V. Opanasenko, "Lomonosov": Supercomputing at Moscow State University. In *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale* (Chapman & Hall/CRC Computational Science), 2013, Boca Raton, USA, CRC Press, 283-307.

**ВОЗМОЖНОСТИ МАЛОУГЛОВОГО И ШИРОКОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО  
РАССЕЯНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ, СООТВЕТСТВЕННО, ВЫСОКО- И  
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ**

Амарантов С.В.<sup>1</sup>, Абрамович А.И.<sup>2</sup>, Ковалёв Ю.С.<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" Институт кристаллографии им А.В. Шубникова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский физико-технический институт, (государственный университет),  
Московская область, г. Долгопрудный,

<sup>4</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Московская обл., Дубна  
amarantov\_s@mail.ru

Метод малоуглового и широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS и WAXS, соответственно) дают возможность исследовать рентгеноаморфные материалы – жидкости и стекла, растворы белков, мицеллярные растворы поверхностно активных веществ (ПАВ), растворы квантовых точек. В каждом из этих методов используется анализ области когерентного рассеяния, парной функций распределения (PDF-analysis), а для SAXS ещё и распределение частиц по размерам или восстановление 3D-формы частицы. Кроме этого, из WAXS можно получить радиальное распределение электронной плотности РРЭП (DRD) с положениями максимумов соответствующим межатомным расстояниям. Метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР, SAXS) предоставляет уникальную возможность изучать структуру достаточно крупных биологических наночастиц в растворе, с размерами макромолекул существенно превышающих возможности метода ядерного магнитного резонанса и при этом не требующей какой-либо специальной подготовки образцов.

Объектом исследования в данной работе являются сывороточный альбумин в растворе содержащим поверхностно-активные вещества (ПАВ) вблизи и много больше критической концентрации мицеллообразования ККМ. Методы рассеяния дают незаменимую структурную информацию, позволяющую изучать как полиморфизм мицелл ПАВ, а также механизм взаимодействия системы белок-ПАВ. Поскольку состояние альбуминовой глобулы весьма чувствительно к различным физико-химическим воздействиям, то целью работы было определить размер и структуру агрегатов белка бычьего сывороточного альбумина BSA, при различной концентрации ПАВ, методом МУРР. Данные полученные из МУРР эксперимента дают представление о взаимном влиянии белка BSA и ПАВ различного типа (анионного SDS, катионного DTAB) в широкой области концентраций ПАВ. А именно для системы BSA с додецилсульфатом натрия (SDS) происходит разворачивания макромолекулы альбумина. Установлено что белок индуцирует образование мицеллоподобных агрегатов вдоль развернутой полипептидной цепи.

Другим объектом исследования являлся бинарный раствор ацетонитрила-дихлорбензола (ACN-DHB) в различной концентрации его составляющих. А именно: исследованием, методом WAXS для смеси было обнаружено переход от одного диффузного максимума, для раствора ACN, при отсутствии DHB, к двум диффузным максимумам, для DHB (с долей 0.95%) в растворе. По формуле Дебая-Шеррера для каждой смеси была определена область когерентного рассеяния и сделаны предварительные расчеты для функции РРЭП.

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИНА  $e_6$ :  
ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Клименко И.В.<sup>1</sup>, Лобанов А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия  
inna@deom.chph.ras.ru

В последние годы благодаря применению водорастворимого производного хлорофилла - хлорина  $e_6$  при производстве лекарственных препаратов для диагностики и лечения злокачественных новообразований, кожных и глазных патологий, одной их важнейших задач является получение новых супрамолекулярных комплексов с прогнозируемой фотодинамической активностью на основе хлорина  $e_6$  ( $Хe_6$ ) с различными вспомогательными веществами, а также определение физико-химических свойств данных комплексов.

Известно [1], что молекулы тетрапирролов имеют тенденцию образовывать агрегаты в водных растворах, что значительно снижает их фотодинамическую активность. С целью оптимизации фотофизических и фармакологических свойств, а также создания новых лекарственных средств, применяемых при фотодинамической терапии, в данной работе получены новые супрамолекулярные системы на основе

хлорина  $e_6$  ( $2 \cdot 10^{-5}$  М), определены их спектрально-флуоресцентные характеристики и изучено влияние различных вспомогательных веществ, таких как поли-*N*-винилпирролидон (ПВП), полиэтиленгликоль (ПЭГ), бычий сывороточный альбумин (БСА), хитозан, Тритон X-100 (ТХ-100) на спектральные свойства данных систем. Выбор вспомогательных соединений объясняется тем, что многие из них широко распространены в качестве биологически совместимых веществ, применяемых в фармакологических препаратах.

Определено, что вспомогательные вещества, применяемые для сольubilизации хлорина  $e_6$ , существенным образом влияют на его спектрально-флуоресцентные свойства. Использование ПВП, ПЭГ, БСА, ТХ-100, способствует дезагрегации молекул  $He_6$  и образованию супрамолекулярных комплексов. Значение квантового выхода флуоресценции  $He_6$  в супрамолекулярных комплексах близко к значению квантового выхода свободной формы  $He_6$  в отсутствие вспомогательных веществ.

Анализ спектрально-флуоресцентных характеристик супрамолекулярных комплексов на основе хлорина  $e_6$  позволяет сделать вывод о перспективности последних для фотодинамической терапии и диагностики. Полученные данные могут быть полезными для разработки метода управляемой агрегации фотосенсибилизатора при создании лекарственных препаратов для фотодинамической терапии и диагностики, прогнозирования их фотодинамической активности и тестирования *in vivo* эффективных фотосенсибилизаторов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-03-00539).*

1. А.В. Лобанов, Г.А. Громова, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2014, **50**, 5, 465-472.

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АГРЕГАТОВ 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА В ПЛЕНКАХ

Клименко И.В.<sup>1</sup>, Градова М.А.<sup>2</sup>, Лобанов А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*  
*inna@deom.chph.ras.ru*

Исследование процессов самосборки и образования агрегатов различного строения является перспективным направлением при создании новых типов функциональных материалов с ценными электронно-оптическими свойствами. Порфирины, благодаря своей «жесткой» структуре и расширенной сопряженной  $\pi$ -системе, обращают на себя внимание в связи с возможностью использования их в качестве основных структурных единиц при создании фотоактивных супрамолекулярных ансамблей. Однако, высокая структурная лабильность данных систем в растворах значительно ограничивает их использование на практике. В связи с этим, актуальной задачей является исследование фотофизических свойств иммобилизованных порфириновых комплексов и агрегатов в тонких пленках.

В данной работе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств и вольтамперных характеристик полимерных пленок на основе поли-*N*-винилпирролидона (ПВП) с иммобилизованными 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином (ТФП) и 5,10,15,20-тетраakis(4'-сульфонатофенил)порфирином (ТСФП). Пленки были получены из водно-органического раствора, содержащего ПВП в диапазоне концентраций 1-10%, и 5-10 мкМ соответствующего порфирина при различных значениях *pH*. Толщина пленок после полного испарения растворителя составляла ~50 нм.

Было выяснено, что незамещенный ТФП в матрице ПВП при различных концентрациях полимера находится преимущественно в ассоциированном состоянии, в том числе, в форме агрегатов *H*-типа, отличающихся низкой экстинкцией и высокой полушириной полосы *Soret*, а также отсутствием флуоресценции. Помимо агрегатов, в пленках присутствует также примесь мономерной формы порфирина. Изменение *pH* среды не оказывает существенного влияния на спектральные свойства и агрегационное равновесие хромофора. Для ТСФП по мере роста концентрации полимера наблюдается тенденция к стабилизации свободного порфиринового основания в мономолекулярной форме в структуре полимерной матрицы. При этом, снижение *pH* раствора, приводящее к протонированию пиррольных атомов азота в составе макроцикла и протекающее при *pH* < 5, в присутствии ПВП затруднено, поскольку связывание с полимерной матрицей, происходящее преимущественно за счет электростатических сил, приводит к снижению  $rK_{\text{каж}}$ . В связи с этим, стабилизация протонированной и агрегированной форм ТСФП в пленках наблюдается только при концентрации полимера менее 1%. При этом в кислой среде ТСФП преимущественно находится в форме агрегатов *J*-типа, отличающихся батохромным смещением обеих полос поглощения относительно мономолекулярной формы и эффективным самотушением флуоресценции. При сравнении ВАХ для различных форм порфиринов было показано, что мономолекулярная форма обладает более высокой проводимостью по сравнению с агрегированными формами. *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-03-00539).*

## РЕАКЦИЯ АКТИВАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ТИОФЕНИЛФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА

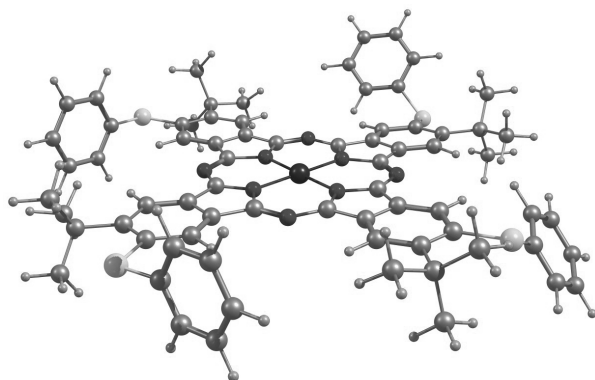
Симонова О.Р.<sup>1</sup>, Зайцева С.В.<sup>1</sup>, Зданович С.А.<sup>1</sup>, Майзлиш В.Е.<sup>2</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

ors@isc-ras.ru

Одним из важнейших направлений в развитии современной химии является создание биомиметических систем на основе порфиринов металлов для различных биологических и технических процессов. Поиск путей управления каталитическими свойствами искусственной системы и возможными превращениями в ходе окислительно-восстановительных реакций остается актуальным.



С этой целью в данной работе в продолжение ранее начатых исследований спектрофотометрически изучена кинетика реакции тиофенилфталоцианина цинка с органическими пероксидами в инертном растворителе при  $T = 295\text{K}$ . Определены кинетические параметры и предложен механизм активации исследуемых пероксидов. Показано влияние природы пероксида на скорость активации. Квантово-химическим методом РМЗ произведен теоретический расчет и получены геометрические характеристики реагентов и интермедиатов реакции. Установлено,

что интермедиат имеет стерически напряженную структуру с высокой степенью деформации.

Работа выполнена в рамках темы научно-исследовательских работ ИХР РАН № 0092-2014-0002.

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ X НА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СПОСОБНОСТИ МОЛЕКУЛ РЯДОВ ЭХ<sub>3</sub>

Халитов К.Ф., Новиков В.Ф., Халитов Ф.Г.

Казанский государственный энергетический университет, Российская Федерация, Казань, Россия

khalitovfar@mail.ru

В работе приведены результаты поиска количественных соотношений между величинами разности первых потенциалов ионизации атомов Э и молекул ЭХ<sub>3</sub> ( $\Delta E$ ) и валентными углами ( $\alpha$ ), а так же дипольными моментами ( $\mu$ ) для рядов соединений ЭХ<sub>3</sub> (Э=N, P, As, Sb; X=F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>) [1, 2, 3].

Показано, что для дипольных моментов ионов Э<sup>3-</sup> ( $\mu_{Э^{3-}}$ ) от ( $\Delta E$ ) молекул рядов ЭHlg<sub>3</sub> при варьировании Э наблюдаются экспоненциальные, а при замещении X - линейные зависимости. Все функциональные зависимости характеризуют относительную величину пространственного смещения электронов валентной оболочки иона Э<sup>3-</sup> при варьировании как центральных атомов Э, так и заместителей X [1, 2].

Проведенные корреляции между величинами энергий межмолекулярных взаимодействий  $\Delta H$  и разностью первых потенциалов ионизации  $\Delta E$  указывают на закономерные изменения между ними. Показано, что между величинами потенциалов ионизации  $\Delta E$  и энергиями водородных и донорно-акцепторных взаимодействий ( $\Delta H$ ), связанных с неподеленными электронными парами молекул ЭХ<sub>3</sub> наблюдаются закономерные изменения.

При образовании водородных и донорно-акцепторных взаимодействий для соединений ЭAlk<sub>3</sub> (Э=N, P, As, Sb) неподеленные электронные пары этих элементов проявляют донорные способности относительно акцепторов электронов - протонов фенолов и спиртов, а также соединений элементов III группы Периодической системы (например с AlMe<sub>3</sub>). При этом величины  $\Delta E$  для ЭAlk<sub>3</sub> имеют положительные значения и увеличиваются в ряду Sb > As > P > N. Аналогичная картина наблюдается для ряда Me<sub>3</sub>Al<sup>+</sup>·ЭAlk<sub>3</sub>.

Для производных тригалогенидов ЭHlg<sub>3</sub> величины  $\Delta E$  находятся при отрицательных значениях и соответственно для Э = N, P, As, Sb проявляются электроноакцепторные свойства относительно электронодонорных групп

( $\text{O}=\text{P}, \text{O}=\text{C}, \text{NR}_2, \text{ЭAlk}_3$ ). Показано, что величины  $\Delta E$  неподеленных электронных пар для рядов соединений  $\text{ЭX}_3$  ( $\text{X} = \text{Alk}, \text{Hg}$ ) могут служить критерием относительных донорных и акцепторных свойств при образовании специфических межмолекулярных взаимодействий.

1. Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф. Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. №99. С. 137 - 148. <http://ej.kubagro.ru/2014/05/pdf/18.pdf>
2. Khalitov K.F., Novikov V.F., Khalitov F.G. Russian Journal of General Chemistry, 2016, Vol. 86, No. 10, pp. 2288–2294.
3. Халитов К.Ф. Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2016. № 9 - 10. С. 138 - 144.

## РАЗРАБОТКА ПОДХОДА К ПОВЫШЕНИЮ РАСТВОРИМОСТИ ПРОИЗВОДНОГО МЕМАНТИНА С ПОМОЩЬЮ ПОЛАКСОМЕРА P 407

Чебрякова А.И.<sup>1</sup>, Волкова Т.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: [annachebryakova@mail.ru](mailto:annachebryakova@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Рост заболеваний нейродегенеративного характера, в том числе болезни Альцгеймера, типичных для лиц пожилого и старческого возраста, наблюдаются во всем мире, в том числе и в России. Лекарственные препараты на основе мемантина имеют широкое применение в фармацевтике. Они имеют огромные перспективы в плане расширения рынка антиальцгеймеровских соединений, так как способны регулировать нейроиммунный гомеостаз, контролировать функциональную активность нервной и иммунной систем, усиливать сопротивляемость организма к неблагоприятным факторам среды, в том числе, вирусным и бактериальным инфекциям. Исследуемое в данной работе соединение – производное мемантина – представлено на рисунке.

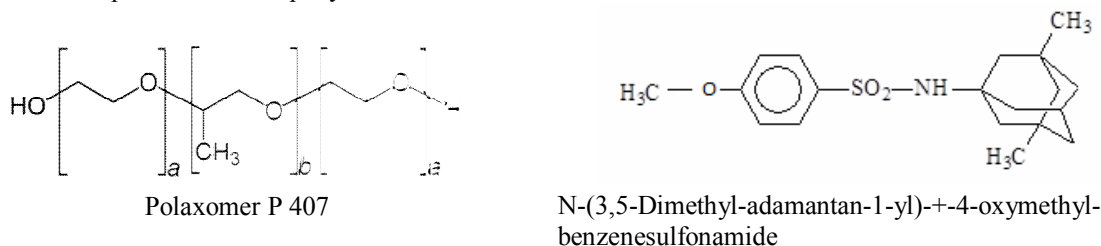


Рисунок. Объекты исследования.

Рациональное применение лекарственных препаратов предполагает проведение экспериментов по определению фармацевтически значимых свойств соединений – кандидатов в лекарственные препараты. К таким свойствам относятся растворимость и распределение в биологических жидкостях, которые определяют транспортные свойства соединений на пути к месту их действия. Причем, для сокращения расходов на проведение экспериментов *in vivo* на животных основные фармацевтически значимые свойства необходимо оценивать на начальных стадиях создания новых лекарственных препаратов. С этой целью методом изотермического насыщения в работе была определена растворимость соединения класса мемантина в системах фосфатный буфер/Polaxomer P 407 при различных концентрациях полимера в интервале температур 25–40<sup>0</sup>С. Рассчитаны термодинамические параметры процесса растворения.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛАЗНОЙ АКТИВНОСТИ МЕЗО-ТЕТРА-4-(1',4'-БЕНЗОХИНОН)-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНАТОВ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА

Симонова О.Р.<sup>1</sup>, Клинико В.А.<sup>2</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

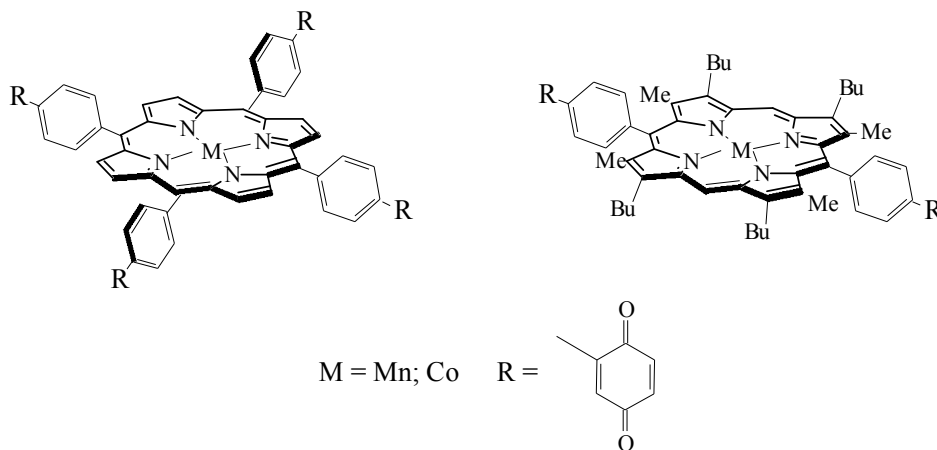
<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[ors@isc-ras.ru](mailto:ors@isc-ras.ru)

Изменения редокс-состояния биологически активных молекул, является следствием окислительного стресса или результатом активности самих клеток, вовлеченных в регуляцию клеточных процессов. Стабилизация нормального редокс-состояния имеет огромное значение для синтеза ДНК, экспрессии генов, ферментативной активности и т.д. Для детального понимания процессов активации свободнорадикального окисления и поиска способов их регулирования актуальным являются

исследования влияния модификации периферии макроциклического лиганда и окружения его координационного центра на реакционную способность порфиринов металлов в окислительно-восстановительных реакциях с участием органических субстратов, имеющих в своем составе активный кислород.

Поэтому в работе изучена реакция мезо-тетра-4-(1,4-бензохинон)-фенилзамещенных порфиринов кобальта и марганца с пероксидом водорода. Получены кинетические параметры процесса и дан их сравнительный анализ. Отмечено влияние природы катиона металла на каталазную активность исследуемых комплексов.



Квантово-химическим методом РМЗ оптимизированы изолированные молекулы реагентов, интермедиатов и продуктов реакции. Получены геометрические и энергетические характеристики моделируемого процесса. Отмечено изменение степени деформации макроцикла в ходе реакции. Определена энергетически выгодная структура интермедиата.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ проект № 18-03-00369-а.*

### **ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРИЗАЦИИ НА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> В РАСТВОРЕ**

Боровков Н.Ю., Колкер А.М.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
nyb@isc-ras.ru*

Имеется мнение, что фуллерены, являясь растворимой формой углерода и эффективным акцептором  $\pi$ -электронов, образуют устойчивые комплексы с  $\pi$ -донорами в растворе. С помощью традиционных физико-химических методов, преимущественно спектрофотометрии, выполнены многочисленные работы по донорно-акцепторным взаимодействиям фуллерена C<sub>60</sub>, в которых константы устойчивости и термодинамические характеристики комплексов рассчитаны на основании оптических эффектов в видимой области спектра. Позднее этот подход был поставлен под сомнение, однако экспериментальные альтернативы предложены не были.

Сомнительная ценность спектрофотометрического титрования фуллерена C<sub>60</sub>  $\pi$ -донорами связана с недооценкой коллоидной природы растворов, которые, строго говоря, являются не растворами, а наносuspensionями [1]. Специфика этих suspensionей состоит в наличии двух уровней, различающихся составом и структурой. Внутрикластерный уровень имеет клатратную структуру, где роль хозяина играют молекулы C<sub>60</sub> и низшие агрегаты (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub> (n = 2, 3, 4). В качестве гостевых компонентов выступают молекулы растворителя и  $\pi$ -донора, если таковые имеются. Особенностью нанокластеров является радиальная структурная негомогенность, выражающаяся в наличии компактного ядра и диффузной периферии. Межкластерный уровень устроен как обычная suspension с нанокластерами в качестве диспергированной фазы. Уровни разделены сольватной оболочкой, которая представляет собой серьёзный энергетический барьер, если растворитель имеет ароматическую природу. Чтобы вступить в донорно-акцепторное взаимодействие с C<sub>60</sub>,  $\pi$ -донор должен преодолеть эту оболочку, чему способствуют высокая поляризуемость, компактная геометрия и слабая гомоагрегация  $\pi$ -донора. Донорные молекулы, оставшиеся за пределами кластера, включаются в сольватную оболочку. Если они обладают дипольным моментом и, как следствие, склонны к ассоциации, размер и форма кластера меняются. Эти события проявляются в оптическом спектре раствора C<sub>60</sub> и ошибочно трактуются как следствие донорно-акцепторного взаимодействия. В реальности даже очень сильное взаимодействие (до



-200 кДж/моль) практически не проявляется в видимой области спектра, тогда как корректное использование ближней УФ области в соответствующих целях невозможно по причине bathochromного сдвига оптического погашения С60 при агрегации.

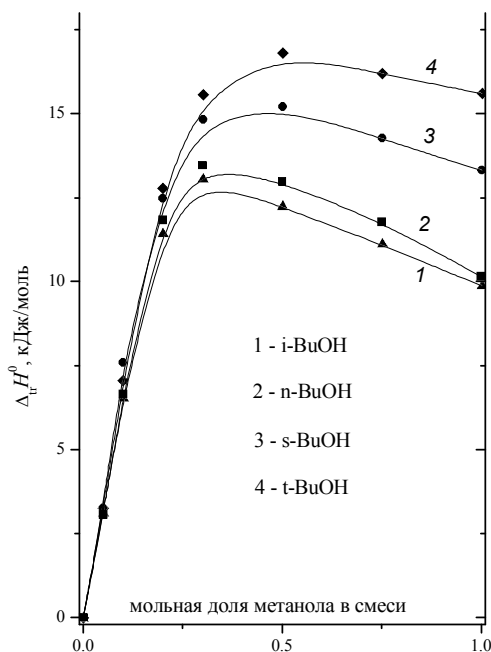
Эта картина следует из нашей работы «Thermochemical Insights into the Fullerene Aggregation and the Interaction Phthalocyanine–Fullerene in Efficient Solvents», сделанной с помощью оригинальной комбинации калориметрического титрования, фотокалориметрии и оптической спектроскопии. [2] В данной работе впервые представлена чёткая дифференциация внутри- и межкластерных взаимодействий С60.

1. T. Rudalevige, A.H. Francis, R. Zand. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 9797-9802. 2. N.S. Lebedeva, Y.A. Gubarev, A.M. Kolker, N.Y. Borovkov. *ChemPhysChem*, 2018, **19**, 284-290.

### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ИЗОМЕРИИ МОЛЕКУЛ ПРОПАНОЛА И БУТАНОЛА НА ЭНТАЛЬПИИ ИХ РАСТВОРЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Батов Д.В., Антонова О.А., Смирнова Н.Л., Кустов А.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[bat21dv@yandex.ru](mailto:bat21dv@yandex.ru)



Количество данных по свойствам изомеров существенно уступает их числу для веществ нормального строения. Это в полной мере относится к энтальпиям растворения и сольватации соединений. Такое положение ограничивает развитие, например, аддитивно-группового метода и других подходов для прогнозирования свойств изомеров. В настоящей работе измерены энтальпии растворения изомеров пропанола и бутанола в смесях воды с метанолом, этиленгликолем и глицерином во всем интервале составов. Рассчитаны энтальпии сольватации, переноса соединений.

На рисунке представлены энтальпии переноса изомеров бутанола из воды в смеси вода – метанол при стандартных условиях.

Используя формализм теории МакМиллана – Майера, определены энтальпийные коэффициенты парных и тройных взаимодействий растворенное вещество – соразтворитель в воде и растворенное вещество – вода в органическом растворителе.

Обсуждается влияние размера молекул и изомерии на указанные энтальпийные характеристики.

### ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОЭМУЛЬСИЙ ВОДА-ПАВ-КО-ПАВ-ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОД, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ОГНЕТУШАЩИХ СРЕДСТВ

Батов Д.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[bat21dv@yandex.ru](mailto:bat21dv@yandex.ru)

Перспективным путем создания эффективных средств тушения пожаров является разработка комбинированных огнетушащих средств, обеспечивающих сочетание нескольких механизмов прекращения горения. Например, в случае совместного использования воды и химически активных ингибиторов – это совмещение химического торможения реакции горения и охлаждения пламени. Но эффективные химически активные ингибиторы, которыми являются галогенуглеводороды, не смешиваются с водой в обычных условиях. Методом их соединения может стать получение соответствующих микроэмульсий.

В настоящей работе автором обобщены полученные ранее [1 – 4] результаты получения и исследования микроэмульсий вода - додецилсульфат натрия - 1-пентанол - триэтанолламин - 2-иодгептафторпропан и вода - додецилсульфат натрия - 1-пентанол - триэтанолламин – 1,2-дибромтетрафторэтан при стандартной температуре.

Полученные данные о электропроводности и теплоемкости использованы для анализа структурных изменений в микроэмульсиях при изменении их состава. Методом динамического рассеяния света определен размер микрокапель микроэмульсий и изучено их распределения по размерам. Полученные данные позволили также описать свойства микроэмульсий как огнетушащих средств (охлаждающую способность, возможные области применения, механизм действия). Также сообщаются результаты лабораторных испытаний огнетушащей эффективности микроэмульсий.

1. Д.В. Батов, В.Н. Карцев, С.Н. Штыков. *Ж. прикл. химии*, 2012, **85**, № 12, 1218 – 1223.
2. Д.В. Батов, Т.А. Мочалова, А.В. Петров. *Пожаровзрывобезопасность*, 2012, **21**, № 4, 55 – 57.
3. Д.В. Батов, В.Н. Карцев, С.Н. Штыков. *Ж. структ. химии*, 2015, № 2, 282 – 287.
4. Д.В. Батов, Т.А. Мочалова. *Пожаровзрывобезопасность*, 2016, **25**, № 7, 71 – 76.

## THE ENERGETICS OF SOLVATION AND ION-ION INTERACTIONS IN PROSPIDIUM CHLORIDE SOLUTIONS IN WATER, FORMAMIDE, AND ETHYLENE GLYCOL

Kustov A.V.<sup>1,2</sup>, Antonova O.A.<sup>1,2</sup>, Smirnova N.L.<sup>1,2</sup>, Kladiev A.A.<sup>3</sup>, Kladiev A.A.<sup>4</sup>,  
Kruchin S.O.<sup>1,2</sup>, Kudayarova T.V.<sup>2</sup>, Gruzdev M.S.<sup>1</sup>, Makarov V.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Russia*

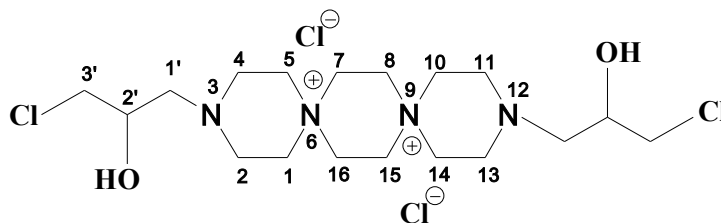
<sup>2</sup>*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

<sup>3</sup>*Biotechnological TNK company, Moscow, Russia*

<sup>4</sup>*Moscow State University, Moscow, Russia*

[kustov@isuct.ru](mailto:kustov@isuct.ru)

Prospidine or “Prospidium chloride” (3,12-bis(3-chloro-2-hydroxypropyl)-3,12-diaza-6,9-diazoniadispyro[5,2,5,2]hexadecane dichloride) is a water-soluble and low toxic cytostatic agent for treating both primary tumors and their metastases [1].



This brief report focuses on the study energetics of solvation and ion-ion interactions in drug solutions in solvents forming a three dimensional H-bond network such as water, ethylene glycol (EG) and formamide (FA) and compares the results obtained with those for well-known hydrophilic and hydrophobic species. The experimental heat capacities of solution and solute-solute pair interaction parameters for prospidium chloride and some electrolytes in water at 298 and 313 K are presented below.

Solute	$\Delta C_p^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$h_{22} / \text{kJ kg mol}^{-2}$	
	298.15 K	298.15 K	313.15 K
$\text{NH}_4\text{Br}$	-149(3)	-2.00(0.1)	-1.8(0.1)
$\text{Me}_4\text{NBr}$	-41(4)	-5.4(0.3)	-
$\text{Et}_4\text{NBr}$	131(3)	-5.2(0.2)	-5.5(0.2)
$\text{Bu}_4\text{NBr}$	751(5)	12.6(0.5)	8.8(0.3)
$\text{CaCl}_2$	-321(10)	-6.1(2.0)	-12.2 (1)
Prospidine	45(2)	-35.7(0.5)	-42.7(1.1)

Our results do indicate that despite the charge and existence of two hydroxyl groups in the prospidium cation, the drug behaviour in an aqueous solution is not similar to that for typically hydrophilic species such as  $\text{CaCl}_2$  or  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Hydrophobicity of the drug is rather small in comparison with typical hydrophobic solutes such as tetrabutylammonium bromide or tetramethylurea. However, positive heat capacity values indicate that solute hydration is accompanied by at least a small increase of shorter and linear H-bonds in the nearest vicinity of a cation. As the drug concentration approaches a therapeutic value, ion-ion pair interactions begin to influence the solute behaviour inducing a strong negative deviation from the limiting Debye's law. This deviation is mainly associated with favourable cation-anion interactions. The solute behaviour in water and water-like non-aqueous solvents will be compared in the report.

*This work was supported by RFBR, grant N 18-03-00016 a*

1. P. Grohn, E. Heinonen, P. Appelqvist, A. Hajba, E. Holopainen, M. Paavolainen, T. Palva. *Cancer Treat Rep.*, 1984, **68**, 915-917.

## ENTHALPIES AND HEAT CAPACITIES OF SOLUTION OF UREA AND TETRAMETHYLUREA IN WATER, FORMAMIDE AND ETHYLENE GLYCOL at 288-328 K

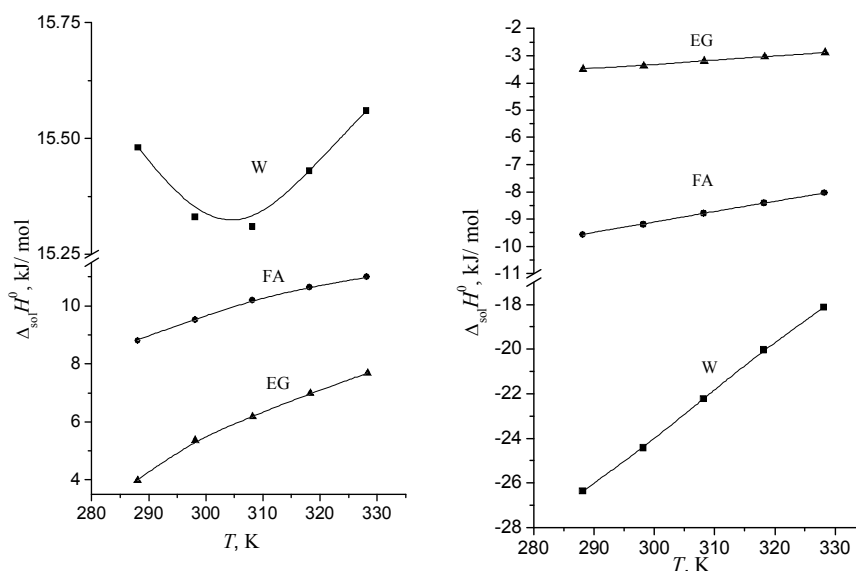
Kustov A.V.<sup>1,2</sup>, Antonova O.A.<sup>1,2</sup>, Smirnova N.L.<sup>1,2</sup>, Batov D.V.<sup>1,2</sup>, Makarov V.V.<sup>2</sup>,  
Kruchin S.O.<sup>1,2</sup>, Krestyaninov M.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Russia

<sup>2</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

[kustov@isuct.ru](mailto:kustov@isuct.ru)

Hydrophobic effects play the major role in various important chemical phenomena such as formation of gas clathrates, molecular recognition, formation of micelles and bilayer membranes *etc.* Accommodation of hydrophobic units of moderate size is accompanied by large and positive heat capacity changes due to increasing the relative amount of shorter and more linear H-bonds in hydration shells in comparison with the bulk solvent and decreasing a population of water molecules with longer and less linear H-bonds. It is believed that similar changes may take place in water-like non-aqueous solvents forming a three dimensional H-bond network such as formamide (FA) and ethylene glycol (EG). Here, we focus on the experimental measurements of enthalpies of solution of urea and tetramethylurea both in cold and hot water (W) [1], FA, and EG to compute heat capacities of solution and compare the thermodynamic behaviour of typically hydrophilic and hydrophobic species in highly associated media. These experimental results are given below. The heat capacity changes and their analysis will be given in the report.



This work was supported by RFBR (grant 18-03-00016 a)

1. A.V. Kustov, N.L. Smirnova. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 3055-3058.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ $\text{LiAsF}_6$ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ-АЦЕТОНИТРИЛ

Чекунова М.Д.<sup>1</sup>, Тюнина Е.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет», Иваново, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[marchekunova@mail.ru](mailto:marchekunova@mail.ru)

Важными критериями выбора электролита для электрохимических устройств, таких как конденсаторы, аккумуляторы, источники тока, являются область потенциалов, в которой электролит электрохимически инертен, и его электропроводность. Потенциалы разложения и удельную электропроводность исследуемых растворов гексафторарсената лития с молярной концентрацией 0.5 моль/кг по всему составу смешанного растворителя пропиленкарбонат (ПК) - ацетонитрил (АН) при температурах 283.15, 298.15 и 308.15 K определяли по методикам, описанным в [1]. В работе использовали соль  $\text{LiAsF}_6$ , синтезированную по методике, описанной в [2]. Очистку растворителей и приготовление исследуемых растворов осуществляли по методике, представленной в [3].

Показано, что значение анодного потенциала разложения исследуемых растворов практически не зависит от содержания в системе ацетонитрила и составляет ~2.1 В. Катодный предел разложения равен -3.4 В для 0.5 м раствора LiAsF<sub>6</sub> в ПК и -3.7 В для 0.5 м раствора LiAsF<sub>6</sub> в АН, что может быть связано с различной сольватацией электроактивных ионов лития, как одного из факторов, определяющих электрохимические процессы. По-видимому, число сольватации ионов лития больше в ацетонитриле, чем в пропиленкарбонате, что требует больших затрат энергии на стадию десольватации, которая предшествует электрохимической реакции восстановления ионов лития. В растворах, в которых содержание ацетонитрила меняется от 0.2 до 0.8 м.д., возможно, происходит пересольватация ионов лития, что сказывается на значениях потенциала восстановления. При повышении температуры наблюдается сужение электрохимического окна исследуемых растворов за счет уменьшения анодного потенциала разложения. Максимальной областью электрохимической стабильности обладают исследуемые растворы, в которых содержится 0.8 или 1.0 м.д. ацетонитрила.

Анализ кондуктометрических данных, рассчитанных на их основе констант ионной ассоциации и значений энергии активации процесса переноса заряда в исследуемых растворах позволяет сделать вывод об ион-миграционном механизме переноса заряда. Более высокой электропроводностью обладают растворы гексафторарсената лития в ацетонитриле по сравнению с растворами LiAsF<sub>6</sub> в смешанном растворителе ПК – АН, что обусловлено, прежде всего, меньшим вкладом вязкости растворителя:

$\eta_{АН} = 0.347 \cdot 10^{-3}$  Па·с в 7 раз меньше, чем  $\eta_{ПК} = 2.51 \cdot 10^{-3}$  Па·с [4].

1. Е.У. Тюнина, М.Д. Чекунова. *J. Mol.Liq.*, 2013, **187**, 332-336.
2. Е.Ю. Тюнина, М.Д. Чекунова. *Электрохимия*. 2015, **51**, 38-46.
3. Е.Ю. Тюнина, М.Д. Чекунова. *Ж. физ. химии*. 2017, **91**, 845-851.
4. Ю.А. Карапетян, В.Н. Эйчис. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. - М.: Химия, 1989. 256 с.

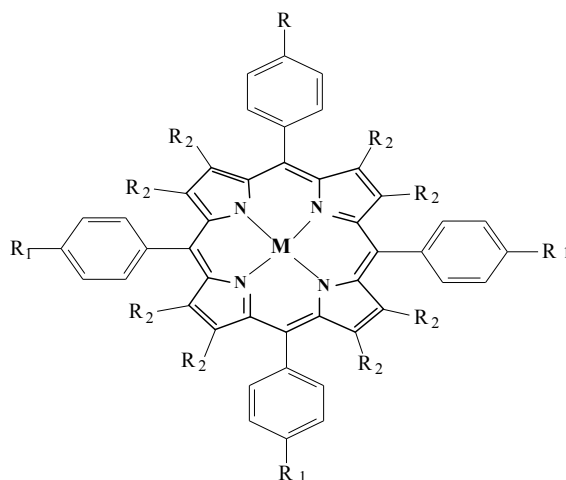
## БРОМИРОВАНИЕ $\beta$ -ПОЛОЖЕНИЙ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОВ СО(II)

Русанов А.И.<sup>1</sup>, Чижова Н.В.<sup>2</sup>, Мамардашвили Н.Ж.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
nvc@isc-ras.ru

Комплексы кобальта с природными и синтетическими порфиринами находят применение в катализе и биомедицине. С целью синтеза замещенных по пиррольным и фенильным кольцам кобальтпорфиринов в настоящей работе исследованы реакции бромирования 5,10,15,20-тетрафенилпорфината Со(II) (**1**), 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-три(фенил)порфирина Со(II) (**2**) и 5,10,15,20-тетра-(4-нитрофенил)порфината Со(II) (**3**) с помощью N-бромсукцинимид (NBS) в смеси хлороформ-диметилформамид (ДМФА).



R=R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H, M=Co(II) (**1**),

R=NO<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H, M=Co(II) (**2**),

R=R<sub>1</sub>=NO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>=H, M=Co(II) (**3**),

R=R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=Br, M=Co(II) (**4**),

R=NO<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=Br, M=Co(II) (**5**),

R=R<sub>1</sub>=NO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>=Br, M=Co(III) (**6**),

R=R<sub>1</sub>=NO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>=Br, M=Co(II) (**7**),

R=R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=Br, M=2H (**8**),

R=NO<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=Br, M=2H (**9**),

R=R<sub>1</sub>=NO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>=Br, M=2H (**10**).

Показано, что бромирование соединения **1** NBS (мольное соотношение 1:16) в смеси хлороформ ДМФА (10:1) при комнатной температуре в течение 30 мин приводит к образованию смеси  $\beta$ -октабромзамещенных порфиринов Со(II) и Со(III). После выделения соединений из реакционной смеси и хроматографии на оксиде алюминия получен 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфинат Со(II) (**4**). При введении электроакцепторных NO<sub>2</sub>-групп в фенильные кольца

кобальтпорфиринов (соединения **2-3**) время реакции увеличивается от 1 ч до 3 ч. Бромирование порфирината Со(II) **3** с помощью N-бромсукцинимид (молярное соотношение 1:20) в смеси хлороформ-ДМФА приводит к образованию 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(4-нитрофенил)порфирината Со(III) (**6**). При растворении соединения **6** в ДМФА образуется 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(4-нитрофенил)порфиринат Со(II) (**7**). Замещенные по пиррольным кольцам свободные основания (**8-10**) получены при обработке порфиринов кобальта **4-7** смесью хлорной и серной кислот (4:3).

Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00048\_a.

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА Sn(IV)ПОРФИРИНОВ

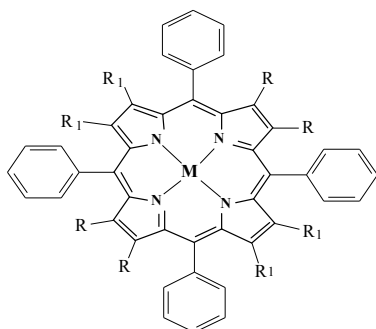
Чижова Н.В., Шинкаренко А.В., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

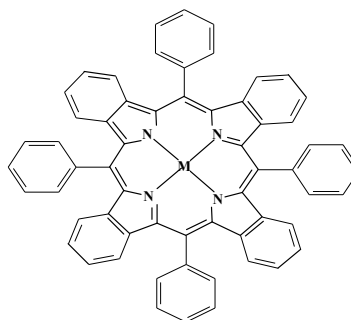
nvc@isc-ras.ru

Известно, что порфирины проявляют свои полезные свойства в составе комплексов с металлами. Sn(IV)порфирины успешно применяют в катализе, биомедицине и синтезе наноматериалов.

С целью синтеза *ms*- и  $\beta$ -замещенных порфиринов олова в настоящей работе исследованы реакции координации 5,10,15,20-тетрафенилпорфина (**1**), 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (**2**), 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (**3**), 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфирина (**4**) (а) и металло-обмена их кадмиевых комплексов (**5-8**) (б) с хлоридом олова(II) в диметилформамиде. (ДМФА).



R=R<sub>1</sub>=H, M=2H (**1**), M=Cd(II) (**5**),  
R=Br, R<sub>1</sub>=H, M=2H (**2**), M=Cd(II) (**6**),  
R=R<sub>1</sub>=Br, M=2H (**3**), M=Cd(II) (**7**),  
R=R<sub>1</sub>=H, M=Sn(IV)(OH)<sub>2</sub> (**9**),  
R=Br, R<sub>1</sub>=H, M=Sn(IV)(OH)<sub>2</sub> (**10**),  
R=R<sub>1</sub>=Br, M=Sn(IV)(OH)<sub>2</sub> (**11**),



M=2H (**4**),  
M=Cd(II) (**8**),  
M=Sn(IV)(OH)<sub>2</sub> (**12**).

Показано, что реакция координации тетрафенилпорфина с хлоридом олова (молярное соотношение 1:10) в кипящем ДМФА в течение 1 ч протекает ~ на 25%. В аналогичных условиях, при взаимодействии бромзамещенного порфирина **2** с SnCl<sub>2</sub> в ДМФА получен 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат Sn(IV) (**10**). С использованием реакции координации время образования 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфирина Sn(IV) сокращается до 2 мин. При взаимодействии тетрафенилпорфирина Cd(II) с SnCl<sub>2</sub> (молярное соотношение 1:3) в ДМФА уже при комнатной температуре в течение ~ 10 мин получен 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат Sn(IV) (**9**). При нагревании кадмийпорфиринов **6**, **8** с хлоридом олова в ДМФА до температуры кипения синтезированы порфириновы олова **10**, **12**. Независимо от типа реакций (а) и (б) октабромзамещенный порфиринат олова **11** образуется в кипящем ДМФА в течение 1 - 2 мин.

Полученные соединения охарактеризованы методами электронной абсорбционной, ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00048\_a

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИНК-ФТАЛОЦИАНИНОВ В РЕАКЦИИ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ

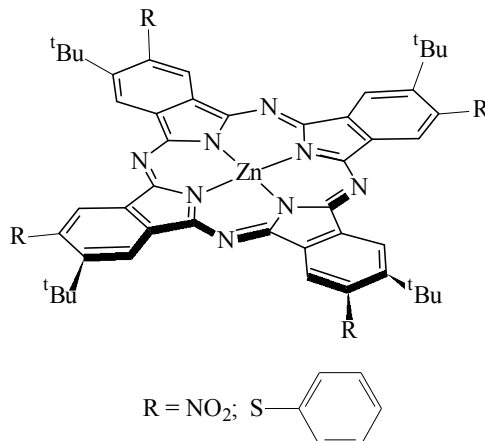
Зайцева С.В.<sup>1</sup>, Зданович С.А.<sup>1</sup>, Шумилова И.<sup>2</sup>, Майзлиш В.Е.<sup>2</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

[svz@isc-ras.ru](mailto: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 порфиринов металлов в процессах с различными субстратами, определение факторов, влияющих на координационную способность, и оценка устойчивости их молекулярных комплексов.



В работе исследована реакция цинк-фталоцианинов с азотсодержащими основаниями (имидазол и его производные (Im, 1-MeIm, 2-MeIm), пиримидин (Prm) и аденин (Ad)). Образование самоорганизующихся систем на основе фталоцианината цинка 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: Prm < 2-MeIm < Im < 1-MeIm < Ad.

Показано влияние периферического замещения фталоцианинового лиганда на субстратную специфичность исследуемых макроциклических комплексов цинка по отношению к азотсодержащим основаниям.

Работа выполнена в рамках темы научно-исследовательских работ ИХР РАН № 0092-2014-0002.

### ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОСТИ СРЕДЫ НА КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕЗО-ДИНИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 5,15-ДИФЕНИЛ-β-ОКТААЛКИЛПОРФИНА

Пуховская С.Г.<sup>1</sup>, Ерзунов Д.А.<sup>1</sup>, Иванова Ю.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский Государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

e-mail: [svetlana.puhovskaya@mail.ru](mailto:svetlana.puhovskaya@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Исследования уникальных свойств порфиринов могут послужить основой не только для решения фундаментальных проблем (механизмы превращения энергии в процессе фотосинтеза, получение синтетических переносчиков кислорода и др.), но и многих практически важных вопросов, например создание сенсорных и каталитически активных материалов нового поколения. Базой в этом случае являются знания основных фундаментальных свойств уже известных порфиринов. Это, прежде всего, количественные характеристики реакций, определяющие возможности их применения. С целью систематического изучения влияния кислотности среды на координационные свойства порфиринов в настоящей работе представлены результаты спектродетометрических исследований свойств нитропроизводных мезо-дифенил-β-октаалкилпорфина.

Для изучения кислотно-основных свойств порфиринов использован метод спектродетометрического титрования хлорной кислотой (для определения константы основности) и 1,8-дизабцикло[5,4,0]ундец-7-еном (ДБУ) (для определения константы кислотности). Приведены спектральные характеристики

ионизированных форм 5,15-динитро-10,20-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфина (I) и 5,15-динитро-10,20-бис(4-нитрофенил)-2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетраэтилпорфирина (II) и соответствующие суммарные константы кислотной ( $pK_a(I) = 6,00$  и  $pK_a(II) = 5,27$ ) и основной ( $pK_b(I) = 19,78$  и  $pK_b(II) = 19,83$ ) ионизации. Изучение реакций комплексообразования порфиринов с ацетатом цинка проводили спектрофотометрическим методом в чистом ацетонитриле и в смешанном растворителе АН + ДБУ. Проанализировано влияние степени деформации тетрапиррольного макрокольца, электронных эффектов заместителей и кислотности среды на координационные и кислотно-основные свойства порфиринов. Показано, что реакции образования металлопорфиринов с анионными формами порфиринов протекают со значительно более высокими скоростями, чем с молекулярными, при этом наблюдается снижение энергетических параметров реакции. Это очевидно обусловлено отсутствием энергетических затрат на деформацию и разрыв N–N связей реакционного центра, а также более сильной поляризацией молекулы, и как следствие, более высокой степенью сольватации анионных форм порфиринов в переходном состоянии. Таким образом, определение условий существования дианионных форм порфиринов дает теоретическое основание для разработки новых сенсорных систем распознавания и определения концентрации катионов металлов в жидких средах за счет резкого увеличения скорости образования металлопорфиринов в присутствии органического основания.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №16-13-10453)

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГОМО-И ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБИДОДИМЕРНЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРОКСИДАМИ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Зайцева С.В.<sup>1</sup>, Смирнова Е.А.<sup>2</sup>, Симонова О.Р.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

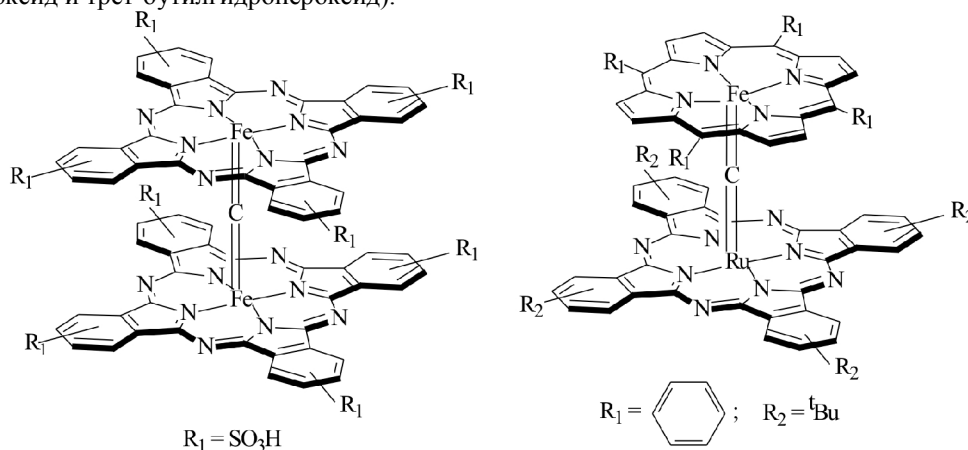
<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

svz@isc-ras.ru

Создание металлокомплексных катализаторов для диагностики и лечения заболеваний, связанных с нарушением функционирования ферментов является актуальной задачей в рамках современных исследований биомедицинской химии. Аналогами активных центров природных ферментов могут служить ковалентно связанные гомо- и гетеробиметаллические макроциклические комплексы биологически активных металлов. Одним из перспективных типов таких соединений являются  $\mu$ -карбидодимерные комплексы железа(IV) и рутения, способные быстро отдавать или присоединять электрон и обладающие высокой стабильностью в растворах.

В работе представлены исследования образования высокоактивных оксо-форм биядерных тетрапиррольных макроциклических комплексов железа(IV) и рутения в реакции с пероксидами (трет-бутилпероксид и трет-бутилгидропероксид).



Изучено влияние природы гомо- и гетерометаллических координационных центров и пероксида на механизм и скорость редокс превращений. В ходе реакции гомо- и гетеробиметаллических карбидодимерных комплексов с пероксидом ( $c = 2.5 \times 10^{-5} - 2.5 \times 10^{-2}$  моль/л) образуется  $\pi$ -катион-радикальная форма. Одноэлектронному окислению по макроциклу предшествует стадия координации пероксида на центральном катионе металла. Предложен механизм и дан сравнительный анализ кинетических характеристик исследуемого процесса. Идентификацию активных форм проводили с помощью видимой, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ проект № 18-03-00617-а.

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОМО- И ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБИДОДИМЕРНЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Зданович С.А.<sup>1</sup>, Тюрин Д.В.<sup>2</sup>, Кудрик Е.В.<sup>2</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>, Зайцева С.В.<sup>1</sup>

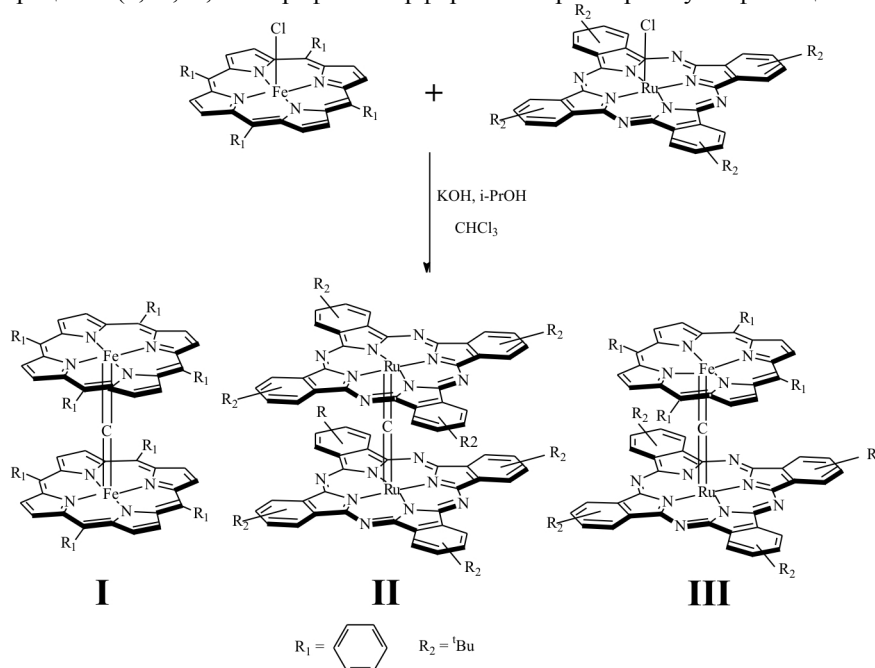
<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

saz@isc-ras.ru

Одной из важнейших проблем современной бионеорганической химии является создание функциональных моделей биокатализаторов для направленных каталитических превращений различных субстратов и снижения существующего значительного отставания основных характеристик синтетических аналогов от природных ферментов.

В рамках решения этой задачи в качестве функциональных аналогов активных центров пероксидаз и катализ синтезированы гомобиметаллический карбидодимерный 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат железа (**I**), гомобиметаллический карбидодимерный тетра-4-трет-бутилфталоцианинат рутения (**II**), гетеробиметаллический карбидодимерный комплекс железа и рутения (**III**), имеющий в своем составе два разных макроцикла (5,10,15,20-тетрафенилпорфирин и тетра-4-трет-бутилфталоцианин).



Тетрапиррольные карбидодимеры **I-III** синтезировали нагреванием в изопропиловом спирте равных количеств 5,10,15,20-тетрафенилпорфирината железа и тетра-4-трет-бутилфталоцианината рутения в присутствии хлороформа и щелочи в атмосфере аргона. После хроматографического разделения реакционной смеси индивидуальные соединения были охарактеризованы с использованием методов электронной и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ проект № 18-03-00617-а.

## ВЛИЯНИЕ ХОЛЕСТЕРИНА И ГЛИЦЕРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПУСТОТЫ В ЛИПИДНОМ БИСЛОЕ

Шелепова Е.А.<sup>1,2</sup>, Ким А.В.<sup>1,2</sup>, Волошин В.П.<sup>1</sup>, Медведев Н.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского

Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

ekaterinashelepova1@gmail.com

Для изучения распределения пустот в липидных мембранах рассчитываются профили доли пустого объема. Традиционно, профили рассчитываются от срединной плоскости мембраны. Однако поскольку поверхность мембраны имеет неровности, такие профили неточно описывают области голов липидов. Недавно был предложен подход расчета профилей относительно поверхности мембраны [1], который



дает детальное описание распределения атомов и пустот вблизи поверхности, но допускает неточности на расстояниях, соответствующих середине бислоя. Сравнение профилей обоих типов позволяет более надежно трактовать распределение пустот внутри мембраны.

В данной работе мы рассчитывали профили доли пустого объема для бислоя DOPC с добавлением холестерина и глицерризиновой кислоты (ГК). Известно, что добавление холестерина влияет на распределение пустот в бислое. Мы уточняем, что в середине бислоя, где встречаются хвосты липидов из разных слоев, возникает дополнительный свободный объем, тогда как область вблизи голов липидов оказывается более плотной. Добавление ГК не приводит к увеличению пустого объема ни в чистом бислое, ни в бислое, содержащем холестерин. Более того, для бислоя с холестерином доля пустого объема в середине бислоя в присутствии ГК даже уменьшается. Это может быть связано с тем, что в этом случае молекула ГК сама предпочитает находиться в центре бислоя. Тот факт, что ГК не приводит к появлению новых пустот в мембране указывает, что вызываемое ею повышение проницаемости мембран для лекарственных молекул не связано с формированием дополнительных пустот, как иногда считается. *Работа была поддержана грантами РФФИ №18-03-00045 и №18-33-00662*

1. Волошин В.П., Ким А.В., Шелепова Е.А., Медведев Н.Н. *Журнал Структурной Химии*, 2018, **59** (1), 94-103.

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗРЯДОВ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ С ЖИДКИМ КАТОДОМ ДЛЯ АНАЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Сироткин Н.А., Титов В.А.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[alexsad8@yandex.ru](mailto:alexsad8@yandex.ru)*

Интерес к газовым разрядам, контактирующим с жидкостями, обусловлен перспективными приложениями плазменно-растворных систем, среди которых эмиссионно-спектральный анализ наличия ионов металлов в воде и водных растворах [1]. В разрядах с жидким катодом бомбардировка поверхности раствора ионами, поступающими из плазмы, приводит к переносу в газовую фазу молекул растворителя и компонентов растворенных веществ. В спектрах излучения разряда регистрируются линии металлов, которые присутствуют в растворах в виде катионов. Метод обладает рядом преимуществ, среди которых можно выделить высокую чувствительность (до  $10^{-9}$  г/л), низкое энергопотребление, отсутствие необходимости в дорогостоящего оборудования. Вместе с тем в ряде работ отмечается зависимость интенсивности линий излучения атомов в плазме от величины рН раствора, а также обнаружено влияние различных добавок к растворам на регистрируемые интенсивности линий [2].

В данной работе исследовано влияния состава электролитного катода на интенсивности излучения линий атомов анализируемых металлов и проанализирована возможность определения концентрации ионов металлов в жидком катоде методом оптической актинометрии плазмы.

В работе спектры излучения разряда постоянного тока регистрировали спектрометром AvaSpec-3648. Детали эксперимента описаны в [3]. Растворы хлоридов никеля, меди, бария, в бидистиллированной воде использовали в качестве жидких катодов. В качестве добавочного электролита в раствор вводили хлорид натрия.

Установлено, что интенсивности излучения линий анализируемых металлов прямо пропорциональны концентрации соответствующих катионов в жидком катоде. Однако, интенсивности линий атомов металлов максимальны при концентрации добавочного электролита  $\sim 0,05$  моль/л. Таким образом, при анализе раствора методом эмиссионной спектроскопии плазмы присутствие какого-либо добавочного катиона может повлиять на достоверность получаемых значений концентраций анализируемых ионов.

Метод оптической актинометрии плазмы для анализа растворов позволяет не учитывать влияние добавочных электролитов. В данном случае компонентом актинометра выступают атомы металла, концентрация катионов которого в растворе известна. По известному количеству атомов анализируемого металла в плазме с использованием коэффициентов переноса определялись концентрации соответствующих катионов в растворе. Также установлено, что коэффициенты переноса металлов зависят от энергии гидратации соответствующих катионов в растворе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-33-60061 мол\_а\_дж)*

1. L. Bencs, N. Laczai, P. Mezei, T. Cserfalvi. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, **107**, 139-145
2. N.A. Sirotkin, V. A. Titov. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2017, **789**, 012054 (4 pp)
3. N.A. Sirotkin, V. A. Titov. *Plasma Chem. Plasma Process*, 2017, **37**, 1475-1490

**СИНТЕЗ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(3,5-ДИБРОМФЕНИЛ)ПОРФИНА И  
5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-МЕТОКСИ-3-БРОМФЕНИЛ)ПОРФИНА В АЦЕТОНИТРИЛЕ**

Иванова Ю.Б.<sup>1</sup>, Пуховская С.Г.<sup>2</sup>, Семейкин А.С.<sup>2</sup>, Мамардашвили Н.Ж.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия, e-mail: jiv@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

Исследования влияния электронных и стерических эффектов заместителей на свойства порфиринового макроцикла представляется важной задачей для создания физико-химических основ получения новых материалов [1,2]. Полизамещенные порфирины, деформированные большим числом периферических заместителей, содержащие в мезо-положениях макроцикла фенильные заместители с алкильными группами и галогенами являются наиболее исследуемыми производными порфина, что связано с доступностью этих соединений и успешным практическим применением соединений данного класса. Растворы порфиринов и их металлокомплексов в органических растворителях способны поглощать свет с максимально большими коэффициентами экстинкции (особенно на Соре), а также изменять ряд своих параметров (формировать заряд во внутрициклической полости макроцикла) при воздействии на них кислот и оснований в широком диапазоне рН, в частности образовывать молекулярные фрагменты с высоким химическим сродством к катионам металла и анионам галогенов.

В настоящей работе осуществлен синтез и проведены спектрофотометрические исследования основных свойств 5,10,15,20-тетракис(3,5-дибромфенил)порфина и 5,10,15,20-тетракис(4-метокси-3-бромфенил)порфина в ацетонитриле с целью исследования влияния эффектов деформации макроцикла и сольватационных взаимодействий на реакционную способность порфиринов с различной системой заместителей для выявления особенностей механизма реакций образования ассоциатов с анионами галогенов и факторов влияющих на них.

Полученные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ИК, <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии, проведена оптимизация геометрических параметров полизамещенных порфиринов с использованием квантово-химического метода РМЗ (программа HyperChem, версия 7.02), определены константы основной диссоциации и концентрационные интервалы существования полученных ионных и молекулярных форм. В докладе изложены результаты исследования взаимосвязи геометрического строения порфиринов с их основными и спектральными свойствами. Показана перспективность использования протонированных дикатионных форм замещенных порфиринов для разработки эффективных жидкофазных сенсорных материалов на анионы галогенов.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00048\_a*

1. Цивадзе А.Ю. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. Москва.ЛКИ.2008.544с.
2. Sessler J.L., Davis J.M., Kral V., Kimbrough T., Lynch V. // Org. Biol. Chem. 2003,1,4113-4123.

**ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ  
ВОДА–АЦЕТОН–АЦЕТОНИТРИЛ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДЫ**

Боброва Н.А., Гринева О.В.

*Химический факультет Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова, Россия, ovg@phys.chem.msu.ru*

Хорошо известно, что для водных растворов органических соединений характерны особенности (экстремумы, примерное постоянство значения при заметном изменении концентрации) на концентрационных и температурных зависимостях многих физико-химических свойств в области небольшого содержания органических компонентов. Основой одного из подходов, позволяющих объяснить эти особенности, является предположение о клатратоподобном строении водных растворов в этой области концентраций. Разные авторы по-разному формулируют критерии сходства структуры растворов и кристаллических клатратных гидратов. В [1] в качестве такого критерия было предложено рассматривать определенный супрамолекулярный мотив – трехмерный каркас водородных связей.

Работ, посвященных изучению вискозиметрических характеристик тернарных водных растворов, в которых концентрации каждого из двух органических соединений не превышают 10 мол. %, немного. Важной чертой работ, выполненных в нашей группе, является исследование растворов при фиксированном значении концентрации одного из органических компонентов [2–5]. При этом, в частности, впервые было обнаружено, что вязкость (и кинематическая, и динамическая) тройных водных

растворов сохраняет примерно постоянное значение в некоторой области изменения концентрации одного из органических компонентов при фиксированной концентрации другого. Цель настоящей работы заключается в определении концентрационных и температурных зависимостей вискозиметрических свойств (кинематической вязкости, мольной кинематической вязкости, энергии Гиббса активации вязкого течения, энтропии активации вязкого течения) для растворов, содержащих молекулы иного химического и геометрического строения (ацетонитрил) по сравнению с исследованными ранее системами. Обнаружено, что кинематическая вязкость растворов в системе вода – ацетон – ацетонитрил имеет примерно постоянное значение при концентрации ацетона 4 мол. %.

1. О.В. Гринева. *Журн. структ. химии*, 2007, **48**, 802-807.
2. Г.М. Дакар. *Журн. физ. химии*, 2001, **75**, 656-660.
3. Г.М. Дакар, О.В. Гринева. *Журн. физ. химии*, 2002, **76**, 862-867.
4. Г.М. Дакар, О.В. Гринева. *Журн. физ. химии*, 2002, **76**, 1945-1948.
5. О.В. Гринева, А.И. Абрамович. *Журн. физ. химии*, 2004, **78**, 1181-1184.

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИОНИНА С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Тюнина В.В.<sup>1</sup>, Дунаев А.М.<sup>1</sup>, Тарасова Г.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

tyunina.vv@gmail.com

Незаменимая аминокислота метионин (Met) и витамин PP – никотиновая кислота (NA) проявляют высокую биологическую активность, широко применяются в фармакологии и медицине. Нормализация метаболических процессов, профилактика гиповитаминоза – основное положительное действие, которое оказывает никотиновая кислота на организм человека. Но для предупреждения побочных эффектов (в частности – повреждений печени), возникающих на фоне приема данного препарата, рекомендовано повысить в рационе концентрацию продуктов, содержащих метионин. С целью теоретической оценки стехиометрии и энергии взаимодействия между молекулами NA и Met проведены квантово-химические расчеты в пакете программ Gaussian\_03. В качестве метода выбрана теория функционала плотности – B3LYP в комбинации с корреляционно-согласованным базисом cc-pVTZ. Установлено существование комплексов NA-Met в соотношении 1:1 в вакууме и растворителе (вода). Учет влияния растворителя осуществлялся на основе модели РСМ. Поскольку Met в газовой фазе находится в молекулярной форме, а в воде – это цвиттер-ион, модель конформера аминокислоты зависела от среды, в которой она находится.

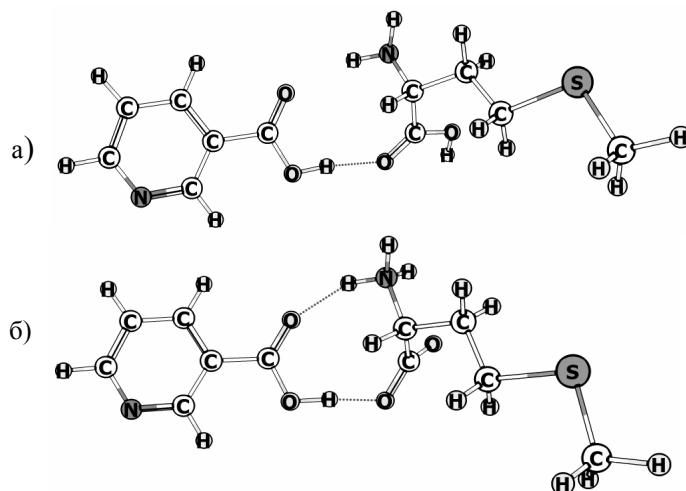


Рис. Комплексы NA-Met в вакууме (а) и в растворителе (б)

В результате исследования установлено, что комплекс (б) является более устойчивым, чем комплекс (а): разность между энергиями стабилизации составляет 28 кДж/моль, при этом между молекулами образуются две водородные связи, упрочняющие комплекс. Полученные теоретические данные находят экспериментальное подтверждение: УФ-спектры водных растворов NA с Met также показывают комплексообразование между NA и Met в соотношении 1:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №18-43-370018\_p\_a).

**ВЛИЯНИЕ СТАНДАРТНЫХ ПРИМЕСЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ДИСТИЛЛИРОВАННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ НА ПРОТЕКАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОТОНИРОВАННЫХ ДИАЛЛИЛАММОНИЕВЫХ МОНОМЕРОВ**

Симонова Ю.А., Бортникова О.Ю., Тимофеева Л.М.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

[simonova@ips.ac.ru](mailto:simonova@ips.ac.ru)

Протонированные полимеры диаллиламмониевого ряда (ПДАА) обладают широким спектром антимикробной активности, включая активность против микобактерий туберкулеза *M. tuberculosis* [1]. Решающим условием получения полимеров ПДАА является создание в полимеризационной среде подавляющего количества мономера в протонированной форме, в результате чего конкурентоспособность побочной реакции передачи цепи на мономер уменьшается, а радикал передачи трансформируется в радикал роста [2,3]. Для сохранения протонного равновесия в процессе полимеризации одним из наиболее важных факторов является отсутствие солевых примесей в водном растворе. Как показывает анализ литературных данных, степень очистки дважды дистиллированной воды ( $ddH_2O$ ) можно полагать достаточной для корректного исследования реакций ионизированных форм. [4]. Целью представленной работы было исследование методом  $^1H$  ЯМР кинетических и энергетических параметров радикальной полимеризации в  $ddH_2O$  протонированных диаллиламмониевых мономеров. В результате сопоставления с полученными ранее данными оценено влияние стандартных примесей электролитов в стандартном дистиллированном водном растворе ( $dH_2O$ ) на протекание химических радикальных процессов с участием протонированных форм. Показано, что при полимеризации в  $ddH_2O$  константа передачи цепи на мономер ( $30^\circ C$ ,  $3.8 \times 10^{-3}$ ) в три с лишним раза ниже, чем при полимеризации в  $dH_2O$  ( $30^\circ C$ ,  $12.2 \times 10^{-3}$ ), а ММ полимеров в  $\sim 2.4$  раза превышают значения ММ образцов, синтезированных в  $dH_2O$  в аналогичных условиях. Причиной существенного различия в величинах констант передачи на мономер и, соответственно, ММ полимеров при полимеризации в  $dH_2O$  и в  $ddH_2O$ , является наличие в первой примесей электролитов  $10^{-2}$  -  $10^{-4}$  моль/л, сопоставимых с концентрацией активных ионов водорода в полимеризационных растворах ( $pH$  2.5). Можно полагать, что в таких условиях меняются потенциалы электростатических взаимодействий в среде, в частности между ионами  $H^+$  и атомами протонируемого азота. Это приводит к частичному нарушению протонного равновесия в системе. Следствием частичного нарушения протонного равновесия в  $dH_2O$  является появления не полностью протонированных молекул мономера. В результате увеличивается вероятность побочной реакции передачи цепи на мономер.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект №16-03-00392-А.

1. L. Timofeeva, N. Kleshcheva, M. Shleeva, M. Filatova, Yu. Simonova, Yu. Ermakov, A. Kaprelyants. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2015, **99**, 2557-2571.
2. L. Timofeeva, Y. Vasilieva, N. Kleshcheva, G. Gromova, D. Topchiev. *Int. J. Quantum. Chem.*, 2002, **88**, 531-541.
3. L. Timofeeva, N. Kleshcheva, Y. Vasilieva, G. Gromova, G. Timofeeva, M. Filatova. *Polym Sci Ser A* 2005, **47**, 273-282.
4. Yu.A. Ermakov. *Colloid J.* 2000. **V.62. № 4**, 437-449

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ОБЪЕМА ПРИ СМЕШЕНИИ РАСТВОРОВ  $RbI$  – ВОДА И  $RbI$  – N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН**

Новиков А.Н.<sup>1</sup>, Рассохина Л.Ю.<sup>1</sup>, Василёв В.А.<sup>2</sup>, Рахманова П.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Новомосковский институт РХТУ имени Д.И. Менделеева, Новомосковск Россия

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
[anngic@yandex.ru](mailto:anngic@yandex.ru)

Изучение аддитивности свойств многокомпонентных растворов электролитов дает полезную информацию о ионно-молекулярных взаимодействиях в таких системах. В работе [1] на основании экспериментального исследования теплоемкости и объемных свойств растворов  $KI$ – $MP$ – $H_2O$  установлено, что особенности структуры смешанного растворителя  $MP$ –вода находят отражение и в свойствах трехкомпонентных систем. Представляет интерес исследование влияния параметров иона на установленные закономерности, поэтому в данной работе экспериментально определены теплоемкость ( $C_p$ ) и объемные свойства ( $V$ ) растворов трехкомпонентных систем иодид рубидия –  $MP$  – вода при 298,15 К.

Для исследования теплоемкости и плотности растворов были использованы прецизионные калориметрическая и денсиметрическая установки. Погрешность измерения теплоемкости составляла не более  $\pm 1 \cdot 10^{-3}$  Дж(г·К)<sup>-1</sup>, плотности – не более  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$  г·см<sup>-3</sup>.

Для объяснения характера изменения теплоемкости ( $C_p$ ) и объема трехкомпонентных растворов RbI–МП–H<sub>2</sub>O при смешении изомоляльных бинарных растворов по уравнениям вида (1) были рассчитаны коэффициенты аддитивности  $\delta_c$  и  $\delta_v$ .

$$\delta_Y = \frac{Y_{\text{экср.}} - Y_{\text{адд}}}{Y_{\text{адд}}} 100\%, \quad (1)$$

где  $Y_{\text{экср.}}$  – экспериментальные значения  $C_p$  или  $V$  трехкомпонентных растворов,  $Y_{\text{адд}}$  – аддитивные значения  $C_p$  или  $V$  растворов, которые рассчитываются по уравнению (2):

$$Y_{\text{адд}} = \frac{Y_1 g_1 + Y_2 g_2}{g_1 + g_2}, \quad (2)$$

где  $Y_1$ ,  $Y_2$  и  $g_1$ ,  $g_2$  – соответственно  $C_p$  или  $V$  и массы бинарных растворов.

Установлено, что зависимости величин  $\delta_c$  и  $\delta_v$  от состава смешанного растворителя МП–H<sub>2</sub>O имеют экстремумы, расположенные в области составов ~0,3 мольной доли МП. Такой характер кривых  $\delta = f(X_{\text{МП}})$  указывает на то, что имеющее место в бинарной системе МП–H<sub>2</sub>O специфическое взаимодействие компонентов, приводящее к образованию наиболее устойчивого из возможных ассоциатов состава МП·2H<sub>2</sub>O [2], является определяющим и при формировании трехкомпонентных растворов RbI–МП–H<sub>2</sub>O.

Исследованиями системы МП–H<sub>2</sub>O [2] установлено, что образование ассоциатов МП·2H<sub>2</sub>O в растворах приводит к увеличению теплоемкости, уменьшению объема системы и появлению экстремумов на концентрационных зависимостях избыточных термодинамических функций. Полученные данные доказывают, что присутствие электролита не меняет знак отклонений  $C_p$  и  $V$  от аддитивности, но приводит к уменьшению величины этих отклонений, причем наиболее резкое в смесях с содержанием  $X_{\text{МП}} = 0,3-0,5$ .

1. А.Н. Новиков *Журнал физ. химии*, 2014, **88**, 1457–1461.

2. В.А. Василёв, А.Н. Новиков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 1989. **32**, 53-56.

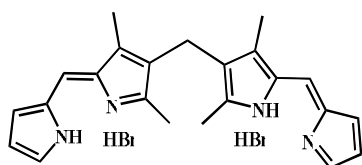
### ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ БИЯДЕРНЫХ ТРЕХСПИРАЛЬНЫХ ГЕЛИКАТОВ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНОВ) С ИОНАМИ $\text{In}^{3+}$

Гусева Г.Б.<sup>1</sup>, Цивилева Е.Н.<sup>2</sup>, Антипа Е.В.<sup>1</sup>

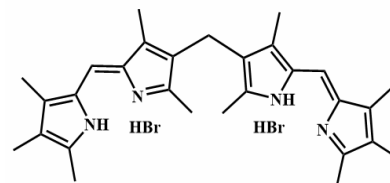
<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново  
[gbg@isc-ras.ru](mailto:gbg@isc-ras.ru)

Бис(дипиррометены) –тетраденатные лиганды (N<sub>4</sub>), которые эффективно взаимодействуют с двух- или трехзарядными ионами ряда p-, d- и f-элементов, образуя устойчивые нейтральные моно-, би- и полиядерные координационные соединения. Наличие в молекулах комплексов четырех и более дипиррометеновых хромофоров придает соединениям интенсивные ( $\epsilon \sim 10^5$  л/моль·см) хромофорные, а в ряде случаев люминесцентные свойства. Ковалентные координационные взаимодействия катионов с лигандами обеспечивают комплексам высокую устойчивость как в растворах, так и в твердой фазе. К сожалению, до настоящего времени, в отличие от хелатов d-металлов, данные по константам устойчивости биядерных трехспиральных дипиррометенатов в научной литературе отсутствуют.



H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>



H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>

В этой связи с привлечением метода спектрофотометрического титрования нами изучены реакции комплексообразования (среда – ДМФА, 298.15 К) между ацетатом индия(III) и тремя симметрично

алкилированными тетраденатными лигандами 3,3'-бис(дипиррометенов) (L). Процессы комплексообразования сопровождались преобразованием характеристической полосы поглощения лиганда в полосу координационного соединения с батохромным сдвигом максимума (~57–89 нм) и существенным гиперхромным эффектом за счет аукохромного воздействия катиона  $\text{In}^{3+}$  на сопряженные  $\pi$ -системы бис(дипиррометеновых) хромофоров. Показано, что лиганды  $\text{H}_2\text{L}$  структурно предорганизованы к образованию устойчивых биядерных трехспиральных комплексов состава  $[\text{In}_2\text{L}_3]$ . Процесс координации лигандов ионами индия включает промежуточную стадию образования гетеролептических, которые спектрально регистрируются в растворах в условиях мольного избытка лиганда и недостатке соли. Увеличение концентрации соли смещает систему равновесий в сторону гомолигандного продукта состава  $[\text{In}_2\text{L}_3]$ . Установлено, что увеличение степени метилирования лиганда с 4 до 10 заместителей в последовательности лигандов  $\text{H}_2\text{L}^1$ ,  $\text{H}_2\text{L}^2$ ,  $\text{H}_2\text{L}^3$  приводит к росту термодинамических констант процесса комплексообразования на ~4 порядка. С учетом индивидуальности спектральных характеристик, высокой чувствительности обнаружения ионов  $\text{In}^{3+}$  в составе комплексов  $[\text{In}_2\text{L}_3]$  (до ~  $10^{-7}$  моль/л), их сравнительно высокой устойчивости обоснованы перспективы применения  $\text{H}_2\text{L}$  в качестве аналитических реагентов на микроколичества трехзарядных ионов индия в органических средах.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОДИДА КАДМИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ ПРИ 298,15 К

Новиков А.Н.<sup>1</sup>, Доронин Я.И.<sup>1</sup>, Василёв В.А.<sup>2</sup>, Соловьёв С.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новомосковский институт РХТУ имени Д.И.Менделеева, Новомосковск Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Москва, Россия  
[anngic@yandex.ru](mailto:anngic@yandex.ru)

В работе экспериментально с высокой точностью исследованы теплоемкости и плотности растворов иодида кадмия в апротонном диполярном растворителе ацетонитриле (АН) при 298,15 К. Для измерения теплоемкости растворов ( $C_p$ ) использовали калориметрическую установку LKB 8700, термометрическая чувствительность которой составляла  $5 \cdot 10^{-5}$  К. Погрешность измерения  $C_p$  составляла не более  $\pm 2 \cdot 10^{-3}$  Дж(г·К)<sup>-1</sup>. Для исследования плотности ( $\rho$ ) растворов была использована прецизионная пикнометрическая установка, погрешность измерения плотности растворов составляла  $\pm 1 \cdot 10^{-5}$  г·см<sup>-3</sup>. АН квалификации «х.ч.», подвергали осушке молекулярными ситами марки 4А и перегоняли при атмосферном давлении.  $\text{CdI}_2$  квалификации „ч.д.а.“ дважды перекристаллизовывали из бидистиллята и сушили 12 часов под вакуумом при 333 К. Содержание воды в используемых реактивах, определенное титрованием по методу Фишера, не превышало 0,02 масс. %. Содержание основного вещества в АН по данным хроматографического анализа, в  $\text{CdI}_2$  по данным аргентометрического титрования составляло не менее 99,9 масс. %.

На основании экспериментальных данных о  $C_p$  и  $\rho$  были вычислены кажущиеся мольные теплоемкости  $\Phi_C$  и объемы  $\Phi_V$  иодида кадмия в АН при 298,15 К. Как и в других изученных нами неводных растворителях зависимость  $\Phi_V = f(m^{1/2})$  характеризуется незначительным положительным тангенсом угла наклона. Вместе с тем в отличие от растворов  $\text{CdI}_2$  в ДМСО и ДМФА, зависимость  $\Phi_C = f(m^{1/2})$  имеет отрицательный наклон. Такой характер изменения величин  $\Phi_C$  установлен нами в системах  $\text{CdI}_2$ –N-метилпирролидон (МП),  $\text{CdI}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  и является, по нашему мнению, следствием процесса автокомплексообразования. Склонность иодида кадмия к образованию автокомплексов, происходящему даже в разбавленных растворах и понижающему концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\Gamma^-$ , отмечается в литературе. Протеканию процесса также способствует слабая сольватация анионов в апротонных растворителях.

Для нахождения стандартных парциальных мольных величин  $\overline{C}_{p_2}^0 = \Phi_C^0$  и  $\overline{V}_2^0 = \Phi_V^0$ , соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, концентрационные зависимости  $\Phi_C$  и  $\Phi_V$  аппроксимированы полиномиальными уравнениями с учетом статистического веса точек, зависящего от погрешности  $\Delta\Phi$ .

Разделение величин  $\overline{C}_{p_2}^0$  и  $\overline{V}_2^0$  на ионные составляющие проводили на основании широко используемых для неводных растворов методов (ТАТЬ-ТФТЬ). При этом опирались на условие аддитивности парциальных мольных величин и литературные данные о  $\overline{C}_{p_i}^0$ ,  $\overline{V}_i^0$  иодид-иона в АН. В результате расчета получены значения  $\overline{C}_{p_i}^0 = 207 \pm 15$  Дж(моль·К)<sup>-1</sup> и  $\overline{V}_i^0 = 19,4 \pm 0,3$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

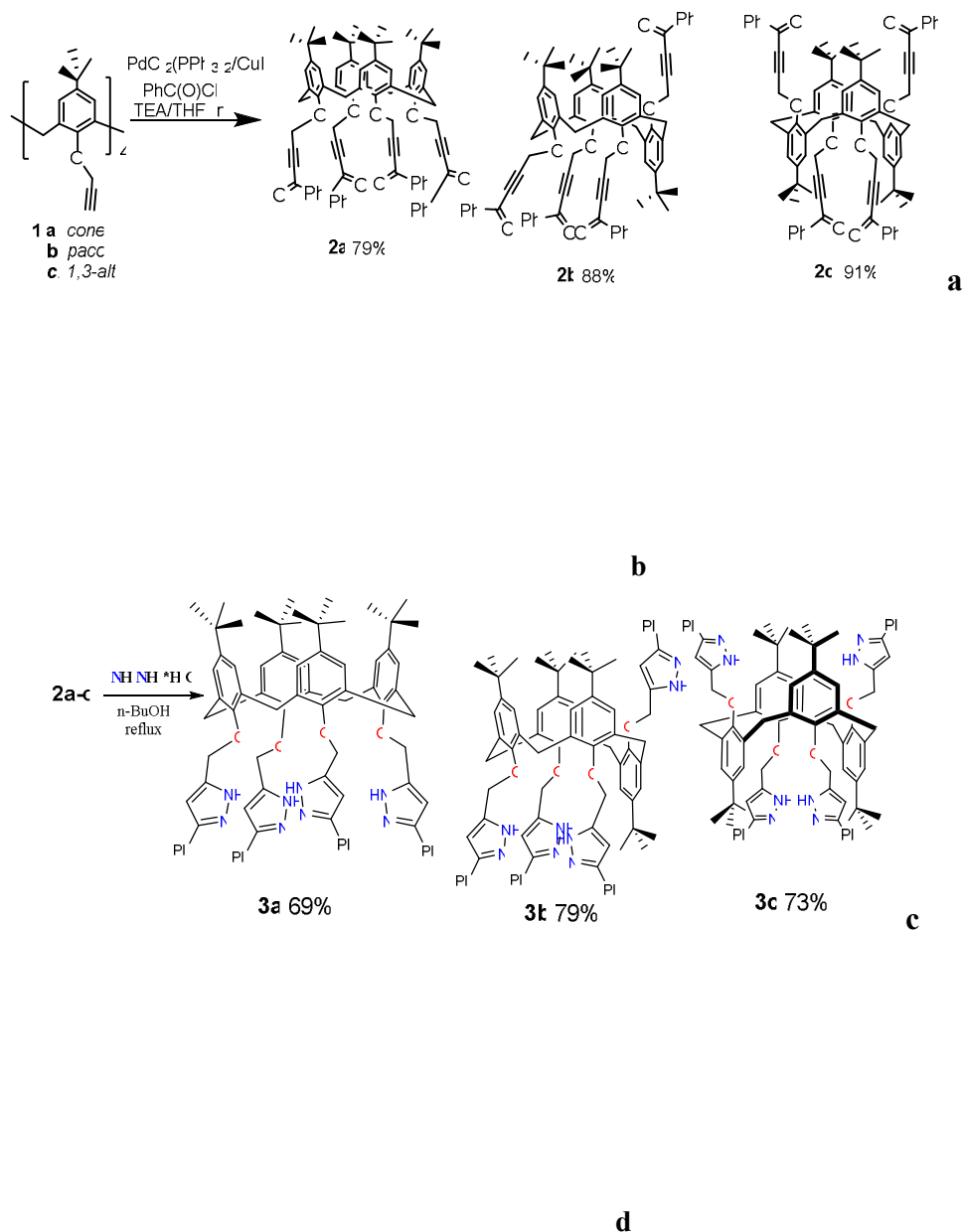
СТЕРЕОИЗОМЕРЫ КАЛИКС[4]АРЕНОВ С ПИРАЗОЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ:  
СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

Соловьева С.Е.<sup>1,2</sup>, Галиева Ф.Б.<sup>2</sup>, Муравьев А.А.<sup>1</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия  
evgersol@yandex.ru

В данной работе предложен и реализован подход к синтезу пиразолильных производных каликс[4]аренов **3** в стереоизомерных формах конус, частичный конус и 1.3-альтернат реакциями нуклеофильного присоединения гидразина к представителям нового класса соединений в химии каликсаренов – каликс-инонов **2**.



**Рисунок.** а) схема синтеза каликс-инонов **2a-c** реакциями **1a-c** с хлорангидридом бензойной кислоты; б) Молекулярная геометрия соединения **2c** по данным PCA; в) схема синтеза тетрапиразолильных производных **3a-c**; д) молекулярная геометрия комплекса нитрата серебра и соединения **3c**.

Для оценки комплексообразующей способности гетероциклических производных каликсаренов была оценена экстракционная способность **3a-c** по отношению к катионам лантанидов, серебра и ряда d-

металлов методом пикратной экстракции. Проведено спектрофотометрическое изучение взаимодействия каликсаренов **3** с ионами металлов, методом УФ-титрования определена стехиометрия связывания ионов металлов тетрапиразолами **3**. Получен и охарактеризован методом монокристаллической дифрактометрии дискретный комплекс серебра и тетрапиразола **3с**. В отличие от симметричной кристаллической структуры кетоацетиленов **2с**, для комплекса **3с**\*Ag наблюдается отсутствие симметрии, что может представлять интерес для изучения хиральных свойств кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-03-00389)

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРОВ НА ОСНОВЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Соловьёва С.Е.<sup>1,2</sup>, Овсянников А.С.<sup>2</sup>, Князева М.В.<sup>2</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия  
evgersol@yandex.ru

Хорошо известно, что (тия)каликс[4]арены являются эффективными полидентатными лигандами с возможностью предорганизации молекулярной структуры, способные связывать различные d/f катионы металлов с образованием кластероподобных координационных соединений в кристаллической фазе, благодаря близкорасположенным друг относительно друга донорным O/S атомам в случае пространственной конфигурации конус. Особый интерес привлекают полиядерные комплексы, а также супрамолекулярные «клетки», обладающие функциональными свойствами (молекулярные магниты, фотокаталитическая активность и пр.). Кроме этого, путём рационального дизайна полиядерных комплексов на основе (тия)каликс[4]аренов можно контролировать процесс молекулярной самосборки супрамолекулярных структур в результате комбинации с различными органическими солигандами.

В данной работе представлен синтез и кристаллические структуры новых функциональных металлокластеров, полученных в результате взаимодействия (тия)каликс[4]аренов в стереоизомерной форме конус с катионами переходных металлов, а также различными донорными солигандами.

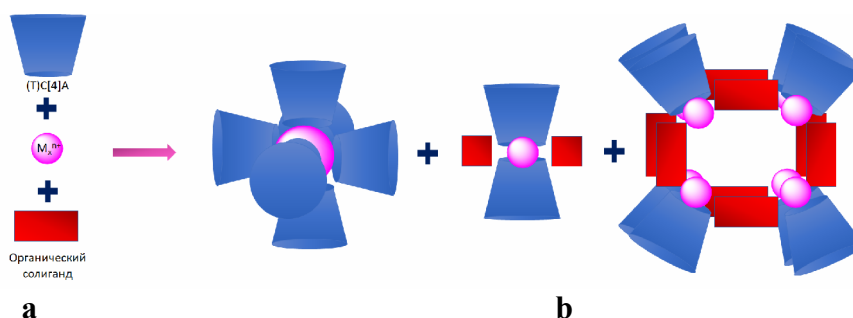
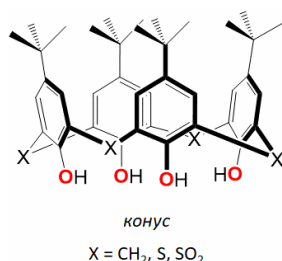


Рисунок. а) Молекулярная структура (тия)каликс[4]арена в стереоизомерной форме конус;

б) Схематичное представление образования супрамолекулярных металлокластерных соединений в результате взаимодействия (тия)каликс[4]аренов с катионами переходных металлов и органических солигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-73-20117)



## ВОССТАНОВЛЕНИЕ РЕШЕНИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ КРЕМНЕЗОЛЕЙ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ

Крюкова А.Е.<sup>1,2</sup>, Конарев П.В.<sup>1,2</sup>, Волков В.В.<sup>1</sup>, Асадчиков В.Е.<sup>1</sup>, Козлова А.С.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Федеральный научный исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»  
Российской академии наук, Москва, Россия  
<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия  
alenska3112007@yandex.ru

Одним из универсальных методов для структурных исследований монодисперсных растворов белков и полидисперсных систем (смесей белков, наноэмульсий, наночастиц), а также произвольных конденсированных систем (наноконструктов, гелей, аэрозолей, полимеров, сплавов, мезопористых материалов и т.п.) является метод малоуглового рассеяния (МУР).

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]. В программе реализован алгоритм, использующий нелинейные методы минимизации с ограничениями на параметры. 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-Йевики.

В работе проводили исследование устойчивости алгоритма программы MIXTURE на примере экспериментальной кривой МУР от раствора кремнезоля [3, 4]. Предварительно с помощью программы GNOM [5] было выявлено наличие двух типов полидисперсных компонентов. Далее в рамках двухкомпонентной модели сферических частиц исследовалась возможность восстановления решений программой MIXTURE при поочередном варьировании одного из структурных параметров в некотором диапазоне (радиусов обеих сфер, их полидисперсностей и объемных долей). Аналогично проводились исследования при одновременном варьировании двух параметров.

Полученные результаты сравнивались с данными, полученными ранее при исследовании теоретических модельных систем из двух сферических полидисперсных частиц с узкими распределениями по размерам [6]. В случае кривой МУР от кремнезоля найденные распределения сферических частиц по размерам мало перекрываются между собой, шум экспериментальной кривой отвечает распределению Пуассона и имеет относительный уровень 15%, поэтому границы устойчивого приближения оказываются достаточно широкими. Проведенные ранее исследования устойчивости решений для теоретических наборов данных подтверждают справедливость их использования для реальных экспериментальных систем.

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.
4. A. M. Tikhonov et al. *JETP Letters*, 2016, **104**, №12, 880.
5. Svergun D.I. *J. Appl. Cryst.*, 1992, **25**, 495.
6. А.Е.Крюкова, П.В.Конарев, В.В.Волков. *Кристаллография*, 2018, **63**, №1, 32-37.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПЕПТИДОВ С ФРАГМЕНТОМ МИЦЕЛЛЫ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Курбатова М.С.<sup>1</sup>, Баранников В.П.<sup>1</sup>, Гиричева Н.И.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Институт химии растворов им Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, Иваново, Россия  
msk@isc-ras.ru

В настоящее время интенсивно изучаются взаимодействия амфифильных веществ с ионными мицеллами. Однако остается дискуссионным вопрос о механизме взаимодействия полярных молекул с мицеллами, а также возможности и глубине проникновения реагентов в каналы (поры) мицеллярного агрегата. В данной работе рассмотрен фрагмент анионной мицеллы додецилсульфата натрия, моделируемой димером SDS. Такой фрагмент поверхностно-активного вещества воспроизводит характерные особенности мицеллы: наличие заряженной поверхности и конусообразного канала между длинными гидрофобными частями молекулы SDS. Квантово-химическим методом изучены возможные структуры супрамолекулярных комплексов фрагмента мицеллы SDS с  $\alpha$ -аланил- $\alpha$ -аланином ( $\alpha$ -Ala- $\alpha$ -Ala) и  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланином ( $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala). Оба дипептида рассмотрены в цвиттер-ионной форме, наиболее устойчивой в водных растворах. Квантово-химическое моделирование рассматриваемых

объектов выполнено методом функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала Гримма DFT/B97D/6-311++G(2d,2p) с дисперсионной поправкой. Для учета сольватационных эффектов использована модель предельной поляризации Томаси – PCM (Tomasi's Polarized Continuum Model). Для подтверждения того, что все оптимизированные комплексы являются минимумами на поверхности потенциальной энергии, был проведен анализ нормальных колебаний; мнимых частот не обнаружено.

На основании выполненных расчетов получены молекулярные структуры двух типов. В первом типе комплексов дипептид расположен в двойном электрическом слое мицеллы так, что  $\text{NH}_3^+$  группа ориентирована к отрицательно заряженным  $\text{SO}_4^{2-}$  группам SDS. Второй тип комплексов характеризуется расположением дипептида в канале мицеллы, при этом  $\text{NH}_3^+$  группа направлена к отрицательно заряженным  $\text{SO}_4^{2-}$  группам на поверхности мицеллы. Для всех структур рассмотрены особенности их пространственного строения и выполнено сравнение энергий межмолекулярных взаимодействий. Установлено, что комплексы, с участием цвиттер-иона  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala линейного вида характеризуются большими по модулю энергиями межмолекулярных взаимодействий по сравнению с комплексами  $\alpha$ -Ala- $\alpha$ -Ala, имеющего разветвленную структуру. Особенностью комплексов с расположением дипептида в канале мицеллы является образование более коротких Н-связей типа N-H...O(S). В структурах с расположением пептида в двойном электрическом слое мицеллы образование Н-связей находится под влиянием конкурирующих электростатических взаимодействий между группами  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{Na}^+$ .

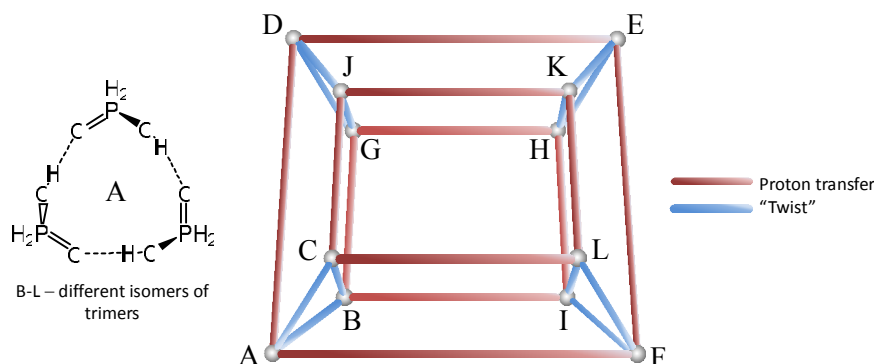
*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01032-а*

### SELF-ASSEMBLY OF PHOSPHINIC AND PHOSPHORIC ACIDS. CONFORMATIONAL MOBILITY AND PROTON TRANSFER

Mulloyarova V.V., Giba I.S., Tolstoy P.T.

*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia  
mylllerka20071993@gmail.com*

Phosphinic and phosphoric acids can form in aprotic solutions H-bonded cyclic associates: dimers and trimers [1]. In this work by using H/D isotope effects on  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts we experimentally prove the existence of fast degenerated triple proton transfer in cyclic trimers of  $\text{Me}_2\text{POOH}$ ,  $\text{PhHPOOH}$  and  $(\text{PhO})_2\text{POOH}$  dissolved in  $\text{CDF}_3/\text{CDCIF}_2$ . Computationally (B3LYP/6-311++G(d,p)) we study the dynamics of proton transfer in dimers and trimers of  $\text{H}_2\text{POOH}$ ,  $\text{Me}_2\text{POOH}$ ,  $\text{PhHPOOH}$ ,  $(\text{MeO})_2\text{POOH}$  and  $(\text{PhO})_2\text{POOH}$ . In all cases the H-bonds are rather strong ( $\sim 11$  kcal/mol for dimers and  $\sim 13$  kcal/mol for trimers) and the “rings” of hydrogen bonds are nonplanar. This non-planarity leads to the co-existence of 12 isomers (A-L, see Figure), which differ by the orientation of POOH groups with respect to the ring of H-bonds. The transition from one isomer to another occurs via the wave-like motion within the ring of H-bonds either with or without the triple proton transfer (red “PT” and blue “twist” lines in the Figure, respectively). The energy barrier of the “twist” motion is  $\sim 2$  kcal/mol and that of the “PT” motion is  $\sim 6$  kcal/mol.



The  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts correlate well with the energy and the geometry of H-bonds. The  $^{31}\text{P}$  NMR chemical shifts exhibit high sensitivity to the molecular conformation. For example, for 12 isomers of  $\text{H}_2\text{POOH}$  and  $\text{Me}_2\text{POOH}$  trimers the calculated  $^{31}\text{P}$  chemical shifts cover the range of about 1.5 ppm. For the acids with internal degrees of freedom of substituents,  $(\text{MeO})_2\text{POOH}$  and  $(\text{PhO})_2\text{POOH}$ , this range further increases to ca. 5 ppm.

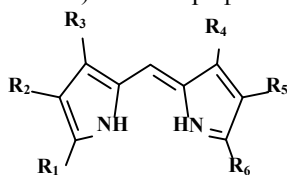
1. V.V. Mulloyarova, I.S. Giba, M.A. Kostin, G.S. Denisov, I.G. Shenderovich, P.M. Tolstoy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 4901-4910.

## КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОМЕТЕНОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ИОНОВ $Zn^{2+}$ и $Cd^{2+}$ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Нуранеева Е.Н., Гусева Г.Б., Антина Е.В.

Институт химии растворов им Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
vkh-90@bk.ru

Разработка новых флуоресцентных сенсоров с высокой чувствительностью и селективностью обнаружения биологически активных и токсичных металлов является актуальным и активно развивающимся направлением, имеющим практическую значимость для аналитико-экологического мониторинга. Важной задачей является анализ влияния структурных факторов и свойств среды на хемосенсорную активность и отклик сенсора в присутствии аналита. В связи с этим, мы начали систематическое изучение процессов координации галогензамещенных дипиррометенов ионами  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  в органических средах с применением методов спектрофотометрического и флуоресцентного титрования. С целью изучения сенсорных свойств галогензамещенных дипиррометенов по отношению к ионам  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  выбраны 4-моноид-, 4,4'- и 5,5'-дибромзамещенные дипиррометены ( $HL^1$ ,  $HL^2$ ,  $HL^3$  соответственно). Спектрофотометрические исследования показали, что процессы координации



$HL^1$ :  $R_1=R_3=R_4=R_6=CH_3$ ;  $R_2=C_2H_5$ ;  $R_5=I$   
 $HL^2$ :  $R_2=R_5=CH_3$ ;  $R_3=R_4=C_3H_{11}$ ;  $R_2=R_5=Br$   
 $HL^3$ :  $R_1=R_3=R_4=R_6=CH_3$ ;  $R_2=R_5=Br$

галогензамещенных дипиррометеновых лигандов  $HL^{1-3}$  с ацетатами  $Zn^{(II)}$  и  $Cd^{(II)}$  в среде ДМФА сопровождаются характерными преобразованием ЭСП полосы лиганда в полосу комплекса с большим (до 58 нм) сдвигом интенсивной полосы в батохромную область за счет ауксохромного воздействия иона металла на хромофорные  $\pi$ -системы дипиррольных фрагментов лиганда. Установлено, что процесс координации лигандов ионами цинка и кадмия включает последовательные стадии образования гетеролигандных  $[MLAcO]$  и гомолигандных

$[ML_2]$  комплексов. Анализ данных по термодинамическим константам реакций образования галогензамещенных дипиррометенатов цинка(II) и кадмия(II)  $[ML_2]$  позволяет заключить, что термодинамическая устойчивость комплексов возрастает до 1.5 раз при замене иодзамещенного хелатного лиганда на дибромзамещенные аналоги. Исследования процессов комплексообразования галогензамещенных дипиррометенов ионам  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  с применением метода флуоресцентного титрования показали, что при мольных соотношениях реагентов  $c_{M^{2+}}/c_{HL}=0\div 2$  интенсивность флуоресценции линейно увеличивается до максимального значения. В бинарных смесях в условиях тридцатикратного избытка неполярного со-растворителя по отношению к полярному наблюдается наиболее существенное увеличение интенсивности флуоресценции: до ~30 раз в системах  $HL^{1-3}\cdot NBr-Zn(AcO)_2-PrOH-1/C_6H_{12}$ . Добавление ионов  $Cd^{2+}$  за счет образования слабо флуоресцирующего комплекса  $[CdL_2]$  вызывает намного меньшее разгорание флуоресценции (до ~3 раз), чем в присутствии катионов  $Zn^{2+}$ . Полученные результаты свидетельствуют о высокой селективности и чувствительности флуоресцентных хемосенсоров на основе галогензамещенных дипиррометенов по отношению к ионам  $Zn^{2+}$ . При этом предел обнаружения катионов  $Zn^{2+}$ , оцененный из линейной зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации комплекса  $[ZnL_2]$ , в органических средах достигает  $\sim 10^{-9}$  моль/л.

## ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $InP@ZnS$ И ТЕТРАПИРИДИЛПОРФИРИНА

Мартьянова Е.Г., Спирин М.Г., Товстун С.А., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
erm.phch@gmail.com

Гибридные наносистемы «квантовая точка – органический краситель» представляют собой уникальные объекты, особенно интересные с точки зрения биологии и применения в медицине. Квантовая точка, имеющая большое сечение поглощения, выполняет роль антенны в такой диаде, а структура и свойства красителя определяют свойства гибридной системы и поле её применения: расширение возможностей фотодинамической терапии, создание люминесцентных хемосенсоров или увеличение эффективности солнечных ячеек. Присоединение органической молекулы к поверхности квантовой точки изменяет оптические характеристики обоих компонентов: меняются спектры поглощения и люминесценции, квантовый выход люминесценции и времена жизни. Такие изменения дают богатую информацию для изучения структуры и свойств гибридной системы, а также позволяют управлять её характеристиками.

В данной работе исследовано формирование гибридных наноструктур, состоящих из коллоидных квантовых точек InP@ZnS (КТ) и адсорбированных на них молекул мезо-тетра(3-пиридил)порфирина (ТРyP). Показано, что при добавлении ТРyP к раствору КТ InP@ZnS в хлороформе интенсивность люминесценции квантовой точки значительно падает, в то время как интенсивность люминесценции красителя растёт во времени. Спектры поглощения и люминесценции ТРyP претерпевают bathochromic сдвиг, увеличивается время жизни люминесценции красителя. Эти данные свидетельствуют не только о присоединении молекулы красителя к поверхности квантовой точки, но и о наличии безизлучательного резонансного переноса энергии, подтверждаемого наличием в спектре возбуждения люминесценции красителя характерной полосы поглощения квантовых точек. Измерение кинетики затухания люминесценции гибридных структур и теоретическая оценка на основе формулы Фёрстера свидетельствуют о том, что константа переноса возбуждения с КТ на ТРyP намного больше обратного времени жизни люминесценции КТ.

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

1. С.Б. Бричкин, М.Г. Спирин, Е.Г. Мартянова, С.А. Товстун, А.В. Козлов, В.Ф. Разумов. *Химия высоких энергий*, 2018, **52**, №3, 1-3.
2. S.A. Tovstun, E.G. Martyanova, S.B. Brichkin, M.G. Spirin, V. Yu. Gak, A.V. Kozlov, V.F. Razumov. *Journal of Luminescence*, 2018, **200**, 151–157.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ L-ГИСТИДИНА С УРАЦИЛОМ И НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ**

Курицына А.А.<sup>1</sup>, Тюнина Е.Ю.<sup>2</sup>, Баделин В.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
kaa\_isc@mail.ru*

Взаимодействия между лекарственными средствами, в которые входят азотсодержащие гетероциклические соединения, и макромолекулярными белками имеют важное значение в многокомпонентных физиологических средах, таких как кровь, клеточные мембраны, внутри и межклеточные флюиды и т.д. Изучение механизмов и движущих сил образования комплексов между ними, молекулярных процессов транспортировки лекарств, доставки их к клеткам-мишеням относится к приоритетным задачам химии, биологии и фармакологии. Необходимым этапом является исследование свойств модельных соединений биомолекул в водных растворах прежде, чем приступать к исследованию более сложных систем.

В данной работе методами калориметрии растворения и УФ- спектроскопии исследовано взаимодействие L-гистидина (His) с лигандами: никотиновой кислотой (NA) и урацилом (Ura) в водном буферном растворе (*pH* 7.35) при 298.15 К. В качестве буферного раствора использовалась смесь однозамещенного и двухзамещенного фосфата натрия, состав которой приближает среду к условиям реальных биологических систем. Методом калориметрии впервые определены энтальпии растворения гетероциклической аминокислоты L-гистидина в водных буферных растворах NA и Ura при 298.15 К., рассчитаны термодинамические функции ( $K_c$ ,  $\Delta G_c$ ,  $\Delta H_c$ ,  $\Delta S_c$ ) и стехиометрия (1:2) их связывания. Проведено сравнение полученных результатов с данными для процессов комплексообразования ароматических аминокислот (Phe, Trp) с NA и Ura [1]. Показано, что наличие имидазольной группы в молекуле His способствует образованию комплекса с кислотным лигандом – никотиновой кислотой и делает этот процесс более энтальпийно благоприятным по сравнению с Phe и Trp.

Методом УФ- спектроскопии получены электронные спектры поглощения His в присутствии NA и Ura с использованием спектрофотометра Specord M-40 (Германия) с кварцевыми кюветами с длиной оптического пути 0.1 см. Взаимодействие реагентов изучали на максимуме длины поглощения лигандов при постоянной концентрации His ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) и варьируемой концентрации лиганда ( $2,5 \cdot 10^{-4}$ – $2,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Определены константы связывания и стехиометрический состав образующихся комплексов. Константы устойчивости комплексов рассчитаны на основе кривых насыщения с использованием компьютерной программы FTMT для трех моделей со стехиометрическим составом комплексной частицы 1:1, 1:2 и 1:3. Показано, что наилучшее согласование экспериментальных и рассчитанных значений наблюдается для стехиометрии 1:2.

Установлено, что образование молекулярных комплексов между цвиттерионом His и лигандами, находящимися в анионной (NA) и молекулярной (Ura) формах, может осуществляться за счет водородных связей, Ван-дер-Ваальсовых сил, стэкинг-эффекта, электростатического взаимодействия.

1. E.Yu. Tyunina, V.G. Badelin, I.N. Mezhevoi et al. *J. Mol. Liq.*, 2015, **211**, 494-497.

## ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЦЕТАТОВ И СУЛЬФАТОВ ОДНО- И ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ

Низомов З.Н., Асозода М.Ш.  
ДФ НИТУ «МИСУС», г. Душанбе, Таджикистан  
nizomov@mail.ru

Нами изучено зависимости скорости распространения ультразвуковых волн (УЗ) и плотности в водных растворах ацетатов и сульфатов одно- и двухзарядных катионов от концентрации и температуры. Для объяснения концентрационных и температурных зависимостей сжимаемости растворов электролитов используется теория Дебая, согласно которому при растворении соли в воде сильное электрическое поле ионов создает электрострикционное давление  $P_3$ , значительно превышающее внешнее давление, действующее в растворе.

Исследование показало, что зависимость  $\Delta\beta/\beta_0$  от концентрации соли состоит из двух или более прямых. Для каждой соли при определенной концентрации ( $C_n$ ) осуществляется переход от одной прямой к другой. Каждой из этих прямых соответствует определенное значение адиабатической сжимаемости воды ( $\beta_0, \beta'_0$ ).

Воспользовавшись нашими данными о плотности и адиабатической сжимаемости, мы рассчитали числа гидратации. При расчете числа гидратации учитывалось изменение адиабатической сжимаемости воды. Полученные результаты показывают, что число гидратации с увеличением концентрации соли уменьшается ступенчато, т.е. в определенных интервалах концентрации соли остается постоянным.

Из наклона зависимости  $\Delta\beta/\beta_0$  от концентрации вычислили  $r_{01}$  и  $r_{02}$ , а по графику зависимости  $\varepsilon$  от  $r$  по теории Лейдлера определили  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . По найденным значениям  $r_0$  и  $\varepsilon$  вычислили электрострикционное давление  $P_3$ , создаваемое катионами на расстоянии  $r'_0$ . В табл. 1 приведено значения радиуса иона  $r_{кр}$ , эффективного радиуса гидратированного катиона ( $r_{01}, r_{02}$ ), диэлектрическая проницаемость растворителя на расстоянии  $r_{01}, r_{02}$  от центра катиона  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . Для сравнения приведены значения стоксовских радиусов этих катионов  $r_{St}$ .

Таблица. Значения  $r_{01}$  и  $r_{02}$  (нм),  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ ,  $r_{St}$  и  $r_{кр}$  в водных растворах ацетатов одно- и двухзарядных катионов при 293 К.

	$r_{01}$	$r_{02}$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$r_{St}$	$r_{кр}$	$n_1$	$n_2$	$n_1$	$n_2$
CH <sub>3</sub> COOLi	0.28	0.24	32	15	0.236	0.068	7.4	4.6		6
CH <sub>3</sub> COONa	0.28	0.26	32	22	0.183	0.097	7.2	5.7	8,2	6
CH <sub>3</sub> COOK	0.30	0.25	37	17	0.121	0.133	8.5	4.5	10	6
Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.34	0.32	18.5	12	0.345	0.074	13.3	11.1	14,7	12,5
Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.35	0.32	20	12	0.307	0.104	14.3	10.8		12
Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.34	0.29	18.5	7	0.406	0.135	12.6	7.5	15	11
Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.33	0.29	15	7	0.340	0.069	12.1	8.2		9,5
Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.40	0.32	35	12	0.340	0.082	21.6	11.0	23	13
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.28	0.25	6	2.5	0.262	0.117	6.9	4.8	8,5	6,2
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.41	0.36	39	22.5	0.324	0.07	23.5	15.8	27	17,7

Разность объемов гидратированного и не гидратированного ионов равна объему гидратной оболочки, и из нее можно рассчитать число связанных ионом молекул воды, то есть число гидратации иона. Найденные таким образом значения гидратного числа ионов  $n_1$  и  $n_2$ , число гидратации  $n_1$  и  $n_2$  представлены в последних графах таблицы.

## ВЛИЯНИЕ МОЧЕВИНЫ И ТЕТРАМЕТИЛМОЧЕВИНЫ НА ОРИЕНТАЦИОННУЮ СТРУКТУРУ ВОДЫ

Крестьянинов М.А., Кустов А.В., Иванов Е.В.  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
mak1111@bk.ru

Мочевина (Мч) является, по всей видимости, наиболее гидрофильным неэлектролитом, не имеющим каких-либо гидрофобных фрагментов. Тетраметилфмочевина (ТММч), содержащая четыре метильные группы, демонстрирует в водном растворе типично гидрофобное поведение. Уже давно утвердилось мнение, что добавки Мч оказывают разрушающее влияние на структуру воды, прежде всего, за счет влияния NH<sub>2</sub>-фрагментов. Более поздние исследования показывают, что это не так – суммарное действие NH<sub>2</sub>- и CO-фрагментов приводит к весьма малому влиянию Мч на воду. Более того, анализ

ориентационной структуры воды показал [1], что гидратация Мч сопровождается увеличением вблизи  $\text{NH}_2$ -групп числа молекул, связанных короткими и линейными Н-связями, что является характерной чертой гидрофобной гидратации. В этом плане поведение полярной мочевины, уникально и требует дальнейшего изучения. Нами проведено молекулярно-динамическое моделирование воды и водных растворов Мч и ТММч при 288-308 К (DLPOLY, NPT-ансамбль, ПГУ, 1000 молекул, 2 нс, потенциалы SPC/E и TIP3P (вода), OPLS и KBFF (неэлектролиты)). Расчет распределения Н-связей по углам показал (см. рисунок, где даны результаты для Мч), что независимо от потенциала взаимодействия воды и неэлектролита, рост температуры вызывает уменьшение числа молекул, связанных короткими и линейными Н-связями (угол  $\text{НОН} \sim 8^\circ$ ) и увеличение числа вытянутых и нелинейных Н-связей (угол  $\text{НОН} \sim 51^\circ$ ). В докладе будет дан сравнительный анализ радиальной и ориентационной упорядоченности воды в растворах Мч и ТММч, рассчитаны и сопоставлены вклады в теплоемкости гидратации от взаимодействий неэлектролит-вода и вода-вода.

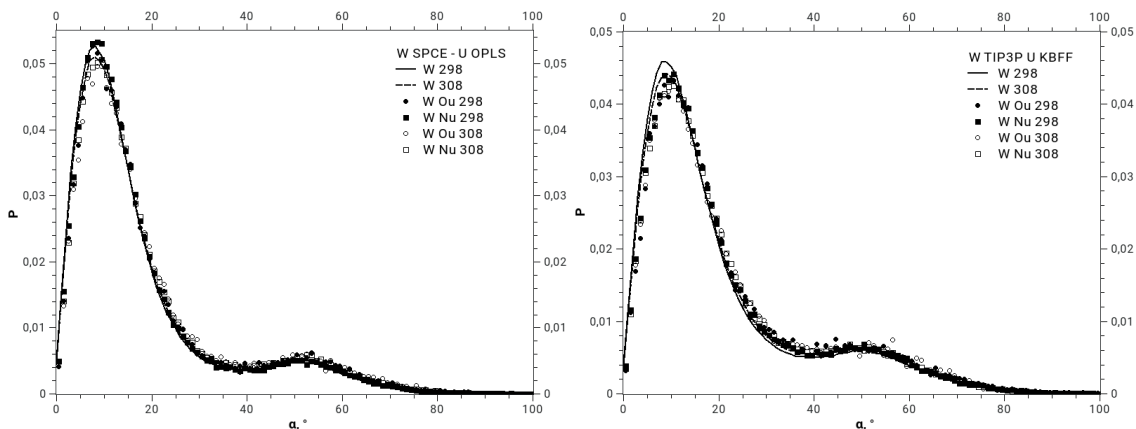


Рисунок. Распределение Н-связей по углам для воды и молекул воды в первой сольватной оболочке атомов азота и кислорода мочевины при 298 и 308 К.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-03-00016 а)

I. F. Vanzi, B. Madan, K. Sharp. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 10748-10753.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ФОТОНИКИ

Федоров П.П.<sup>1</sup>, Лугинина А.А.<sup>2</sup>, Кузнецов С.В.<sup>1</sup>, Воронов В.В.<sup>1</sup>, Япрынцева А.Д.<sup>3</sup>,  
Иванов В.К.<sup>3</sup>, Поминова Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

[ppfedorov@yandex.ru](mailto:ppfedorov@yandex.ru)

Нанокристаллы целлюлозы (НКЦ) являются одной из широко изучаемых биополимерных матриц. НКЦ представляют собой стержнеподобные наноразмерные частицы, к которым в последнее время проявляется повышенный интерес вследствие их высокой прочности, кристалличности, удельной поверхности, биоразлагаемости, биосовместимости и способности к образованию хиральной нематической жидкокристаллической фазы в водных дисперсиях и в пленках. Вследствие своих структурных особенностей и анизотропных свойств стержнеподобные НКЦ представляют значительный интерес в качестве «строительных блоков» для создания супрамолекулярных иерархических структур. Изучены механизмы, лежащие в основе формирования радужных, ярко окрашенных материалов из коллоидных жидкокристаллических суспензий НКЦ; последние достижения в структурном контроле над процессом иерархической сборки для проектирования сложных оптических материалов представлены в [1,2]. Вследствие своих уникальных свойств, НКЦ апробированы для разработки новых функциональных материалов в разнообразных областях науки и техники [3,4].

Настоящая работа посвящена получению и исследованию ап-конверсионных пленок для фотоники на основе НКЦ в качестве матрицы и порошков  $\text{SrF}_2$ :Ho в качестве ап-конверсионных частиц. Исследовано влияние свойств НКЦ на получение ап-конверсионных пленок. Методом регулируемого кислотного гидролиза серной кислотой с последующими многократными отмывками бидистиллированной водой, центрифугированием, диализом и УЗ-обработкой получена серия устойчивых дисперсий НКЦ из различного сырья – порошковой сульфатной беленой древесной целлюлозы (ПЦС-0,25) и

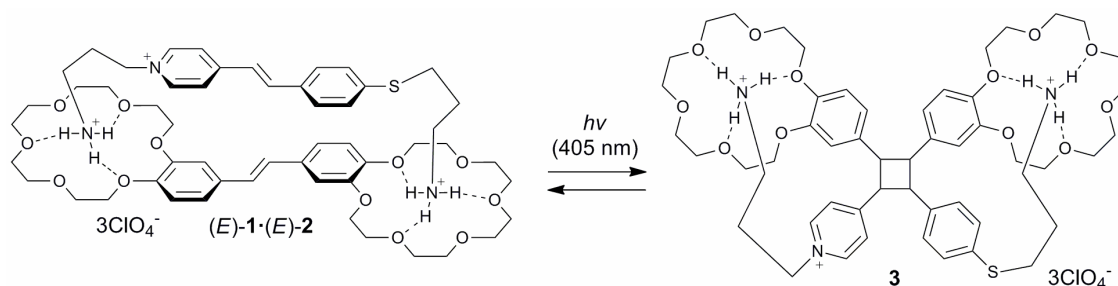
микроцеллюлозы Avicel PH-105. Методом ДРС определено распределение наночастиц в водных дисперсиях НКЦ по размерам. Из дисперсий НКЦ методом формования получены радужные пленки с образованием хиральной нематической структуры, определена степень полимеризации, индекс кристалличности НКЦ. Ап-конверсионные пленки получены смешением водных дисперсий НКЦ и порошков  $\text{SrF}_2$ :Но с последующим формованием пленок на подложке из полистирола и сушкой на воздухе при комнатной температуре. Образцы полученных пленок охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, ДСК, ТГА, РЭМ, ИКС. Химический состав порошка и пленки контролировали методом рентгеноспектрального микроанализа. Изучены спектрально-люминесцентные свойства нанокомпозитных пленок. Показана возможность применения полученных пленок НКЦ/ $\text{SrF}_2$ :Но в качестве материала для фотоники, в частности для визуализации ближнего ИК лазерного излучения.  
*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-29-11784-офи.*

1. B.D. Wilts, A.G. Dumanli, R. Middleton and etc. *APL Photonics*, 2017, **2**, 040801(13 pp).
2. B.L. Tardy, M. Ago, J. Guo and etc. *Small*, 2017, **13**, 1702084 (10 pp).
3. R.M. Parker, G. Guidetti, C.A. Williams and etc. *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1704477 (13 pp).
4. O.V. Surov, M.I. Voronova, A.G. Zaharov. *Russ. Chem. Rev.*, 2017, **86**, 907-933.

### ФОТОХИМИЯ ПСЕВДОЦИКЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА БИС(18-КРАУН-6)СТИЛЬБЕНА С БИСАММОНИЙНЫМ ПРОИЗВОДНЫМ ТИОСТИРИЛПИРИДИНА

Мартьянов Т.П.<sup>1,2</sup>, Ушаков Е.Н.<sup>1,2</sup>, Стрельников И.Г.<sup>1,2</sup>, Сазонов С.К.<sup>2</sup>, Ведерников А.И.<sup>2</sup>, Громов С.П.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
<sup>2</sup>Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия  
*martyanov.t@gmail.com*

Интерес к реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) вызван ее широким применением в органической химии [1]. Использование этой фотореакции в качестве ключевой стадии в синтезе сложных природных соединений и лекарственных препаратов позволяет значительно упростить синтез, исключив применение дорогостоящих и токсичных реагентов. К настоящему времени разработано множество супрамолекулярных методов управления эффективностью и селективностью ФЦП [2]. Однако основное внимание было уделено управлению реакциями *авто*-ФЦП, тогда как супрамолекулярные реакции *кросс*-ФЦП остаются малоизученными. В особенности это касается *кросс*-ФЦП между электронодонорным и электроноакцепторным олефинами, когда параллельно может идти реакция фотопереноса электрона. Ранее мы изучили фотохимию псевдоциклического комплекса между бисаммонийным производным дипиридилэтилена (акцептор) и бис(18-краун-6)стильбеном (*E*)-**1** (донор) [3]. Было установлено, что для этого комплекса характерна сверхбыстрая реакция фотопереноса электрона, которая полностью исключает протекание реакций *транс-цис*-фотоизомеризации и *кросс*-ФЦП.



Недавно мы синтезировали бисаммонийное производное тиостирилпиридина (*E*)-**2**, которое имеет более слабые электроноакцепторные свойства по сравнению со своим дипиридилэтиленовым аналогом, и изучили спектральные и фотохимические свойства комплекса (*E*)-**1**·(*E*)-**2**. Установлено протекание супрамолекулярной реакции *кросс*-ФЦП в растворе с образованием производного циклобутана **3**. Проведено квантово-химическое исследование структурных и спектральных свойств комплекса (*E*)-**1**·(*E*)-**2**.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 14-13-00076).*

1. N. Hoffmann. *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1052-1103.
2. E.N. Ushakov, S.P. Gromov. *Russ. Chem. Rev.*, 2015, **84** (8), 787-802.
3. E.N. Ushakov, V.A. Nadtochenko, S.P. Gromov, A.I. Vedernikov, N.A. Lobova, M.V. Alfimov, F.E. Gostev, A.N. Petrukhin, O.M. Sarkisov. *Chem. Phys.*, 2004, **298**, 251-261.

## СТАБИЛЬНОСТЬ ТВЕРДЫХ ФАЗ ОКСИДА И ОКСИХЛОРИДА ГАДОЛИНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Николаева Е.В.<sup>1,2,3</sup>, Сосновцева Т.В.<sup>2</sup>, Закирьянова И.Д.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург, Россия  
*optica96@ihte.uran.ru*

Хлоридные ионные растворители, к которым относятся хлориды щелочных металлов, а также их смеси, характеризуются отсутствием собственного равновесия кислотно-основной аутодиссоциации. Однако в таких расплавах всегда присутствует некоторое количество ионов  $O^{2-}$ , образующихся в результате их взаимодействия с кислородом атмосферы. Термодинамической характеристикой этого взаимодействия является стандартный химический потенциал иона  $O^{2-}$  ( $\mu^*(O^{2-})$ ) в данной солевой среде [1]. Эту величину можно рассматривать, как свободную энергию Гиббса образования одного моля  $M_2O$  в данной среде без учета энергии образования идеального раствора.

Равновесие твердых фаз оксида и оксихлорида в данной солевой среде может быть описано уравнением:  $Gd_2O_3(тв.) + 2MCl(р-р) \leftrightarrow 2GdOCl(тв.) + M_2O(р-р)$ .

Этому равновесию при данной температуре соответствует определенное значение концентрации кислородных ионов в расплаве, которое определяется значением  $\mu^*(M_2O)$  в данной среде (таблица):

$$pO_p = [2\Delta G^\circ(GdOCl, тв.) - \Delta G^\circ(Gd_2O_3, тв.) + \mu^*(M_2O)]/2.303RT.$$

Твердая фаза оксида становится стабильной, когда  $pO$  расплава уменьшается до значения  $pO_p$ . При более высоких значениях  $pO$  стабильной будет фаза оксихлорида.

Таблица

Концентрации ионов  $O^{2-}$ , равновесные с твердыми фазами  $Gd_2O_3$  и  $GdOCl$  в различных хлоридных растворителях (единицы моляльности)

Растворитель	Т, К	$\mu^*(O^{2-})$ , кДж/моль [1]	$\Delta G^\circ(GdOCl, тв.)$ , кДж/моль [2]	$\Delta G^\circ(Gd_2O_3, тв.)$ , кДж/моль [2]	$pO_p$
LiCl(0.41)-KCl(0.59)	723	159.6	-1068.107	-1974.080	-0.183
NaCl(0.35)-CsCl(0.65)	823	291.6	-1084.650	-2000.426	7.788
	973	267.4	-1111.263	-2042.799	4.706
NaCl(0.5)-KCl(0.5)	973	254.3			3.987

Значения  $pO_p$  увеличиваются при увеличении эффективного радиуса катиона соли растворителя и уменьшаются при повышении температуры.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00561а).*

1. Е.В. Николаева, А.Л. Бове, А.Г. Гаврилов. *Расплавы*, 2012, 4, с.34-44.
2. Barin I. *Thermodynamical data of pure substances*, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1993.

### IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ В ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЕ: РАСПЛАВЛЕННАЯ СМЕСЬ $Li_2CO_3$ - $Na_2CO_3$ - $K_2CO_3$ – НАНОПОРОШОК $MgO$ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Закирьянова И.Д.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

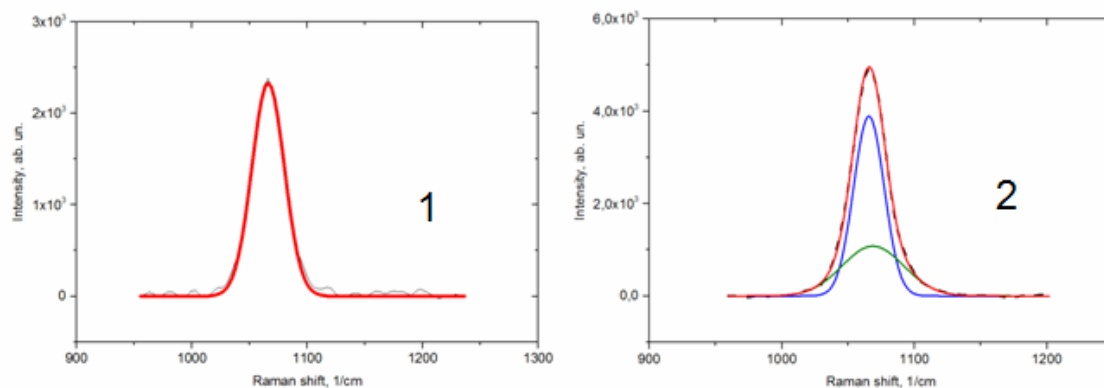
*optica96@ihte.uran.ru*

Исследование строения высокотемпературных гетерофазных систем на основе загущенных мелкодисперсными наполнителями карбонатных расплавов необходимо для поиска инертного загустителя или материала спеченной матрицы карбонатного топливного элемента [1]. Привлечение рамановской спектроскопии для исследования строения таких объектов позволяет in situ получать сведения об особенностях межчастичного взаимодействия и поведении аниона  $CO_3^{2-}$  в присутствии нанодисперсного наполнителя.



Рамановские спектры дисперсной системы на основе расплавленной смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  эвтектического состава, содержащей до 70 об.% нанодисперсного  $\text{MgO}$  (размер гранул 100 нм, удельная площадь поверхности  $9 \text{ м}^2/\text{г}$ ), регистрировали с помощью оптоволоконного спектрометрического комплекса Ava-Raman (Avantes, Нидерланды). При регистрации спектров расплавленных образцов использовали оригинальную высокотемпературную оптическую приставку, разработанную, изготовленную в ИВТЭ УрО РАН и успешно апробированную ранее при исследовании *in situ* механизма взаимодействия оксидов бария и свинца с расплавами хлоридов щелочных металлов [2, 3].

В спектрах расплава карбонатной смеси (рис. 1), а также дисперсных систем, содержащих нанопорошок  $\text{MgO}$  (рис. 2), в области  $1065 \text{ см}^{-1}$  присутствует интенсивная колебательная полоса  $\nu_1$  полностью симметричного валентного колебания аниона  $\text{CO}_3^{2-}$ . Обнаружено, что при введении в расплав нанопорошка оксида магния происходит изменение параметров полосы  $\nu_1$ , обусловленные сольватацией ионов солевого расплава на частицах твердой фазы.



1. Remick R. *Molten Carbonate and Phosphoric Acid Stationary Fuel Cells: Overview and Gap Analysis*, National Renewable Energy Laboratory Technical Report NREL/TP-560-49072, 2010.
2. I.D. Zakir'yanova, E.V. Nikolaeva, A.L. Bove. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2015, **81**, 919-923.
3. I.D. Zakir'yanova, P.A. Arkhipov, D.O. Zakir'yanov. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2016, **82**, 920-924.

## ПРИРОДА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ НА ОСНОВЕ КАТИОНА ТРИЭТАНОЛАММОНИЯ

Федорова И.В., Сафонова Л.П.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия  
fiv@isc-ras.ru

Хотя в литературе накоплен большой объем экспериментальных данных по синтезу протонных ионных жидкостей (ПИЖ) на основе катиона триэтанолламмония (ТЕОА) и аниона различных кислот и исследованию их физико-химических свойств [1, 2], информация о строении и межчастичных взаимодействиях в этих ПИЖ весьма ограничена. В данной работе проведено квантово-химическое исследование водородно-связанных ионных пар, включающих катион ТЕОА и анион фосфористой, фосфорной, серной или азотной кислоты. Показано, что триэтанолламин при взаимодействии с каждой исследуемой кислотой действует одновременно как акцептор (неподеленная пара электронов у атома азота), так и донор протонов (три ОН группы). В результате такого взаимодействия образуются различные типы Н-связей. Во всех случаях основное N-H...O взаимодействие имеет меньшие значения межатомных расстояний по сравнению с дополнительными О-Н...О взаимодействиями. Наличие последних приводит к отклонению геометрии Н-связи от линейной. Дана количественная оценка параметров различных видов Н...О взаимодействий в изучаемых системах с привлечением NBO и AIM анализа. Среди изученных систем, наиболее сильные Н-связи катион ТЕОА образует с анионами фосфорсодержащих кислот. Установлено, что в присутствии аниона кислоты катион ТЕОА утрачивает симметричную структуру в виду небольшого искажения длин связей и валентных углов. Энергия образования изученных систем велика  $\sim 500 \text{ кДж/моль}$ , что обусловлено, прежде всего, наличием сил кулоновского взаимодействия. При образовании ионной пары во всех случаях наблюдаются высокие значения энергии, связанные с деформацией электронной и пространственной структуры исходных соединений. Показано, что чем выше энергия деформации, тем меньше энергия взаимодействия между ионами в паре и меньше электростатическая составляющая взаимодействия. Установлено, что энергия взаимодействия между катионом ТЕОА и анионом кислоты в паре увеличивается в ряду

$\text{HSO}_4 < \text{NO}_3 < \text{H}_2\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{PO}_3$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными о температуре плавления этих ИЖ.

*Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 18-43-370009.*

1. M.S. Gruzdev, L.E. Shmukler, N.O. Kudryakova, A.M. Kolker, Yu.A. Sergeeva, L.P. Safonova. *J. Mol. Liq.*, 2017, **242**, 838-844.
2. M.S. Gruzdev, L.E. Shmukler, N.O. Kudryakova, A.M. Kolker, L.P. Safonova. *J. Mol. Liq.* 2018, **249**, 825-830.

### **ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛКИЛАММОНИЙНОГО КАТИОНА В ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Федорова И.В., Сафонова Л.П.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

*fiv@isc-ras.ru*

Важнейшие физико-химические свойства ионных жидкостей (ИЖ) во многом обусловлены их строением. Поэтому для установления взаимосвязи между свойствами ИЖ на макро- и микроуровне в данной работе были привлечены методы квантовой химии (метод функционала плотности). Объектами изучения явились протонные ИЖ на основе диэтил- (DEA), триэтил- (TEA), трибутил- (TBA), диметилэтил- (DMEA), диизопропилэтил- (DPEA) амина и трифторуксусной кислоты (TFA). Показано, что все исследуемые амины, взаимодействуя с TFA, склонны к образованию комплексов с переносом протона (далее называемые соли), в которых  $R_{\text{OH}} > R_{\text{NH}}$ . Причем, среди изученных систем более высокое значение свободной энергии Гиббса, связанное с образованием соли, имеет DPEA/TFA, что хорошо согласуется с ее большей термической стабильностью. Установлено, что катион во всех случаях прочно связан Н-связью с анионом кислоты ( $R_{\text{OH}}$  менее 1.5 Å, угол N-H...O близок к 180°). Получена корреляция между геометрией Н-связи и параметрами, рассчитанными в рамках методов NBO и AIM. Для всех изученных солей энергии межмолекулярного взаимодействия имеют значения ~400 кДж/моль, во много раз превышающие рассчитанные энергии Н-связей, что указывает на наличие сил электростатического взаимодействия. Наибольший выигрыш в энергии межмолекулярного взаимодействия и наибольшая энергия связи N-H...O наблюдается в соли DMEA/TFA. Изучена возможность образования молекулярных комплексов в процессе обратного переноса протона от катиона к аниону TFA вдоль линии Н-связи. Установлено, что энергия, связанная с переносом протона в солях с одним и тем же анионом кислоты, увеличивается в ряду DMEA < DEA < TEA < TBA < DPEA, что хорошо коррелирует с данными по удельной электропроводности изученных ионных жидкостей.

*Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 16-03-00640).*

### **СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗО-ПРОПАРГИЛАМИНОЗАМЕЩЕННОГО BODIPY В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

Смирнова У.В., Гусева Г.Б., Антина Е.В., Березин М.Б., Ксенофонтов А.А.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

*gbg@isc-ras.ru*

К настоящему времени BF<sub>2</sub>-дипиррометенаты (BODIPY) оцениваются как наиболее перспективные люминофоры для применения в областях как технического, так и медицинского назначения. Эффективным способом подстройки спектрально-люминесцентных свойств BODIPY-люминофоров под требования конкретного направления практического применения является структурная модификация индаценового остова, в том числе, путем введения в пиррольные циклы и/или мезо-спейсер электронодонорных и -акцепторных функциональных заместителей с одним или несколькими гетероатомами, ароматических групп и/или циклов. Одной из основных задач лазерной техники является поиск эффективных люминофоров с поглощением и испусканием в синей области спектра. В связи с этим, задачами нашего исследования стали синтез, спектрофотометрическое и квантово-химическое исследования мезо-пропаргиламинозамещенного дипиррометената бора(III) в органических средах различной природы.

Спектральные исследования показали, что синтезированный BODIPY имеет двухполосный спектр поглощения с наиболее интенсивной ( $\epsilon \sim 25000\text{--}40000$  л/моль·см) длинноволновой полосой ( $\lambda_{\text{max}}^1$ ) в

диапазоне 404–426 нм. Характеристики первой полосы весьма чувствительны к свойствам среды. Влияние природы среды проявляется в гипсохромном (до 22 нм) сдвиге  $\lambda_{\max}^1$  при замене неполярных (циклогексана и др.) на ароматические, протоно- и электронодонорные (толуол, хлороформ, спирты, ДМФА, ДМСО) растворители, что может быть обусловлено специфической сольватацией отдельных фрагментов молекулы хромофора. Синтезированный комплекс излучает с квантовым выходом ( $\varphi_{\text{fl}}$ ) близким к  $\sim 1$  в неполярных средах (циклогексан и др.) с максимумом в области 460–490 нм и очень существенными (для люминофоров этого класса) Стоксовыми сдвигами ( $>3000 \text{ см}^{-1}$ ). В протонодонорных и электронодонорных средах наблюдается заметное (на  $\sim 20\text{--}60\%$ ) тушение флуоресценции комплекса. Причиной тушения флуоресценции в полярных средах является высокая вероятность безызлучательной дезактивации возбужденного состояния в следствие перестроек в «специфической» сольватной оболочке молекул флуорофора.

С целью изучения влияния природы растворителя на спектрально-люминесцентные свойства синтезированного BODIPY была проведена геометрическая оптимизация комплекса с применением модели микросольватации. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с данными, полученными экспериментально.

### СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА(III) ИЗ ДАННЫХ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Смирнов П.Р.<sup>1</sup>, Гречин О.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия  
[prs@isuct.ru](mailto:prs@isuct.ru)

Методом дифракции рентгеновских лучей исследованы водные растворы хлорида железа(III) в широком диапазоне концентраций при стандартных условиях. Для каждого раствора рассчитаны структурные функции, функции радиального распределения атомно-электронной плотности (ФРП) и нормированные корреляционные функции. Проведена интерпретация экспериментальных пиков на полученных функциях и анализ их изменения в зависимости от концентрации. Для всех исследованных систем на основе экспериментальных данных и литературной информации разработан ряд первичных, физически-обоснованных моделей структурной организации. Для каждой модели рассчитаны теоретические структурные и корреляционные функции, и оценено их соответствие с экспериментом. Осуществлена пошаговая оптимизация моделей с последующим расчетом структурных функций и сравнением их с экспериментальными. В результате поиска на основании наилучшего соответствия теоретических и экспериментальных функций выявлены оптимальные варианты.

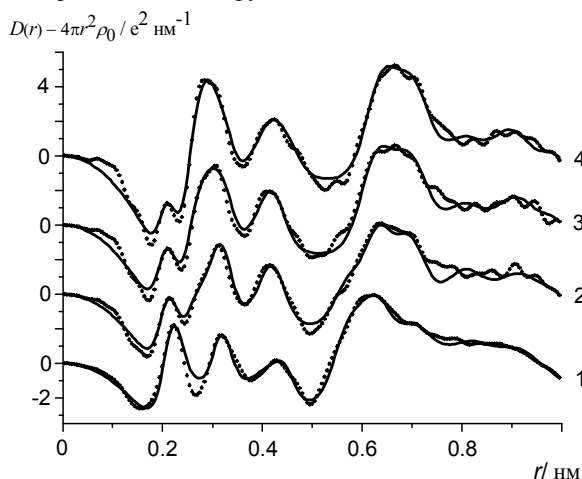


Рис. Экспериментальные ФРП водных растворов  $\text{FeCl}_3$  мольных соотношений 1:9.1 (1), 1:25 (2), 1:40 (3) и 1:80 (4) и теоретические функции, рассчитанные для оптимальных моделей (сплошные линии).

Получены количественные характеристики структуры исследованных растворов, такие как координационные числа ионов, межчастичные расстояния, параметры вторых координационных сфер и описание ионных ассоциатов.

Установлено, что в насыщенном растворе хлорида железа(III) катион формирует ближнее окружение из четырех молекул воды на среднем расстоянии 0.210 нм и двух хлорид-ионов, образуя ионный ассоциат. При уменьшении концентрации количество молекул растворителя в первой координационной сфере катиона увеличивается до шести. С разбавлением контактные ионные ассоциаты, включающие три иона, превращаются в гидраторазделенные ионные пары. Ион  $\text{Fe}^{3+}$  образует также вторую координационную сферу на среднем расстоянии 0.430 нм, количество молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в которой возрастает с разбавлением. Гидратная сфера иона  $\text{Cl}^-$  находится на расстоянии 0.315 нм. Количество молекул растворителя в ней также увеличивается при уменьшении концентрации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ ПО ВОДНЫМ РАСТВОРАМ ХЛОРИДОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ D-МЕТАЛЛОВ

Гречин О.В.<sup>1</sup>, Смирнов П.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет.

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[grechin\\_o@mail.ru](mailto:grechin_o@mail.ru)

Использование современного высокопроизводительного рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS) предоставляет возможности проведения обширных систематических исследований применительно к водным растворам электролитов в диапазоне значений волнового вектора  $s$ , практически не реализуемом ранее. В рамках этих исследований были проведены эксперименты по водным растворам хлоридов марганца, никеля, меди и цинка в широком диапазоне концентраций при стандартных условиях. Экспериментальные результаты представлены в виде кривых интенсивности рентгеновского рассеяния (КИ) для этих растворов. Особый интерес представляют максимумы, отмечаемые в малоугловой области ( $1.54\text{--}1.66 \text{ \AA}^{-1}$ ), наличие которых свидетельствует о проявлении среднедальней упорядоченности в структуре систем. КИ имеют общую тенденцию изменения своих форм при переходе от концентрированных растворов к разбавленным. При этом наблюдается закономерное перераспределение интенсивности между малоугловыми пиками и основным характеристическим для водных растворов пиком при  $\sim 21.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Наряду с уменьшением интенсивности малоугловых пиков по мере разбавления, происходит смещение их положения в сторону меньших значений  $s$ . Это обуславливается переходом от гидратнодефицитных к полногидратным ионным окружениям в структуре растворов. Схожесть КИ исследованных систем и отмечаемая общая динамика их изменений свидетельствует о подобию в структурной организации означенных растворов. Определённый интерес представляет сопоставление КИ высококонцентрированных хлоридных и бромидных растворов никеля. Особые формы этих кривых, отличающиеся от прочих, могут быть отражением внутрисферной катионно-анионной ассоциации, разрушаемой впоследствии с разбавлением.

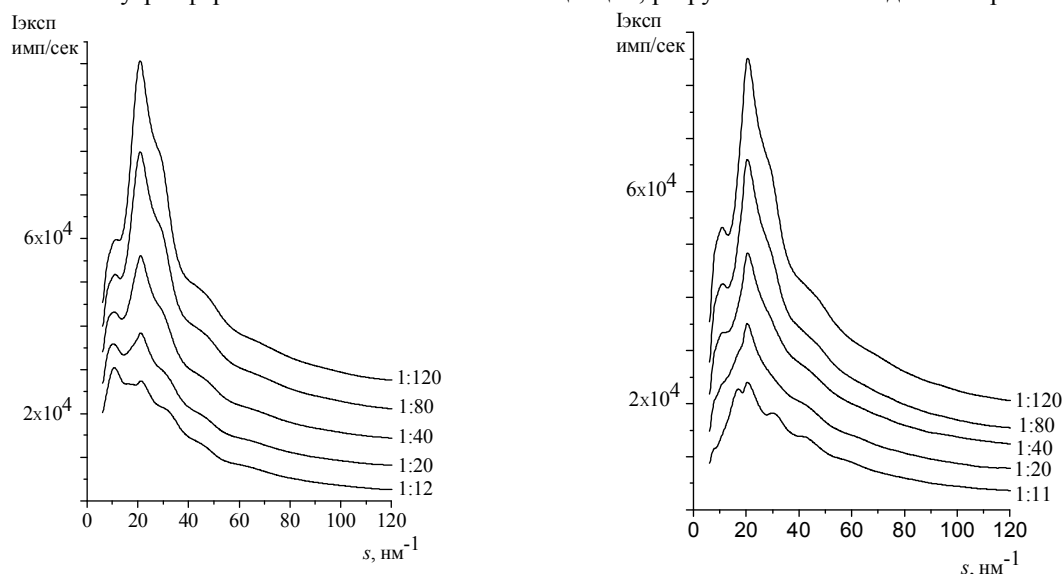


Рис. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния водными растворами хлорида (слева) и бромида никеля различных мольных соотношений соль : вода

## САМОДИФФУЗИЯ МЕТИЛКСАНТИНОВ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ТЕТРАХЛОРМЕТАН–МЕТАНОЛ-d4

Голубев В.А.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[vag@isc-ras.ru](mailto:vag@isc-ras.ru)

Биологически активным соединениям – метилксантинам (кофеин, теofilлин и теобромин) посвящено множество работ. Ряд этих работ направлен на исследование физико-химических свойств их водных растворов [1]. Анализ результатов полученных в данных исследованиях основан на самоассоциации метилксантинов. Практически отсутствует информация о самоассоциации и гетероассоциации с растворителем в неводных растворах. В ряде случаев предполагается отсутствие самоассоциации в

неводных растворителях. Вместе с тем знание надмолекулярной структуры необходимо для интерпретации и построения моделей расчета и прогнозирования различных термодинамических свойств растворов. В частности растворимости, данные по которой необходимы при проектировании процессов разделения и экстракции.

В настоящей работе проведено исследование влияния структуры молекулы растворенного вещества (метилксантинов) на его молекулярную ассоциацию в неводных смесях инертный компонент (тетрахлорметан) – активный компонент (метанол) методами  $^1\text{H}$  ЯМР и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. Данные смеси характеризуются большими отклонениями от идеальности, определяемыми высокой степенью самоассоциации одного из компонентов раствора – метанола [2]. Химические сдвиги и коэффициенты самодиффузии в данной работе были получены на спектрометре ЯМР Bruker Avance III 500 при использовании импульсной программы *dsteqr3s*. Измерения были выполнены во всем концентрационном интервале бинарного растворителя метанол-d4 – тетрагидрофуран при температурах 298, 303 и 313 К. Согласно полученным данным концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии метилксантинов имеет минимум в области 0.2 мольной доли метанола. Величина коэффициентов самодиффузии для теofilлина и теобромона одинаковая и меньше соответствующей величины для кофеина. Рассчитанный по уравнению Стокса-Эйнштейна эффективный гидродинамический радиус теofilлина и теобромона больше эффективного гидродинамического радиуса кофеина, несмотря на противоположную зависимость массы и характеристических размеров. В тоже время данные по химическим сдвигам указывают на изменение степени молекулярной ассоциации метилксантинов при увеличении концентрации метанола. Согласно полученным результатам, степень молекулярной ассоциации теofilлина и теобромона больше по сравнению с кофеином.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-03-00255-А

1. L. Tavagnacco, U. Schnupf, P.E. Mason, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 10957-10966.
2. V.A. Golubev, R.S. Kumeev, D.L. Gurina, et al. *J. Mol. Liq.*, 2017, **241**, 922-925.

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНТИОКСИДАНТНОГО ОКРУЖЕНИЯ SN-ПОРФИРИНА НА ЕГО ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Лазовский Д.А.<sup>1</sup>, Мальцева О.В.<sup>2</sup>, Ходов И.А.<sup>2,3</sup>, Мамардашвили Г.М.<sup>2</sup>

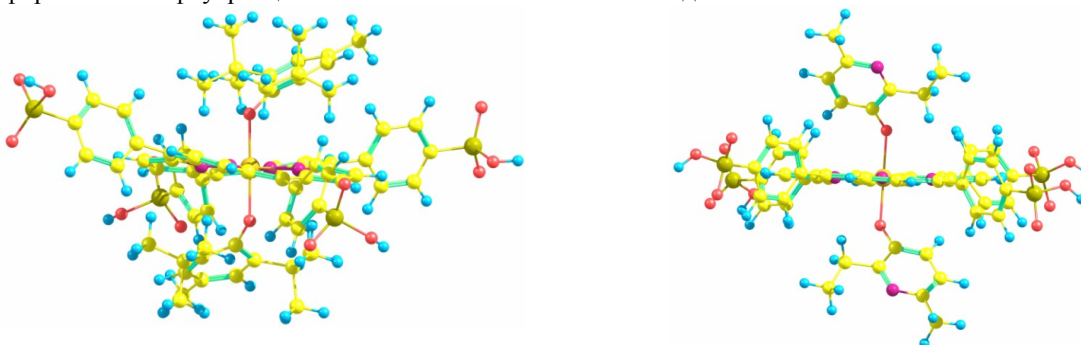
<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное учреждение Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>3</sup>ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
gmt@isc-ras.ru

Сегодня ФДТ – это широко используемый метод в лечении злокачественных опухолей различной локализации. Достоинством метода является возможность сочетания в одной процедуре лечения и флуоресцентной диагностики (ФД) при использовании ряда фотосенсибилизаторов, способных флуоресцировать.

Целью настоящей работы было получение диаксиальных комплексов Sn(IV)-тетра(4-сульфофенил)порфирина с антиоксидантами и исследование влияния антиоксидантного окружения Sn-порфирина на его флуоресцентные свойства и квантовый выход.



Синтезированы и идентифицированы с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии диаксиальные комплексы с метоксидолом и ионолом. О связывании молекул антиоксидантов Sn-порфиринатами свидетельствуют характерные сдвиги протонов порфирината и антиоксиданда в составе комплексов в область сильного поля.

Спектры флуоресценции были получены в среде фосфатного буфера (рН=7,4), был рассчитан квантовый выход по стандарту (стандарт – безметалльный порфириновый лиганд). Для подтверждения флуоресцентных свойств привлечены методы квантово-химического моделирования. Методом DFT/B3LYP оптимизированы структуры полученных комплексов, проведен анализ молекулярных орбиталей оптимизированных структур. На основе данного анализа объяснены различия в квантовом выходе комплексов.

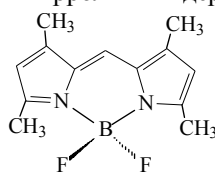
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 18-03-00048-а с привлечением оборудования центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

## ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АЛКИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВODIPY-ЛЮМИНОФОРОВ

Калягин А.А., Антига Е.В., Антига Л.А., Березин М.Б.

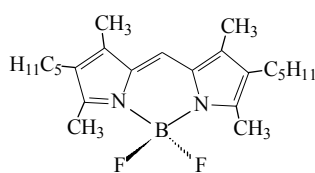
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
gasel.93@mail.ru

Среди многочисленных классов органических люминофоров дипирриновые комплексы получили признание как одни из наиболее универсальных красителей и флуорофоров. Дипиррометенаты состава  $[BF_2L]$  и  $[ML_2]$  обладают интенсивным поглощением в видимой области спектра, высокой фото- и термостабильностью, легко регулируемые характеристиками люминесценции. Цель работы заключалась в синтезе и сравнительном анализе спектрально-люминесцентных свойств в растворах органических растворителей новых комплексов бора(III)  $[BF_2L]$  (**1-3**) и комплексов цинка(II)  $[ZnL_2]$  (**4-6**) с различным типом алкильного замещения проксимальных  $\beta$ -позиций пиррольных ядер лигандов.



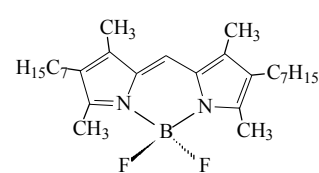
**1**

1,3,5,7-тетраметил-дипиррометен  
дифторборат



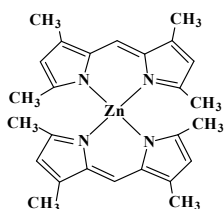
**2**

1,3,5,7-тетраметил-2,6-дипентил  
дипиррин дифторборат



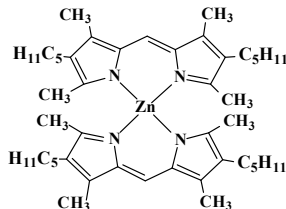
**3**

1,3,5,7-тетраметил-2,6-дигептил-  
дипиррин дифторборат



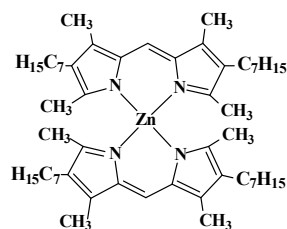
**4**

Zn (3,3',5,5'-тетраметил-2,2'-дипирро-  
лиметен)



**5**

Zn (3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диамил –  
2,2'-дипирролиметен)



**6**

Zn (3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дигептил-  
2,2'-дипирролиметен)

Максимум интенсивной полосы в ЭСП комплексов **1-6** интенсивно ( $\lg \epsilon = 4.78-4.90$ ) в растворах в циклогексане, гептане, толуоле, пропанол-1 и ДМФА располагается в диапазоне 486-537 нм и смещается bathochromно при алкилировании  $\beta$ -позиций. Наиболее интенсивную флуоресценцию с квантовым выходом от 66 до 99% дают  $[BF_2L]$ . Квантовый выход флуоресценции  $[ZnL_2]$  значительно ниже ~ от 0,1 до 14 %, причем,  $\beta$ -алкилирование увеличивает его (в 2 – 7 раз) для комплексов **5, 6** по сравнению с незамещенным аналогом **4**. Показатели флуоресценции VODIPY **1-3**, как и для большинства их аналогов, мало чувствительны как к особенностям алкилирования, так и к свойствам растворителя: в изученных растворителях квантовый выход флуоресценции ( $\phi$ ) изменяется незакономерно и менее, чем в 1.3 раза. При переносе **4-6** из полярных в неполярные среды наблюдается резкое разгорание флуоресценции:  $\phi$  увеличивается в ~50 - 100 раз, что позволяет рекомендовать эти красители к использованию в качестве флуоресцентных сенсоров полярности среды. В докладе обсуждаются результаты сравнительного анализа термостабильности хелатов в окислительной и инертной атмосферах и в полимерных пленках на основе ПММА.

## **ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОНАТОВ МЕТАЛЛОВ С ОЛИГОПЕПТИДАМИ В РАСТВОРЕ**

Соболева И.А., Пырзу Д.Ф.

*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

*Irina-Alex-Soboleva@yandex.ru*

В настоящее время в различных медико-биологических и биотехнологических методиках, в частности для удаления токсического избытка катиона металла из организма человека посредством хелатотерапии, активно используют моно- и диаминные комплексоны (Dtpa, Edta, Nta, Ida и др). При этом образуются достаточно устойчивые смешанные комплексы комплексонов металлов с биомолекулами. Изучение взаимодействия комплексонов металлов с биомолекулами, направленное на выявление способов координации лигандов (комплексона и белковой молекулы) в составе образующихся смешанных комплексов является актуальной задачей.

Для определения состава и устойчивости смешанных комплексов была проведена серия рН-метрических титрований растворов, содержащих NiY (Y = Ida, Gly) и HGGG, раствором NaOH при 25°C и ионной силе 0,5 (KNO<sub>3</sub>) при соотношении NiY : GGG = 1:1. ЭДС цепи с переносом, включающей стеклянный и хлорсеребряный электроды, измеряли компенсационным методом. Обработку экспериментальных данных рН-метрических измерений проводили по программе PHMETR. Согласие между рассчитанной кривой и экспериментом достигалось только при учете образования наряду с NiYGGG (заряды опущены) смешанных комплексов состава NiYGGGH<sub>2</sub> и NiYGGGH<sub>1</sub>, в которых, по всей видимости, наряду с аминокруппой в координации участвуют атомы азота диссоциированных пептидных групп триглицина.

Для систем Ni-Ida-GGG и Ni-Gly-GGG была проведена серия калориметрических измерений и рассчитаны тепловые эффекты образования смешанных комплексов. Были также сняты электронные спектры поглощения. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре КФК-3. Обработку спектрофотометрических данных проводили по программе FTMT. Сопоставление спектральных данных и данных термодинамики позволило предложить наиболее вероятный тип координации молекулы триглицина в смешанных комплексах.

Сопоставление спектральных данных и данных термодинамики позволило предложить наиболее вероятный тип координации молекулы триглицина в смешанных комплексах. На основании этого можно предположить, что изучаемый комплекс NiIdaGGGH<sub>2</sub> имеет плоскоквадратное строение, где все четыре донорных атома азота находятся в одной плоскости. Между карбоксильными группами Ida и GGG, очевидно, возникает конкуренция при их координации в аксиальных положениях. Это требует дальнейшего экспериментального изучения и подтверждения.

Таким образом, полученные данные по термодинамике комплексообразования в растворе позволили выявить особенности координации остатка олигопептида в составе смешанных иминодиацетатных комплексов Ni (II) и указать на наиболее вероятный способ координации комплексона и остатков ди- и трипептидов.

## **ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ С НЕКОТОРЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ В ВОДЕ**

Баделин В.Г., Межевой И.Н., Тюнина Е.Ю.

*Институт химии растворов им Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

*inm@isc-ras.ru*

Большинство биологических, фармацевтических и косметических систем содержат протеины (или их модельные соединения - аминокислоты, пептиды) и поверхностно-активные вещества (ПАВ) в качестве базовых ингредиентов. В последние годы особое внимание исследователей направлено на изменение функциональных свойств белков, входящих в состав композитов, под действием детергентов различной природы (ионных, нейтральных) и установление механизмов белковой денатурации. Эффективными денатурирующими агентами являются ионные детергенты – вещества, содержащие гидрофобный углеводородный радикал и гидрофильную функциональную группу. К их числу относится додецилсульфат натрия (SDS), анионное поверхностно-активное вещество. В ионных ПАВ между полярными, заряженными группами ионной части молекулы SDS действуют электростатические отталкивающие силы, а предпочтительными являются гидрофобные взаимодействия неполярной части молекулы поверхностно-активного вещества.

Методом калориметрии растворения получены интегральные энтальпии растворения  $\Delta_{sol}H^m$  аминокислот: глицина (Gly), L-цистеина (L-Cys), L-триптофана (L-Trp) и L-аспарагина (L-Asn) в водных

растворах с додецилсульфатом натрия в интервале его концентраций до 0.05 моль/кг. Определены стандартные значения энтальпий растворения ( $\Delta_{\text{sol}}H^0$ ) и переноса ( $\Delta_{\text{tr}}H^0$ ) аминокислот из воды в водные растворы SDS. В рамках теории МакМиллана-Майера рассчитаны энтальпийные парные коэффициенты взаимодействия  $h_{xy}$  биомолекул с SDS. Показано, что все полученные энтальпийные коэффициенты  $h_{xy}$  имеют положительные значения в тройной системе вода – аминокислота – SDS и уменьшаются в ряду аминокислот: Trp > Cys > Gly > Asn. Электростатические взаимодействия и водородные связи в изученных трехкомпонентных системах способствуют гидрофобным взаимодействиям, что увеличивает эндотермичность растворения аминокислот. Замещение атома водорода в молекуле глицина на гидрофобно-гидрофильную группу  $\text{CH}_2\text{-SH}$  в молекуле цистеина приводит к увеличению энтальпийного коэффициента взаимодействия с SDS, что также свидетельствует о доминировании в изученной концентрационной области гидрофобных эффектов и о структурной реорганизации трехкомпонентной системы. Наличие индольного кольца в молекуле триптофана относит его к группе гидрофобных аминокислот, что отражается в самом высоком значении  $h_{xy}$  при взаимодействии Trp с SDS. Самый низкий энтальпийный коэффициент парного взаимодействия для Asn определяется наличием в нем дополнительного центра специфической сольватации  $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$ , вызывающего увеличение экзотермичности растворения за счет прямых взаимодействий с гидрофильной частью молекулы SDS. Получена линейная зависимость энтальпийных парных коэффициентов взаимодействия  $h_{xy}$  аминокислот с додецилсульфатом натрия от параметров гидрофобности биомолекул, взятых из литературы.  
*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01032-а*

### **ВЛИЯНИЕ N-МЕТИЛЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ГЛИЦИНА В СМЕСЯХ ВОДА-СПИРТЫ ПРИ $T = 298.15 \text{ K}$**

Смирнов В.И., Баделин В.Г.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
vis@isc-ras.ru*

Настоящая работа является продолжением термохимических исследований процессов растворения и сольватации аминокислот и пептидов в водно-органических смесях различной природы. В качестве исследуемой аминокислоты выбран *N*-метилглицин (саркозин). Это – естественная аминокислота, играющая важную роль в процессах метаболизма в клетках живых организмов. В отличие от глицина и аланина в молекуле *N*-метилглицина (I) протон в аминогруппе ( $-\text{NH}_2$ ) замещен гидрофобной  $\text{CH}_3$ -группой, что повлияло на его физико-химические свойства и реакционную способность. В качестве со-растворителя выбраны спирты. Спирт, а именно, этанол (EtOH) является сильным денатурирующим средством глобулярных белков, а аминокислоты (структурные фрагменты белков) участвуют во всех физиологических процессах живой клетки. Поэтому было интересно установить как *N*-метилзамещение в молекуле глицина отразится на термохимических характеристиках растворения глицина в смешанных растворителях вода – спирты. Для этой цели были измерены энтальпии растворения *N*-метилглицина в водных растворах спиртов: EtOH, 1-PrOH и 2-PrOH при  $T=298.15\text{K}$ . и концентрации спиртов  $0 \div 0.25$  мольной доли. Рассчитаны их стандартные значения, а также энтальпии переноса из воды в водно-спиртовые смеси и энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий ( $h_{xy}$ ) между молекулами *N*-метилглицина и молекулами спиртов. Результаты данной работы и некоторых литературных источников были использованы для сравнения и совместного обсуждения с ранее полученными данными для глицина и аланина в аналогичных водно-спиртовых смесях. Установлены следующие факты и закономерности: а) линейная зависимость  $h_{xy}$  (*N*-метилглицин) =  $f(h_{xy}, \text{глицин})$  свидетельствует о сходном характере межмолекулярных взаимодействий обеих аминокислот с молекулами изученных спиртов; б) усиление гидрофобных свойств спиртов в ряду: EtOH < 1-PrOH < 2-PrOH вызывает ослабление парных взаимодействий как глицина, так и *N*-метилглицина с молекулами спиртов в том же порядке; в) *N*-метилглицин (практически «изомер» аланина) и аланин, имеют одинаковые значения  $h_{xy}$  при парных взаимодействиях с молекулами 1-PrOH и 2-PrOH; д) замена одного протона в молекуле глицина как в  $\text{NH}_2$ -группе (*N*-метилглицин), так и в  $\text{CH}_2$ -группе (аланин) на  $\text{CH}_3$ -группу приводит к одинаковому по величине энтальпийному эффекту парных взаимодействий с молекулами 1-PrOH и 2-PrOH. Более экзотермичные значения  $h_{xy}$  аланина при парных взаимодействиях с молекулами EtOH по сравнению с  $h_{xy}$  *N*-метилглицина связаны с их структурными различиями (наличие метильного заместителя в  $\text{H}-\text{N}-\text{CH}_3$ -группе молекулы *N*-метилглицина снижает как плотность заряда этой функциональной группы, так и её электрострикционный эффект в растворителе. Вследствие этого, экзотермический вклад энтальпии в парное взаимодействие с молекулами EtOH уменьшается, что приводит к более эндотермичному значению коэффициента  $h_{xy}$  *N*-метилглицина.



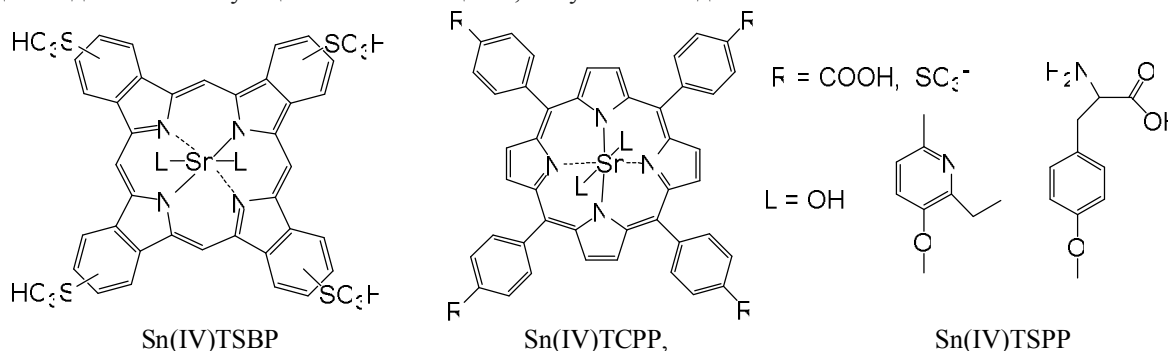
## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОРФИРИНАТОВ Sn(IV) С БРОМИДОМ ДОДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ

Кайгородова Е.Ю.<sup>1,2</sup>, Мамардашвили Г.М.<sup>2</sup>

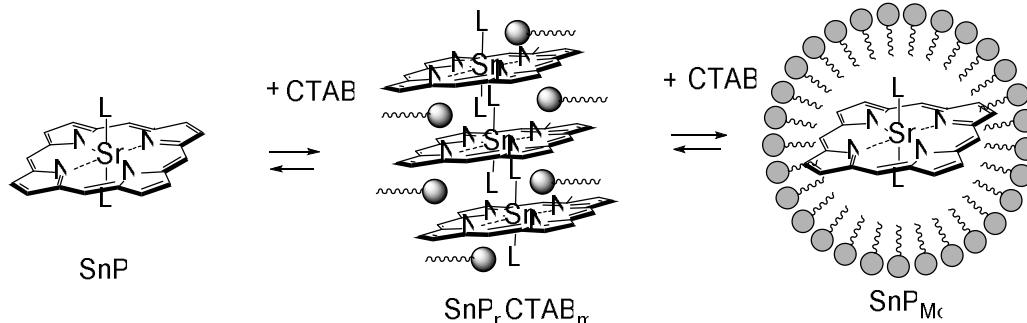
<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Иваново, Россия

Агрегация - хорошо известный феномен в химии порфиринов, и ее появление оказывает глубокое влияние на многие физико-химические свойства этих молекул. В зависимости от геометрического расположения хромофоров, теория, разработанная Кашей, предсказывает возникновение гипсохромных или батохромных сдвигов для соответствующих полос поглощения, в случае взаимодействия Н- или J-типа.



Методом спектрофотометрического титрования были изучены процессы взаимодействия ряда порфиринов Sn(IV) с бромидом додецилтриметиламмония (СТАВ). В качестве объектов исследования были взяты гидрофильные металлопорфирины: тетраakis-(4-сульфатопенил)порфирин олова(IV), тетраakis-(4-карбоксивенил) порфирин олова(IV), тетрасульфокислота Sn(IV)-тетрабензопорфирина с различными аксиальными лигандами (гидроксигруппами, метоксидолом и тирозином).



Обнаружено, что в зависимости от концентрации СТАВ в буферных растворах (рН 7.4) все исследованные порфириновы Sn(IV) образуют два вида молекулярных образований - порфириновые ассоциаты ([SnP<sub>n</sub>CTAB<sub>n</sub>]) и порфириновые мономеры, мицеллированные СТАВ ([SnP]<sub>Mc</sub>). Рассчитаны константы устойчивости образующихся ассоциатов, построены кривые титрования, определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ). Показано, как влияют на процессы образования [SnP<sub>n</sub>CTAB<sub>n</sub>] и [SnP]<sub>Mc</sub> (константы ассоциации, ККМ, размеры мицелл) природа порфиринового макроцикла и природа аксиальных лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №18-03-0048-а.

## ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИПЕПТИДОВ АЛЬФА-АЛАНИНА И БЕТА-АЛАНИНА С МИЦЕЛЛАМИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Межевой И.Н., Баранников В.П., Баделин В.Г., Курбатова М.С.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

int@isc-ras.ru

В последние годы большое внимание исследователей привлекают взаимодействия между протеинами и поверхностно активными веществами, которые лежат в основе различных биохимических процессов в организме человека и в биотехнологии, при производстве пищевых и косметических продуктов, производстве лекарственных средств. Остаются неясными вопросы о механизме взаимодействия между мицеллярными агрегатами и белками в водных растворах, глубине и возможности проникновения в каналы или «поры» мицеллы, влияния структуры и природы боковых цепей модельных соединений белков (аминокислот и пептидов) на избирательность взаимодействия.

В данной работе проводится сравнение характеристик взаимодействия мицелл додецилсульфата натрия с дипептидами: L- $\alpha$ -аланил-L- $\alpha$ -аланина (Ala-Ala), имеющего разветвленную структуру молекулы, и  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина ( $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala), имеющего линейную структуру молекулы. На калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой измерены интегральные энтальпии растворения ( $\Delta_{\text{sol}}H^{\text{m}}$ ) Ala-Ala и  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala в водных растворах додецилсульфата натрия (SDS) при изменении концентрации дипептидов до 0.013 моль/кг при постоянной концентрации ПАВ. Рассчитаны стандартные энтальпии растворения ( $\Delta_{\text{sol}}H^0$ ) и переноса ( $\Delta_{\text{tr}}H^0$ ) биомолекул из воды в водные мицеллярные растворы SDS.

При небольших добавках дипептидов наблюдается рост положительных значений  $\Delta_{\text{tr}}H$  с увеличением концентрации. Это связано с перекрыванием гидратных сфер молекул исследуемых веществ и разрушением водородных связей между молекулами воды и карбоксильными и амино-группами дипептидов при их взаимодействии с SDS. При концентрациях около 0.006 м наблюдается насыщение мицелл молекулами Ala-Ala, величины  $\Delta_{\text{tr}}H$  достигают максимума, затем наблюдается плавное снижение энтальпий переноса. Для  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala величины  $\Delta_{\text{tr}}H$  достигают максимума при 0.003 м, затем наблюдается усиление экзотермического эффекта взаимодействия с мицеллами SDS. Характер изменения энтальпий переноса для  $\alpha$  и  $\beta$  пептидов аланина свидетельствует о более сильном взаимодействии линейных алифатических пептидов по сравнению с пептидами с неполярными боковыми радикалами, предположительно за счет внедрения линейных молекул  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala в каналы мицеллы.

Выводы о взаимодействии дипептидов Ala-Ala и  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala подтверждаются данными метода динамического светорассеяния, которым установлено, что диаметр мицелл возрастает при небольших добавках пептидов и уменьшается до постоянной величины при более высоких концентрациях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01032-а*

## **ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПЕПТИДОВ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА С МНОГОАТОМНЫМИ СПИРТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Межевой И.Н., Баделин В.Г.

*Институт химии растворов им Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
inm@isc-ras.ru*

В последние годы широкое применение находят смеси органических растворителей для разработки способов экстракций аминокислот и пептидов, решения проблем их очистки, разделения отдельных компонентов белковых гидролизатов и ферментационных растворов. В связи с этим возникла потребность исследования общих принципов функционирования биологически активных веществ (аминокислот, пептидов, ферментов, белков) в таких средах. Без знания физико-химических закономерностей их поведения в водно-органических растворителях невозможно целенаправленное создание новых эффективных фармакологических активных соединений, биокаталитических систем и т.д. В работе экспериментально получены интегральные энтальпии растворения  $\Delta_{\text{sol}}H^{\text{m}}$  DL- $\alpha$ -аланил-DL- $\alpha$ -аланина (DL-Ala-DL-Ala), DL- $\alpha$ -аланил- $\beta$ -аланина (DL-Ala- $\beta$ -Ala) и  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина ( $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala) в смешанных растворах воды с глицерином (Gl-ol), этиленгликолем (EtD) и 1,2-пропиленгликолем (1,2-PrD). Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ( $\Delta_{\text{sol}}H^0$ ) и переноса ( $\Delta_{\text{tr}}H^0$ ) дипептидов из воды в водные растворы многоатомных спиртов. В рамках теории МакМиллана-Майера рассчитаны энтальпийные парные коэффициенты взаимодействия  $h_{xy}$  биомолекул с многоатомными спиртами.

Коэффициенты  $h_{xy}$  для изученных дипептидов имеют положительные значения. Это означает, что эндотермические процессы, связанные со структурной перестройкой трехкомпонентного раствора и высвобождением молекул воды из гидратных оболочек олигопептидов и органических растворителей, преобладают над прямыми взаимодействиями сольватированных полярных групп взаимодействующих молекул.

Гидрофобные взаимодействия характеризуют процесс ассоциации неполярными частями амфифильных молекул в водных растворах. Коэффициенты  $h_{xy}$  исследованных дипептидов с боковыми углеводородными радикалами с лиофобными свойствами увеличиваются в ряду соразтворителей: Gl-ol < EtD < 1,2-PrD. Более высокий  $h_{xy}$  для 1,2-пропиленгликоля по сравнению с этиленгликолем связан с наличием в молекуле дополнительной метильной группы, что способствует гидрофобной гидратации, проявляющейся в упрочнении водородных связей воды вокруг  $\text{CH}_3$ -групп. Менее положительный  $h_{xy}$  для Gl-ol по сравнению с 1,2-PrD связан с замещением в молекуле 1,2-пропиленгликоля атома водорода метильной группы на полярную ОН-группу, способную образовывать донорно-акцепторные связи. Показано влияние расположения метильных групп в структуре дипептидов на энтальпийные параметры их взаимодействия с соразтворителями. Проведен анализ влияния различных типов взаимодействий в растворах и структурных особенностей биомолекул и соразтворителя на энтальпийные характеристики растворения олигопептидов.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ С ГЛИЦИНОМ И ТРИПТОФАНОМ В РАСТВОРАХ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г., Тарасова Г.Н.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
tey@isc-ras.ru

Взаимодействие между молекулами белков и поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных растворах является объектом интенсивных исследований, основная цель которых заключается в установлении закономерностей регулирования функциональных свойств белков и белково-коллоидных комплексов путем вариации химической структуры как исходного протеина, так и присоединяемого к нему ПАВ. Додецилсульфат натрия (SDS) – одно из анионных низкомолекулярных ПАВ. Состояние SDS в растворе зависит от его концентрации, температуры и присутствия других растворенных веществ. В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны SDS и аминокислоты – глицин (Gly) и триптофан (Trp) с целью установления характера взаимодействия между компонентами водного раствора в предмицеллярной и мицеллярной областях в зависимости от температуры и структуры растворенных веществ на основе изучения их объемных свойств. Измерения плотности исследуемых растворов выполнены на цифровом вибрационном плотнере DMA 5000M (Anton Paar, Австрия) при температурах от 293.15 до 313.15 К. Погрешность измерения плотности исследуемых растворов не превышала  $0.000005 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . На рисунке представлены зависимости кажущихся мольных объемов SDS  $V_{\phi, \text{SDS}} = f(m)$  в водных растворах Gly и Trp.

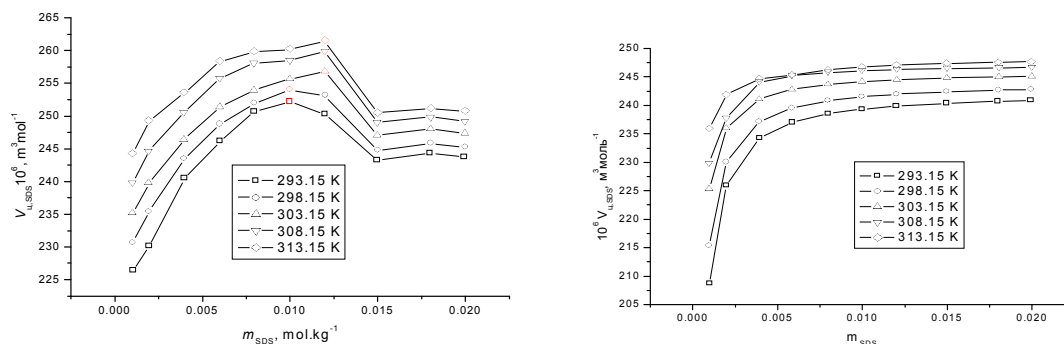


Рисунок. Кажущиеся мольные объемы SDS в водных растворах Trp и Gly

Показано, что добавление Gly вызывает увеличение склонности молекул ПАВ к агрегации в растворах, что приводит к изменению ККМ1. Показано, что Gly действует как структурообразователь растворов с SDS, а Trp проявляет характер структуро-разрушающего растворенного вещества, увеличивая сродство молекул SDS к растворителю и понижая гидрофобный эффект, рассматриваемый в качестве основной движущей силы мицеллообразования. Обнаружено слабое влияние температуры на ККМ1 для системы Trp-SDS- $\text{H}_2\text{O}$ : с ростом температуры от 293.15 до 313.15 К наблюдается некоторое повышение границы области мицеллообразования с 0.0099m до 0.01197m.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №18-03-01032).

## VOLUME STUDY ON INTERACTION OF URACIL WITH L-PHENYLALANINE IN BUFFER SOLUTIONS AT VARIOUS TEMPERATURES

Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N.

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

The increasing interest in the physicochemical studies of N-heterocyclic molecules is due mainly to their biological and pharmaceutical importance. Among these compounds there are nucleic acid bases and their derivatives. They have been used as anticancer, antitumor, antibacterial and antiviral drugs. Nucleic acid bases play an important role in organization of structure of nucleic acids. The investigations of the nature and the forces that stabilize nucleic acid structures and their complexes with other molecules are not only of fundamental significance but may also find practical applications. Understanding the interactions between the components of nucleic acids and proteins molecules, in particular the nucleobases and amino acids, is especially important

because these interactions facilitate key biological functions ranging from protein synthesis to DNA repair. Uracil contains consecutive hydrogen bond donor and acceptor groups. Aromatic amino acids possess a hydrophobic rings and hydrophilic groups of amino acids. Specific interaction between the chemical groups of the amino acids and nucleic acid bases can be used for the selective recognition of nucleic acid base sequences by proteins.

The investigations of the interactions of model compounds of protein and nucleobases under conditions of various temperatures and pH have been rather scarce reported. The complex formation of the aromatic amino acid, L-phenylalanine (Phe), with the uracil (Ura) in aqueous solution (*pH* 7.35) was earlier described [1] by calorimetry and UV-vis spectroscopy. The aim of this work was to study the ability of L-phenylalanine to complexation with uracil in aqueous buffer solutions (with physiological value of *pH* 7.35) through the determination of volume properties at various temperatures. The density ( $\rho$ ) of solution was measured using a digital precision vibrating densimeter (model DMA-5000 M, Anton Paar, Austria). The concentration of amino acid was fixed at  $(0.0119 \pm 0.0002) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . The concentration of uracil was varied within the range  $(0.0041 - 0.0365) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . The overall standard uncertainty in the density determination was estimated to be  $\pm 3 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . All of the measurements were carried out at temperatures of (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K.

The apparent molar volumes ( ${}^{\circ}V_{\text{Ura}}$ ) and partial molar volumes at infinite dilution ( ${}^{\circ}V_{\text{Ura}}^{\circ}$ ) of uracil in aqueous buffer solutions of L-phenylalanine have been calculated from experimental values of density. The  $(\partial^{\circ}V^{\circ}/\partial T)_{\text{p}}$  and  $(\partial^2{}^{\circ}V^{\circ}/\partial T^2)_{\text{p}}$  parameters were determined for Ura in aqueous buffer solution and for Ura in aqueous amino acid buffer solution. The interaction of Phe with Ura is accompanied by complex formation, that as the function  ${}^{\circ}V_{\text{Ura}} = f(m_{\text{Ura}})$  has a maximum corresponding to the stoichiometry of the complex. No the stoichiometry of complexes was found to depend on temperature. The trend in  $(\partial^{\circ}V^{\circ}/\partial T)_{\text{p}}$  and  $(\partial^2{}^{\circ}V^{\circ}/\partial T^2)_{\text{p}}$  values for Ura in aqueous amino acid buffer solutions at various temperatures suggest uracil to be a structure promoter in aqueous  $0.0119 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  Phe buffer solutions. The complexes of Phe with Ura molecules can be formed due to zwitterion-hydrophilic interactions, hydrophobic forces and hydrogen bonding.

1. E.Yu. Tyunina, V.G. Badelin, I.N. Mezhevoi et al. *J. Mol.Liq.*, 2015, **211**, 494-497.

## **КОНСТАНТЫ СВЯЗЫВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С БЫЧИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ**

Хайбрахманова Д.Р., Седов И.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
diliara.khaibrakhmanova@gmail.com, igor\_sedov@inbox.ru*

Сывороточный альбумин является основным транспортным белком крови млекопитающих. Экспериментальное изучение комплексообразования с альбумином является обязательным шагом при разработке любого лекарственного препарата. Большой интерес представляет поиск количественных соотношений между константой связывания и структурными параметрами вещества. Однако определение точных величин констант осложнено их сильной зависимостью от выбора метода и условий измерения. Поэтому литературные данные, полученные различными авторами, плохо согласуются между собой, и для изучения влияния структуры молекулы на связывание необходимо измерять одним и тем же методом величины констант для широкого спектра соединений.

Нами изучены константы связывания бычьего сывороточного альбумина с сериями изомеров замещенных бензойных кислот, а также ряда лекарственных препаратов. Экспериментальные данные были получены с помощью спектрофлуориметрического титрования раствора белка в фосфатном буфере (*pH*=6,86) при 298 К. Связывание с лигандом приводит к гашению флуоресценции альбумина, что позволяет вычислить константу связывания с помощью уравнения Штерна-Фольмера. Следует учитывать, что при выводе этого уравнения предполагается образование только одного комплекса белок-лиганд в соотношении 1:1, а снижение концентрации лиганда за счет связывания обычно не учитывается. В связи с этим эксперимент проводился только при небольших избытках лиганда по отношению к белку, а для учета изменения концентрации лиганда использовалась специально написанная программа.

При попытке построения корреляций стандартных энергий Гиббса связывания с молекулярными дескрипторами лигандов нами замечено, что очень большие по размеру молекулы выбиваются из общих закономерностей и имеют довольно низкие значения константы связывания, что можно объяснить невозможностью попадания таких молекул в относительно небольшие полости центров связывания альбумина. После исключения этих молекул была получена удачная корреляция с тремя параметрами: объема молекулы по Мак-Говану и от параметров основности и кислотности по отношению к образованию водородных связей Камлета-Тафта. При этом наблюдается уменьшение константы связывания с повышением кислотности или основности и, наоборот, рост константы связывания при

увеличении объема. Это можно объяснить тем, что молекулы с высокой протондонорной или протонакцепторной способностью образуют прочные водородные связи с водой, вследствие чего их перенос в неполярную полость белка менее выгоден. Большой объем молекулы, напротив, способствует десольватации, и связывание становится более прочным.

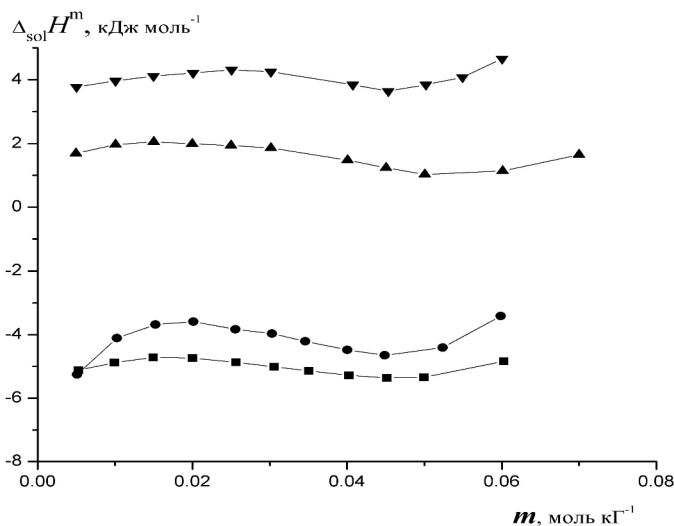
### EFFECT OF *DL*- $\alpha$ -alanyl-*DL*- $\alpha$ -NORLEUCINE ON THE MICELLAR BEHAVIOR OF SODIUM DODECYLSULFATE: A CALORIMETRIC STUDY AT $T=298.15$ K

Smirnov V.I., Badelin V.G.

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

The interaction of surface-active substances with globular proteins attracts much attention of researchers. The study of these interactions promotes an understanding of the effect of denaturation and solubilization of surface-active substances on the membranes of proteins and lipids. Due to the structural complexity of these biomolecules, it is not possible to conduct direct thermodynamic studies. Therefore, as model compounds are widely used amino acids and simple peptides, which are structural units of proteins. The side chains of amino acids and simple peptides differ in size, structure, ability to form a hydrogen bond, hydrophobicity and reactivity. Individually and collectively, these side chains make a significant contribution to the structure and functional capabilities of proteins. The study of the thermodynamics of intermolecular interactions of surfactants, such as SDS (sodium dodecyl sulfate), with amino acids and peptides is necessary to better understand how to develop stable micellar complexes for use in pharmaceuticals.

This work is a continuation of the thermochemical study of the processes of dissolution of amino acids and peptides in aqueous solutions of SDS. In this work, we report the enthalpies of dissolution and the transfer enthalpies of *DL*- $\alpha$ -alanyl-*DL*- $\alpha$ -norleucine (AlaNln) from water to aqueous surfactant (SDS) solutions which were determined by isothermal calorimetry at  $T=298.15$ K. The purpose of this work is to assess the effect of AlaNln concentration on its thermochemical dissolution parameters in aqueous solutions of SDS and to conduct a comparative analysis of the interparticle interactions of AlaGly, AlaAla, AlaVal, and AlaNln with SDS molecules at various surfactant concentrations. The analysis of the obtained data shows that the enthalpies of dissolution and transfer of peptides from water in water solutions of surfactant depend both on their structure, and on the concentration of SDS. The effects of peptide structures and SDS dehydration are important at low concentrations of the surfactant (up to  $m = 0.03$  mol kg<sup>-1</sup> of SDS). Ion - ion interactions predominate at the surfactant concentrations (up to  $m = 0.08$  mol kg<sup>-1</sup> of SDS). Further, the endothermic contribution from hydrophobic - hydrophobic interactions between molecules of peptides and SDS to the total enthalpic effect of interaction becomes determinative.



**Fig.** The enthalpy of dissolution,  $\Delta_{sol}H^m$ , AlaVal (-■-), AlaGla (-●-), AlaGly (-▲-) and AlaNln (-▼-) in SDS water solutions from SDS ( $m$ ) concentration at  $T = 298.15$  K.

Based on the results obtained, the following conclusions can be drawn:

a) the direct dependence of the enthalpy characteristics of dissolution and transfer of alanine dipeptides (AlaGly, AlaAla, AlaVal and AlaNln) on the hydrophobic properties of their side chains {R = -CH, -CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>} in aqueous solutions of SDS in the SDS concentration range  $m = 0 \div 0.07$  mole kg<sup>-1</sup> is not established. This may be due to the fact that in the studied

concentration range of SDS, its molecules form micelles predominantly spherical in shape, where the hydrophobic ends of the (-CH<sub>3</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>) SDS molecules are located inside the sphere and are inaccessible to hydrophobic-hydrophobic interactions with hydrophobic side chains dipeptides. Therefore, the intermolecular interactions of alanyl dipeptides with spherical SDS micelles occur mainly on their surface between the (-NH<sup>3+</sup>, -COO<sup>-</sup>, O = CNH) groups of AlaGly, AlaAla, AlaVal, AlaNln and the ions of Na<sup>+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> SDS groups that are on surfaces of micelles.

## **ОСОБЕННОСТИ АССОЦИИАЦИИ БИОСОВМЕСТИМОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ [Ch][Gly]**

Кручинин С.Е.<sup>1</sup>, Федотова М.В.<sup>1</sup>, Чуев Г.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт теоретической и экспериментальной биологии Российской академии наук, Пуцино, Россия  
kruchininse@gmail.com*

Биосовместимая ионная жидкость (БИЖ) холин-глицин [Ch][Gly] относится к недавно синтезированному классу биосовместимых холинсодержащих ионных жидкостей, функционализированных аминокислотами (ChAA) [1]. Данные соединения в водной среде способны проявлять антимикробную активность, предотвращать дезактивацию и поддерживать структурную стабильность ферментов, стабилизировать нативную структуру белков [2, 3]. С учетом возможности регулирования свойств БИЖ путем замены катиона/аниона или добавок соразворителя, данные соединения могут широко применяться в традиционных приложениях в качестве «зеленых» растворителей [4]), а также в фармацевтике и медицине [5]. При этом взаимодействия биоактивных соединений между собой (ассоциация) существенным образом могут влиять на их биологическую активность. Поэтому изучение особенностей их ассоциации необходимо для понимания биологических функций данных соединений. Однако подобные исследования для ChAA на сегодняшний день практически отсутствуют. В работе представлены результаты исследования особенностей ассоциации БИЖ [Ch][Gly] при стандартных условиях (298 К, 0.1 МПа). Для этой цели использовался метод интегральных уравнений статистической теории жидкости в 1D-RISM (Reference Interaction Site Model) приближении, в рамках которого были рассчитаны атом-атомные функции радиального распределения (ФРР) и на их основе - потенциалы средней силы (ПСС). Анализ ФРР и ПСС позволили установить функциональные группы, определяющие ассоциацию [Ch][Gly], межчастичные расстояния, а также парциальные координационные числа функциональных групп [Ch][Gly].  
*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект N 18-43-370003).*

1. D.-J. Tao, et. al. *J. Chem. Eng. Data*, 2013, **58**, 1542-1548.
2. X.-D. Hou, et. al. *PLoS ONE*, 2013, **8**, 59145.
3. A. Yazdani, et. al. *J. Microb. Biochem. Technol.*, 2016, **8**, 415-421.
4. Q.P. Liu, et. al. *Green Chem.*, 2012, **14**, 304-307.
5. K.S. Egorova, et. al. *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 7132-7189.

## **СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ ХЛОРИДА АЦЕТИЛХОЛИНА В ВОДЕ**

Кручинин С.Е., Федотова М.В., Дмитриева О.А.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
kruchininse@gmail.com*

Ацетилхолин (ACh) – основной нейромедиатор (нейротрансмиттер), участвующий в передаче нервного возбуждения в центральной и периферийной нервной системе [1]. ACh классифицируют как нейротрансмиттер – соединение, наличие которого обеспечивает нормальное функционирование нервной системы, а его дефицит приводит к развитию болезней Альцгеймера и Паркинсона [2]. Из-за разрушающего влияния фермента ацетилхолинэстеразы, при исследовании действия ACh и в фармакологии используют хлорид ацетилхолина (AChCl).

Нейромедиаторы, включая ACh, передают нервные импульсы от нейрона к нейрону. Механизм передачи включает взаимодействие с водой и растворенными в ней молекулами и ионами. Было показано [3], что эти взаимодействия могут влиять на такие свойства нейромедиаторов, как биологическая активность, быстрый метаболизм, а также их абсорбцию нейронами. Следовательно, знание особенностей гидратации подобных соединений необходимо как для понимания процессов с их участием, так и для создания лекарственных средств со схожим функционалом. При этом структурные параметры гидратации ACh остаются практически неизученными. Существующие работы лишь качественно описывают структуру гидратной оболочки ACh [4].

В работе представлены результаты исследования структурных особенностей гидратации катиона ACh в бесконечно разбавленном водном растворе хлорида ацетилхолина (AChCl) при стандартных условиях (298 К, 0.1 МПа), которые были получены методом интегральных уравнений статистической теории жидкости в 1D- и 3D-RISM (Reference Interaction Site Model) приближениях. Расчеты проводились для двух наиболее энергетически выгодных конформеров ACh – *trance-gauche* (TG) и *trance-trance* (TT) [5].

На основе анализа парных и пространственных функций распределения были установлены следующие структурные характеристики гидратации конформеров ACh: расстояния между функциональными группами ACh и ближайшими молекулами воды, гидратные числа функциональных групп и катиона в

целом, число водородных связей, образуемых АСн с молекулами воды. Показано, что у АСн в конформации ТТ полное гидратное число, число водородных связей и гидратные числа некоторых функциональных групп больше, чем в конформации ТГ.

*Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект N 18-43-370003)*

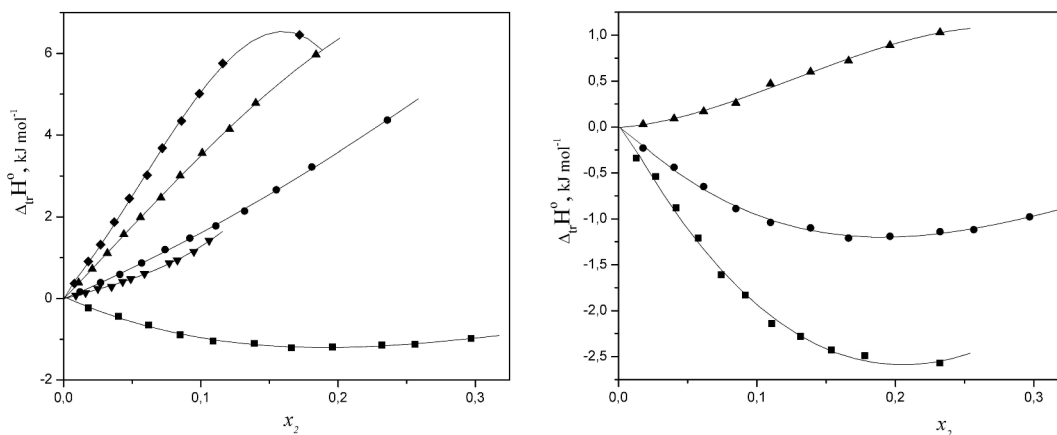
1. S.H. Zeisel, K.A. da Costa. *Nutrition Reviews*, 2009, **67**, 615-623.
2. P.M. Ueland. *Journal of Inherited Metabolic Disease*, 2011, **34**, 3-15.
3. A. Bouchet, et. al. *ChemPhysChem*, 2016, **17**, 232-243.
4. E.C. Hulme, et. al. *Biophys. J.*, 2006, **91**, 2371-2380
5. T. Marino, et. al. *Theor. Chem. Acc.*, 2001, **107**, 8-14.

### INFLUENCE OF *N*-METHYL SUBSTITUTION ON THE ENTHALPIC DISSOLUTION CHARACTERISTICS OF GLYCINE IN MIXED AQUEOUS-AMIDE SOLVENTS AT T=298.15 K

Smirnov V.I., Badelin V.G.

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

The dissolution enthalpies of *N*-methyl glycine in aqueous solution of formamide (FA), *N*-methylformamide (MFA), *N,N*-dimethylformamide (DMF), acetamide (AM) and *N,N*-dimethylacetamide (DMA) with a mole-fraction of amide from  $x_2 = (0 \text{ to } 0.3)$  have been measured at  $T=298.15 \text{ K}$ . The results obtained have been used to calculate the standard enthalpies and transfer of *N*-methyl glycine from water into mixtures as well as the enthalpy coefficients of pairwise interaction ( $h_{xy}$ ) of the solute with amides in aqueous solutions. The interdependence between enthalpy characteristics of *N*-methyl glycine dissolution (transfer) and the composition of (water + amide) mixtures has been established. The results of this work, as well as the data obtained earlier for glycine and alanine in similar mixtures, were compared and discussed.



**Fig.1.** The transfer enthalpies,  $\Delta_{tr}H^\circ$ , of *N*-methyl glycine from  $\text{H}_2\text{O}$  into  $\text{H}_2\text{O} + \text{FA}$  (-■-),  $\text{H}_2\text{O} + \text{MFA}$  (-●-),  $\text{H}_2\text{O} + \text{DMF}$  (-▲-),  $\text{H}_2\text{O} + \text{AM}$  (-▼-) and  $\text{H}_2\text{O} + \text{DMA}$  (-◆-) mixed solvents as a function of the amide mole fraction ( $x_2$ ) at  $T= 298.15 \text{ K}$ .

**Fig.2.** The transfer enthalpies,  $\Delta_{tr}H^\circ$ , of glycine (-■-), *N*-methyl glycine (-●-) and *DL*- $\alpha$ -alanine (-▲-) from  $\text{H}_2\text{O}$  into ( $\text{H}_2\text{O} + \text{FA}$ ) mixed solvents as a function of FA mole fraction ( $x_2$ ) at  $T= 298.15 \text{ K}$

Based on the results obtained, the following conclusions can be drawn:

- a) Replacement of one proton in  $\text{NH}_2$ -group of glycine molecule by  $\text{CH}_3$ -group weakens intermolecular interactions of *N*-methyl glycine with the molecules of amides in aqueous solutions. This is the result of enhanced hydrophobic-hydrophobic interactions of *N*-methyl glycine with amide molecules and the weakening of donor-acceptor interactions;
- b) The significant differences between the enthalpic coefficients of pairwise interactions for *N*-methyl glycine and *DL*- $\alpha$ -alanine suggest that the enthalpic contribution to the pairwise interactions of an amino acid is greatly affected by the position of the methyl group in the amino acid;
- c) Strengthening of the hydrophobic properties of amides in the series:  $\text{FA} < \text{MFA} < \text{DMF} < \text{DMA}$  initiates the

weakening of the paired interactions of glycine, *N*-methyl glycine and alanine with amide molecules in the same order;

d) Comparison enthalpy coefficients of the pairwise interactions of *N*-methyl glycine with the similar coefficients of glycine and alanine gives a linear dependence. This demonstrates a comparable nature of intermolecular interactions of these amino acids with amide molecules in aqueous solutions

e) Despite the similar nature of the intermolecular interactions of glycine, *N*-methyl glycine, and alanine with amide molecules in aqueous solutions, the energy of these interactions becomes weaker in the series: glycine > *N*-methyl glycine > alanine.

### **ТЕРМИЧЕСКИЕ И БАРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ СМЕСИ ВОДА + АЦЕТАМИД**

Макаров Д.М., Егоров Г.И., Колкер А.М.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
dmm@isc-ras.ru*

Исследование влияния давления на межмолекулярное взаимодействие в водных растворах амидов является актуальной задачей. Такие системы представляют интерес поскольку высокое давление вызывает денатурацию белка, а амиды являются удобными биологическими модельными соединениями пептидной связи.

В докладе сообщаются результаты измерения плотности и коэффициентов сжимаемости  $k=(v_0-v)/v_0$  водного раствора ацетамида в интервале давлений от 0.1 до 100 МПа и температурах от 278 до 323 К. Из экспериментальных данных были получены коэффициенты изотермической сжимаемости, коэффициенты объемного термического расширения и коэффициенты давления. Рассмотрены зависимости полученных термических и барических коэффициентов в зависимости от давления, температуры и состава раствора.

Обнаружено, что коэффициент изотермической сжимаемости снижается с первыми добавками ацетамида в раствор до  $x \sim 0.2$  ( $x$  - мольная доля ацетамида), в то же время коэффициент объемного термического расширения и коэффициент давления в этом интервале составов возрастают.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 18-43-370010-р\_центр\_а, 17-03-00309-а).*

### **КИНЕТИКА ДЕНАТУРАЦИИ ЛИЗОЦИМА В СМЕСЯХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С ВОДОЙ**

Магсумов Т.И., Седов И.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
titorax@mail.ru*

Хорошо известно, что большинство смешивающихся с водой органических растворителей дестабилизирует нативную структуру и снижает температуру денатурации при их добавлении к водным растворам белков. Если влияние органических денатурантов на значения температуры, энтальпии и энтропии денатурации неоднократно изучалось для различных систем, то их влияние на скорость, энтальпию активации и механизм анфолдинга остается практически неизученным.

Значения энтальпий активации денатурации и их зависимость от концентрации денатурантов представляют большой интерес для исследования механизма этого процесса. По их величинам можно судить, например, о наличии или отсутствии интермедиатов. Спектроскопические методы, такие как флуоресцентная спектроскопия и спектроскопия кругового дихроизма, могут быть использованы для определения значений константы скорости анфолдинга путем слежения за изменением интенсивности сигнала во времени. Из температурной зависимости констант скорости по уравнению Эйринга можно определить энтальпию активации. С другой стороны, метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по данным о зависимости температуры, соответствующей максимуму пика денатурации, от скорости сканирования позволяет найти энергию активации процесса денатурации, связанную простым соотношением с энтальпией активации. Для простейшего одностадийного необратимого механизма денатурации значения, полученные обоими методами, должны совпасть, для более сложных механизмов они различаются.

Нами изучена кинетика денатурации лизоцима из куриного яичного белка при различных концентрациях диметилсульфоксида. Определены константы скорости и значения энтальпий активации процесса денатурации методами спектрофлуориметрии с использованием приставки быстрого смешения и ДСК. Зависимость температуры максимума пика денатурации от скорости нагревания в методе ДСК нелинейна, имеется загиб при низких скоростях сканирования, что связано с обратимостью процесса денатурации. Поэтому расчет энтальпий активации проводился по данным для высоких скоростей



сканирования. Полученные значения незначительно изменяются при варьировании концентрации органического соразтворителя вплоть до 40 мольных % ДМСО. Кроме того, наблюдается хорошее согласие с энthalпиями активации, определенными по температурной зависимости констант скорости денатурации. Это означает, что химическая денатурация лизоцима диметилсульфоксидом обусловлена прежде всего энтропийным фактором. При этом данные моделирования методом молекулярной динамики показывают, что в ходе анфолдинга лизоцима в смеси воды с диметилсульфоксидом его сольватационная оболочка обогащается органическим компонентом. Данный процесс может быть причиной возрастания энтропии активации с увеличением мольной доли диметилсульфоксида, что приводит к росту константы скорости денатурации при одной и той же температуре.

*Работа выполнена при поддержке гранта 14.Y26.31.0019 Министерства образования и науки РФ.*

### **СОЛЬВОФОБНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСЯХ N-МЕТИЛАЦЕТАМИД+ZnCl<sub>2</sub> В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР**

Елисева О.В., Дышин А.А., Киселёв М.Г.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
eov@isc-ras.ru*

Неорганические ионы, такие как Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> играют существенную роль в различных клеточных процессах. Ион цинка является частью группы микроэлементов, необходимых для живого организма. Он, находясь в клетках, легко связывается с аминокислотами, пептидами, белками, пуриновыми основаниями и нуклеиновыми кислотами. Цинк является кофактором более 300 ферментов. Его физиологическая роль – активизация многих ферментативных реакций. Поэтому взаимодействие ионов цинка с пептидами и белками интересно как научной, так и практической точки зрения.

N-метилацетамид является хорошо известным миметиком белков. Он также широко используется в качестве модели пептидов, поскольку подходит для моделирования водородных связей между группами пептидов. Несмотря на важность N-метилацетамида, как растворителя и модельного соединения, существует очень ограниченное число экспериментальных исследований свойств растворов электролитов в N-метилацетамиде в широком диапазоне температур и концентраций.

Целью работы является получение экспериментальных данных плотности и вязкости растворов ZnCl<sub>2</sub> в N-метилацетамиде при температурах от 35 до 55°C, ΔT=5°C.

Плотность и вязкость растворов хлористого цинка в N-метилацетамиде были измерены при атмосферном давлении при температурах от 35 до 55°C и в диапазоне концентраций от 0 до 1,3 моль·кг<sup>-1</sup>. Из экспериментальных данных были рассчитаны парциальные и кажущиеся мольные объемы всех компонентов в растворах, динамическая вязкость и коэффициенты теплового расширения растворов. В докладе обсуждаются зависимости этих характеристик, как от температуры, так и от концентраций электролита.

*Работа выполнена в рамках государственного задания (номер регистрации 01201260481).*

### **ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ edta-КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(III) В ФАРМАКОПЕЙНОМ АНАЛИЗЕ**

Попова Т.В.<sup>1</sup>, Щеглова Н.В.<sup>2</sup>, Смотрина Т.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия*

<sup>2</sup>*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия*

[tvpopova45@yandex.ru](mailto:tvpopova45@yandex.ru)

Спектрофотометрическим и потенциометрическим методами проведено исследование процесса пероксидного окисления кобальта(II) до кобальта(III) в этилендиаминтетраацетатном (edta) комплексе с целью моделирования антиоксидантной системы и создания методики определения содержания кобальта в лекарственных препаратах. При изучении динамики редокс-процесса были установлены оптимальные условия проведения реакции окисления: показатель кислотности растворов близок к нейтральной среде, мольное соотношение основных компонентов 1:1 и 20-кратный избыток пероксида водорода. Значение термодинамической константы устойчивости edta-комплекса кобальта(III), рассчитанное с использованием зависимости оптической плотности растворов от pH, равно 1,35·10<sup>40</sup>, что превышает константу устойчивости аналогичного хелата кобальта(II) на 24 порядка и свидетельствует о существенно более высокой чувствительности реакции образования edta-комплекса кобальта(III).

Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что в присутствии 20-кратного избытка пероксида водорода в процессе интенсивного каталитического разложения реагента-окислителя на промежуточной стадии процесса происходит образование кинетически неустойчивого диамагнитного двухядерного оксигенированного хелата кобальта(III), в результате деоксигенации которого и происходит формирование устойчивого слабопарамагнитного моноядерного комплекса кобальта(III) насыщенного фиолетового цвета. Следовательно, эта система может быть эффективно использована в составе антиоксидантной композиции, ингибирующей перекисное окисление активными формами кислорода в средах биологических жидкостей.

При изучении динамики редокс-процесса установлено, что одним из определяющих кинетических факторов реакции окисления кобальта(II) является кислотность растворов. Максимальная скорость окисления наблюдается в нейтральных и слабощелочных средах, где происходит интенсивное каталитическое разложение реагента-окислителя с выделением молекулярного кислорода. Реакция образования edta-комплекса кобальта(III) составила основу фотометрической методики определения содержания кобальта. Оптические характеристики хелатов кобальта(II) и кобальта(III) существенно различаются. Электронный спектр поглощения водного раствора этилендиаминтетраацетатного комплекса кобальта(III) является дуплетным с максимумами поглощения на длинах волн 390 и 535 нм.

Предложенный вариант фотометрической методики количественного определения содержания кобальта в виде edta-комплекса кобальта(III) применили для анализа фармацевтического ветеринарного препарата *Кобальта хлорид (лекарственная форма таблетки)*. Отклонение рассчитанного содержания хлорида кобальта в анализируемом образце от регламентированного составило менее 1,0%.

1. Н.В. Щеглова, Т.В. Попова, и др. *Вестник технологического университета*, 2016, **19**, 42-46.
2. А.О. Силкина, Т.В. Попова, Н.В. Щеглова. *Материалы междунар. науч. конф. «Студенческая наука Подмосквью»*, Орехово-Зуево, 2017, 560-564.

### **СТАБИЛИЗАЦИЯ МЕДИ (I) В ПОЛИЯДЕРНЫХ oedph-КОМПЛЕКСАХ МЕДИ (I, II)**

Попова Т.В.<sup>1</sup>, Щеглова Н.В.<sup>2</sup>, Смотрина Т.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия*

<sup>2</sup>*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия*

[tvpopova45@yandex.ru](mailto:tvpopova45@yandex.ru)

Изучение реакций комплексообразования с участием соединений элементов в неустойчивых степенях окисления всегда осложнено легкой окисляемостью низких неустойчивых степеней окисления в водных растворах и образованием промежуточных координационных частиц с реализацией разновалентных состояний элемента в одном координационном полиэдре. Высокая нуклеофильность атомов меди в степенях окисления +1 и +2 и способность образовывать внешнеорбитальные, а, следовательно, реакционно-способные комплексные соединения, обеспечивает и легкость перехода атомов меди из одного состояния окисления в другое. Биоконплексы меди с церуплазмином участвуют в процессах кроветворения, в результате чего медь(II) в биоконплексе восстанавливается до меди(I). Обратный процесс окисления меди(I) в комплексе с оксигеназой и гемоцианином до меди(II) является основным процессом дыхания и доставки кислорода к различным органам и тканям.

В работе показаны особенности формирования координационной сферы оксиэтилидендифосфонатных комплексов меди(I,II) в водном растворе. Установлены оптимальные условия формирования смешанновалентных[ координационных частиц, определен состав образующихся оксиэтилидендифосфонатных комплексов. Математическим моделированием полученных экспериментальных данных рассчитаны константы устойчивости oedph-комплексов меди(I), меди(II) и меди(I,II). Своеобразие строения и потенциальная гептаденатность молекулы оксиэтилидендифосфоновой кислоты (oedph) объясняют образование комплексных частиц неэквивалентного состава и полиядерных комплексных частиц хелатного типа[1].

Спектрофотометрическим методом в видимой и УФ-областях спектра изучена динамика формирования комплексных частиц в водных растворах  $\text{CuCl}_2\text{-oedph}$ ,  $\text{K}_2[\text{CuCl}_3]\text{-oedph}$  и  $\text{CuCl}_2\text{-K}_2[\text{CuCl}_3]\text{-oedph}$  в широкой области значений pH. Графические зависимости оптической плотности растворов от pH отличаются наличием нескольких горизонтальных площадок, соответствующих образованию комплексных частиц определенного состава с мольным соотношением компонентов 1:1, 2:3, 1:2 и 2:1. Отмечено существенное повышение кинетической стабильности меди(I) в гетеровалентном oedph-комплексе меди(I,II).

Для растворов эквимольярной смеси солей мели(I) и меди(II) в условиях постепенного насыщения системы лигандом было установлено, что стабилизация оптической плотности, как результат полного насыщения координационной сферы, происходит в интервале значений  $\Delta pH$  8,0-11,0 при мольном соотношении компонентов (гетеровалентная группа медь(I,II) – oedph) 2:3. Образование гетеровалентного oedph-комплекса меди(I,II) происходит постепенно в широком интервале  $\Delta pH$  1,0-8,0 и сопровождается кинетической стабилизацией меди(I) за счет депротонизации координационной сферы и внутримолекулярной перегруппировки при уменьшении кислотности в интервалах  $\Delta pH$  1-4,  $\Delta pH$  5-6 и  $\Delta pH$  7-8.

1. Т.В Попова, Н.В. Аксенова. *Координационная химия*, 2003, **19**, 803-827.

### **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЛОРИДА МАГНИЯ В N-МЕТИЛАЦЕТАМИДЕ**

Дышин А.А., Елисева О.В., Киселёв М.Г.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
aad@isc-ras.ru*

Неорганические одно- и двухзарядные ионы играют существенную роль в различных клеточных процессах. Магний является одним из важнейших микроэлементов, принимающих участие в метаболических процессах в организме человека, находящийся практически во всех клетках. Он входит в состав заменителей плазмы, регуляторов водно-электролитного баланса, парентерального питания. Наиболее широко применяется хлорид магния. Эта соль магния применяется в дерматологии, стоматологии, офтальмологии и т.д., а также в производстве различных лекарственных препаратов. Хлорид магния также широко используется в пищевой промышленности.

N-метилацетамид является уникальным растворителем, который характеризуется большой величиной диэлектрической проницаемости и высоким дипольным моментом. Эти характеристики позволяют ему хорошо растворять многие соединения, а его небольшая молекула очень удобна для изучения влияния водородных связей пептидных групп, которые являются основой строения белков. Являясь миметиком структуры аминокислот, N-метилацетамид широко используется в качестве модели пептидов и мембран при проведении компьютерного моделирования.

Целью работы является получение экспериментальных денсиметрических и вискозиметрических данных растворов  $MgCl_2$  в N-метилацетамиде в широком диапазоне концентраций и температур.

В работе были измерены плотность и вязкость растворов хлорида магния в N-метилацетамиде при температурах от 308.15 до 328.15 К и в диапазоне концентраций от 0 до 0.083 моль·кг<sup>-1</sup>. Из экспериментальных данных были рассчитаны парциальные и кажущиеся мольные объемы электролита в растворах, динамическая вязкость и коэффициенты теплового расширения растворов. В докладе обсуждаются зависимости этих характеристик от температуры и концентрации электролита.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-03-00309 А).*

### **СПЕЦИФИКА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ «ПЕКТИН-МОНТМОРИЛЛОНИТ»**

Лепилова О.В., Алеева С.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
lov@isc-ras.ru*

Комплекс исследований проведен в рамках обоснования путей совершенствования структурно-сорбционных свойств льноволокнистых материалов [1] и создания на их основе гибридных сорбентов с добавкой слоистых алюмосиликатов [2]. Возможности связывания частиц силикатного наполнителя на льноволокнистом материале определяются взаимодействием с его полимерными компонентами [3], в частности с полиуронидными соединениями, являющимися клеящей основой связующих веществ лубяного пучка [4]. Для вскрытия закономерностей взаимного влияния полиуронидов и глинистого минерала проведены модельные исследования состояния бинарных систем «пектин–монтмориллонит».

С применением комплекса взаимодополняющих методов выявлена специфика формирования нанопоровой структуры композита, которая связана с протеканием ограниченной интеркаляции концевых участков полиуронидных цепей в структуру слоистого минерала. Методом лазерной дифракции [5, 6] экспериментально подтверждены эффекты образования ассоциатных пар с аддитивным возрастанием размера частиц в бинарной системе. Согласно данным рентгеноструктурного анализа это сопровождается

трехкратным увеличением межплоскостного расстояния в структуре слоистого минерала, достигающего 1,0 нм. Добавки монтмориллонита обеспечивают супераддитивный рост параметров поровой структуры, превышающий вклад отдельных компонентов. Для бинарных систем с 20% содержанием монтмориллонита выявлено четырехкратное увеличение суммарного объема пор, что в абсолютных значениях превышает собственный уровень для слоистого минерала. Экспериментально фиксируемое развитие поровой системы свидетельствует, что ассоциация частиц не ограничивается поверхностной адсорбцией и проявлением внешних адгезионных взаимодействий. Миграция влаги из набухшего монтмориллонита в структуру пектина способствует нарушению межцепных водородных связей и локальному набуханию полиуронидных цепей на участках, не связанных с соседними макромолекулами кальциевыми мостиками. Это создает условия для встраивания структурных элементов контактирующих фаз в гидратированные поровые пространства друг друга. Межцепные кальциевые мостики ограничивают глубину взаимопроникновения компонентов системы и толщину межфазного слоя. Выявленные закономерности позволили объяснить природу иммобилизации монтмориллонита на льноволокнистом материале, обеспечивающей неаддитивное повышение сорбционной емкости композитного сорбента.

1. С.В. Алеева, О.В. Лепилова, С.А. Кокшаров. *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*, 2017, 1, 319-324
2. О.В. Лепилова, С.А. Кокшаров, С.В. Алеева. *ЖПХ*, 2018, 91, 1, 98-103.
3. С.В. Алеева, О.В. Лепилова, П.Ю. Курзанова, С.А. Кокшаров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2018, 61, 2, 80-85.
4. С.В. Алеева, С.А. Кокшаров. *Химия растительного сырья*, 2010, 4, 5-10.
5. С.А. Кокшаров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2015, 58, 1, 33-36.
6. С.А. Кокшаров, Корнилова Н.Л., Метелева О.В. *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*, 2014, 1, 167-170.

## ТЕРМОДИНАМИКА И СПЕКТРАЛЬНЫЙ ОТКЛИК ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ BODIPY С БЫЧЬИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ

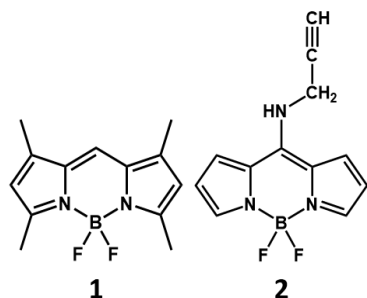
Бочаров П.С.<sup>1,2</sup>, Смирнова У.В.<sup>1,2</sup>, Ксенофонтов А.А.<sup>1</sup>, Антипа Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

<sup>2</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*  
[bochpavl@gmail.com](mailto:bochpavl@gmail.com)

Бор(III)дипиррометенаты (BODIPY) – широкий класс соединений-люминофоров, которые в настоящее время становятся одними из самых универсальных флуоресцентных красителей. Широкий спектр использования данных красителей объясняется их высокой стабильностью, а также легко настраиваемыми спектрально-люминесцентными свойствами (высокие квантовый выход люминесценции, коэффициенты экстинкции и т.д.). Большинство красителей данного класса липофильны, что позволяет использовать их для исследования локализации гидрофобных сайтов биологических молекул, например, белков. Изучение комплексообразования BODIPY красителей с BSA представляет на данный момент большой интерес, поскольку именно сывороточные альбумины являются основными транспортными белками различных по природе частиц. Кроме того, эти соединения отлично подходят для изучения взаимодействий типа лиганд–белок *in vitro*.

Целью данного исследования является изучение термодинамики и спектрального отклика соединений **1** и **2** на присутствие бычьего сывороточного альбумина (BSA) в системе, имитирующей физиологическую среду. Спектрофлуориметрическое титрование системы «фосфатный буфер (pH=7.42) – BSA – BODIPY (DMCO)» показало, что увеличение концентрации BSA вызывает уменьшение квантового выхода флуоресценции люминофора, в случае соединения **1** ~ в 9 раз, а для **2** ~ в 3 раза, что обусловлено взаимодействиями ( $\pi$ -стекинг, водородная связь) BODIPY с гидрофобными участками BSA. Поиск возможных сайтов связывания молекул **1** и **2** с молекулой BSA, а также определение энергий взаимодействия молекул в этих сайтах осуществлялись при помощи молекулярного докинга в программе AutoDock. Результаты докинга позволяют сделать вывод о том, что связывание BODIPY **1** и **2** с молекулой BSA происходит соответственно в сайтах, содержащих ароматические аминокислоты – тирозин и гистидин. Интерпретация полученных данных проведена в рамках теории Штерна-Фольмера. Показано, что константы Штерна-Фольмера для **1** и **2** составляют  $3 \cdot 10^3$  и  $7 \cdot 10^3$   $M^{-1}$ , а  $\Delta G$  процесса комплексообразования составляет - 31 и - 28 кДж/моль,



соответственно, что свидетельствует о самопроизвольности протекания процесса и высокой степени сродства **1** и **2** к BSA. Полученные результаты позволяют предположить, что тушение флуоресценции **1** и **2** в присутствии BSA имеет механизм флуоресцентного переноса энергии (FRET). В связи с этим, основываясь на теории переноса энергии для донорно-акцепторных пар, были оценены параметры FRET. Совокупность полученных результатов свидетельствует, что BODIPY **1** и **2** могут быть успешно использованы для маркировки гидрофобных поверхностей белков.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО МНОГООБРАЗИЯ КАРБАМАЗЕПИНА ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ И НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА МЕТАДИНАМИКИ**

Ивлев Д.В., Опарин Р.Д., Киселев М.Г.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[dvi@isc-ras.ru](mailto:dvi@isc-ras.ru)*

Большинство лекарственных соединений имеют низкую растворимость в воде. Из-за этого биодоступность лекарства сильно ограничена. Однако скорость растворения значительно возрастает в микронизированной форме. Поэтому очень важным направлением в современной фармацевтике является разработка хорошо растворимых форм лекарственных средств. Поскольку большинство лекарственных соединений используются в кристаллической форме, то их растворимость определяется полиморфизмом. Одной из характеристик полиморфизма является конформационное многообразие лекарственного соединения. В представленной работе исследовалось конформационное многообразие карбамазепина.

Карбамазепин является противосудорожным препаратом, используется для лечения эпилепсии и невралгии тройничного нерва, но в большей степени служит в качестве модельного соединения, ввиду огромного набора экспериментальных данных для этого соединения. По этой причине, применение сверхкритических флюидных технологий для получения форм лекарственных соединений с высокой биодоступностью важно протестировать именно на таких соединениях.

В работе было проведено молекулярно-динамическое моделирование карбамазепина в сверхкритическом CO<sub>2</sub> при различных значениях параметров состояния и в CCl<sub>4</sub> при нормальных условиях. Конформационное многообразие карбамазепина было изучено методом метадинамики. Результаты этого исследования обсуждаются в докладе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №16-53-150007 НЦНИ\_а, №17-03-00459 и госзадания (номер регистрации 01201260481).*

### **СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЦЕТАМИДА. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Ивлев Д.В., Киселев М.Г.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[dvi@isc-ras.ru](mailto:dvi@isc-ras.ru)*

Амиды играют большую роль в понимании биохимических процессов. Они являются модельной системой для изучения водородных связей в белках. Особенно важное значение, в этой связи, имеет изучение структуры и динамики сетки водородных связей в смесях ацетамида с водой. Ацетамид может образовывать следующие водородные связи (НВ) с молекулами воды: ОН ... О, ОН ... N и NH ... О. Водородно-связанные кластеры, образованные посредством связей этого типа изучались экспериментальными и квантовохимическими методами. В этих работах было показано, что важную роль в формировании НВ играют многочастичные эффекты, которые могут привести, как к усилению, так и ослаблению взаимодействия.

Таким образом, для понимания структуры сетки водородных связей в смеси ацетамид-вода необходимо молекулярно-динамическое моделирование. В представляемой работе проведено молекулярно-динамическое моделирование водной смеси ацетамида при T=298,15K, диапазоне давлений от 1 до 1000 бар и концентрациях растворов от 0 до 0,4 м.д. ацетамида. Проведено исследование структуры сетки водородных связей. Результаты этого исследования обсуждаются в докладе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-00309.*

### CONSTANTS-THE PARAMETERS OF THE EQUILIBRIUM SOLVATED NITRIC ACID AND WATER

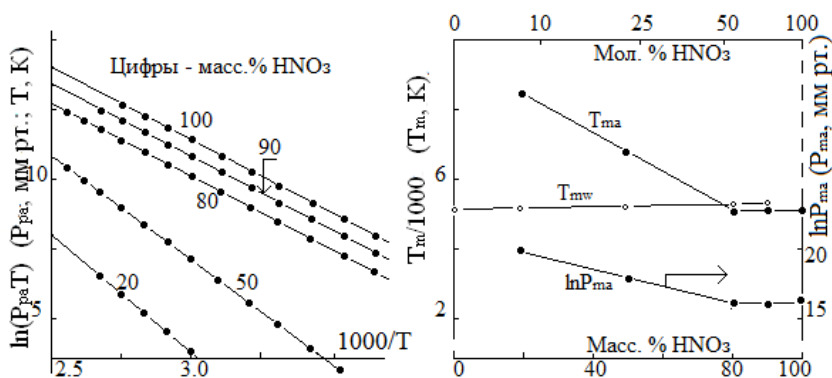
Vitvitskiy A.I.  
Saint Petersburg, Russia  
avitvitskiy@mail.ru

In closed system at a temperature  $T$  (K) equilibrium of aqueous solutions of nitric acid characterize the equilibrium (partial) pressure in the gas phase (to  $\text{HNO}_3$  -  $P_{pa}$ , Pa; to  $\text{H}_2\text{O}$  -  $P_{pw}$ , Pa). The purpose of the report is to show the influence of solvation on the coefficients - the parameters of the temperature-dependent equilibrium pressure of the condensed individual substances [1]

$$P_p = \frac{P_m T_m}{T} e^{(1 - T_m/T)},$$

where  $T_m$  and  $P_m$  - individual factors-parameters (to  $\text{HNO}_3$  -  $P_{ma}$  and  $T_{ma}$ ; to  $\text{H}_2\text{O}$  -  $P_{mw}$  and  $T_{mw}$ ).

On the left figure, the experimental data of the equilibrium state (according to [2]) solvated nitric acid in the coordinates  $\ln(P_p T) - 1/T$  form a logarithmic straight, the constants which determine graphically or analytically. The obtained correlation coefficients varying parameters of the  $P_{ma}$  and  $T_{ma}$  on the concentration of acid in the solution shown in the right figure, there is shown installed in a similar manner the coefficients-parameters  $T_{mw}$  (for clean water  $T_m = 5292.0$  K and  $P_m = 3.620 \cdot 10^9$  Pa [1]). According to the data obtained by reducing the content of  $\text{HNO}_3$  in aqueous solution is below 50 mol.% (below 77.78 wt.%) the magnitude of  $T_{ma}$  and  $\ln P_{ma}$  proportional increase, while constant-parameter  $T_{mw}$  is almost constant with water content in solution 100 - 28 mol.%  $\text{H}_2\text{O}$  (100 - 10 wt.%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Note, the value of  $T_m$  determines the heat of transition the condensed substance in a gaseous state ( $Q_T$ ) at a temperature  $T$  by the equation  $Q_T = R(T_m - T)$  [1].



1. I. Vitvitskiy. Chemicals. Conditions of equilibrium states and conversions. Saarbrucken: LAP, 2017, 55 p. (in Russian) ISBN: 978-3-330-08416-2.
2. The New Handbook of chemist and technologist: Chemical equilibrium. Properties of solutions / Ed. by Simakov S. A. - SPb.: NPO "Professional", 2007, 998 p.

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ $\text{PCl}_5$ - $\text{MCl}_n$ МЕТОДАМИ КОНДУКТОМЕТРИИ И КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,  
Екатеринбург, Россия  
salyulev@ihte.uran.ru

Электропроводность расплавленных смесей молекулярного расплава  $\text{PCl}_5$  с другими низко проводящими молекулярными жидкостями, такими как  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  и др. ( $\kappa = 10^{-10}$ - $10^{-4}$  См/см), и полимерными расплавами  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BeCl}_2$  ( $\kappa = 10^{-3}$ - $10^{-2}$  См/см вблизи температур плавления) измерена в широком интервале температур при повышенных давлениях паров.

Результаты кондуктометрических и спектроскопических исследований свидетельствуют о том, что при смешении индивидуальных расплавов плохо проводящих хлоридов изменяется их природа: в результате химического взаимодействия компонентов в расплавленных смесях в больших количествах появляются заряженные частицы: комплексные хлоридные катионы  $\text{PCl}_4^+$  и анионы  $(\text{M}_k\text{Cl}_{k+m})^{m-}$  ( $k = 1, 2; m = 1-3$ ) поливалентных металлов  $\text{MCl}_n$ . Образуются ионные расплавы, что находит свое отражение в резком

изменении их свойств при смешении индивидуальных жидкостей, например, температур ликвидуса, давления паров, электропроводности – последняя возрастает на несколько порядков (рис.).

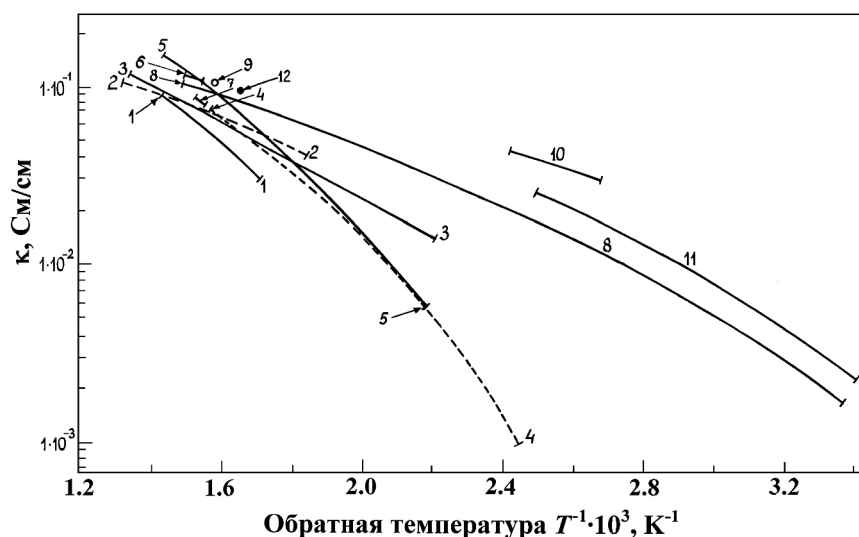


Рис. Электропроводность расплавленных смесей  $MCl_n-PCl_5$  с высокой концентрацией  $PCl_5$  (28–65 мол.%).  $MCl_n$ : 1 –  $ZrCl_4$ , 2 –  $TaCl_5$ , 3 –  $MoCl_5$ , 4 –  $ZnCl_2$ , 5 –  $BeCl_2$ , 6 –  $SnCl_4$ , 7 –  $TiCl_4$ , 8 –  $AlCl_3$ , 9 –  $FeCl_3$ , 10 –  $ICl$ , 11 –  $GaCl_3$  (28 %  $PCl_5$ ), 12 –  $GaCl_3$  (65 %  $PCl_5$ ).

Обсуждаются общие закономерности, присущие образованию такого рода ионных расплавов, их строение и спектроскопические характеристики.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ АГАРОЗА-САХАРА-ВОДА

Масимов Э.А., Прудько В.В., Мусаева С.М., Насирова Б.Д., Багирова С.Р., Ахмедова С.М.  
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан  
[samira@mail.ru](mailto:samira@mail.ru)

Одной из важных групп биополимеров являются полисахариды. Они входят в состав растений, тканей животных и микроорганизмов. Конкретные пути практического использования полисахаридов зависят от ряда факторов, среди которых можно выделить их молекулярную массу, надмолекулярную структуру полимера, состав, свойства. В зависимости от этого их используют в разных отраслях: медицинской, фармакологической, косметической, пищевой и др.

На поведение полисахаридов в водных средах могут оказывать большое влияние различные вещества, способные взаимодействовать с полимерами и водой, но это влияние нередко трудно предсказать и оно требует специального изучения. Практическое использование полисахаридов в конечном счете базируется на реологических характеристиках их водных растворов.

В данной работе рассмотрены растворы одного из полисахаридов, а именно агарозы, являющейся составной частью агара. Исследованы водные растворы агарозы при добавлении разных сахаров (глюкоза, ксилоза, лактоза, мальтоза, сахароза, рафиноза), которые хорошо растворимы в воде. Использовали метод вискозиметрии, поскольку вязкость является одним из тех физических свойств растворов, изучение которых способно пролить свет на влияние, оказываемое например растворенным веществом на структуру растворителя, а также может использоваться в качестве критерия, позволяющего различать вещества обладающие структуроразрушающими или структурообразующими свойствами.

Используя вискозиметр Гепплера проводили измерения в широком интервале температур от комнатной до 70–80°C. При этом, сначала от 70–80°C до комнатной температуры (для установление температуры начала застудневания раствора  $t_{заст.}$ ), а на следующий день от комнатной до температуры полного плавления студня ( $t_{пл.}$ ). Температуры начала застудневания уточняли далее по кинетическим зависимостям вязкости  $\eta = f(t)$  ( $t$ -время). Исходя из полученных данных были также вычислены параметры теплоты активации вязкого течения  $\Delta H$ . Концентрация агарозы составляла 0,5 вес.%, а концентрации сахаров от 0,01 до 0,1 моля.

Результаты исследований показали, что при данных концентрациях сахаров существенных изменений свойств растворов не наблюдается, хотя полученные результаты указывают на незначительное способствование этих добавок процессу студнеобразования. Об этом свидетельствуют повышение вязкости, увеличение теплоты активации вязкого течения, которое характеризует прочность структуры раствора, и небольшое увеличение температур начала застудневания и плавления. Подобное влияние

сахаров можно объяснить рассматривая их влияние на структуру воды. Стабилизация структуры воды очевидно должна препятствовать растворению третьей компоненты в водном растворе (в нашем случае агарозы), а разрушение структуры воды должно способствовать растворению в таком водном растворе третьей компоненты. Поскольку углеводы содержат гидроксильные группы, способные образовывать водородные связи с молекулами воды, то вероятно они должны стабилизировать структуру воды в растворе и тем самым мешать растворению агарозы и следовательно способствовать процессу застудневания.

### **О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ СОЛЬВАТАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Мураева О.А., Панаева Т.Д.

*Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А. Н. Бекетова, Харьков, Украина  
e-mail: muraeva.olga@ukr.net*

В работе [1] был разработан вискозиметрический метод определения чисел гидратации (сольватации) электролитов  $Z$ , который позволяет получать количественную информацию о величине  $Z$  в разбавленных и полуколичественную в концентрированных растворах. На основе литературных и собственных данных о динамической вязкости растворов были рассчитаны  $Z$  более, чем 100 электролитов в водных и неводных растворах в широком диапазоне концентраций и температур.

В данной работе предложено полуэмпирическое уравнение для описания чисел сольватации электролитов  $Z$  в разбавленных водных и неводных растворах:

$$Z = \frac{4\pi}{3V_0} \cdot \left\{ \left( \frac{q\mu}{\varepsilon |kT - U_{св.}|} \right)^{3/2} - B |mr_k^3 - nr_a^3 - (m+n)c^3| \right\}$$

где  $q$  – заряд иона;  $\mu$  – дипольный момент молекулы растворителя;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость растворителя;  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $U_{св.}$  – энергия межмолекулярного взаимодействия молекул растворителя;  $B$  – константа;  $V_0$  – объем, приходящийся на одну молекулу растворителя;  $m$  – количество катионов;  $n$  – количество анионов;  $r_k$  – радиус катиона;  $r_a$  – радиус аниона;  $\rho$  – эффективный радиус пространства в структуре растворителя, которое занимает ион при внедрении в пустоты или в случае замещения.

Это уравнение базируется на структурной модели О. Я. Самойлова. Построение уравнения потребовало введения обобщенного радиуса Онзагера для случаев конкуренции трех вкладов в энергию молекулы растворителя: энергии взаимодействия молекул растворителя друг с другом, энергии взаимодействия растворителя с ионами и кинетической энергии теплового движения.

Используя рассчитанные вискозиметрическим методом [1] значения  $Z$ , была проведена апробация полуэмпирического уравнения, показавшая, что это уравнение адекватно описывает положительную и отрицательную сольватацию в разбавленных растворах; подтверждает наличие критического радиуса катиона и аниона, критической температуры, при которых происходит переход от положительной сольватации к отрицательной; позволяет прогнозировать зависимость чисел сольватации от заряда и размера ионов, диэлектрической проницаемости растворителя, температуры. Полученные результаты полностью согласуются с положениями структурной модели сольватации О.Я. Самойлова и являются также очередной верификацией предложенного в работе [1] метода определения  $Z$ .

1. В.М. Кошкин, О.А. Мураева. *Теорет. и эксперим. химия*, 1985, т. 21, № 5, 627-631.

### **КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ d-МЕТАЛЛОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Гущина А.С., Чеснокова Н.А., Куранова Н.Н., Граждан К.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
oxt705@isuct.ru*

В работе изучено влияние состава водно-органического растворителя на устойчивость комплексов амида изоникотиновой кислоты с ионами меди (II).

Изоникотинамид является структурным изомером никотинамида (витамина В<sub>3</sub>), но проявляет антивитаминные (противоположные) свойства. Изоникотинамид применяется в косметических целях, проявляет жаропонижающие, фибринолитические, антибактериальные свойства, используется в синтезе



противотуберкулезных препаратов. Его комплексы с некоторыми металлами в протонированной форме проявляют антимикобактериальную и противоопухолевую активность.

Медь – важный биологически активный микроэлемент. Основная биохимическая функция меди в организме – участие в ферментативных реакциях в качестве активатора или в составе медьсодержащих ферментов. Изучение координационных свойств амида изоникотиновой кислоты с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  представляет интерес как для координационной, так и бионеорганической химии.

Константы устойчивости комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с изоникотинамидом определялись спектрофотометрическим и потенциометрическим методами. Потенциометрическое титрование проводили с индикаторным стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Измерение потенциала проводилось с точностью  $\pm 0.1$  мВ при ионной силе 0.25 ( $\text{NaClO}_4$ ) и температуре  $25.0 \pm 0.1$  °С. Для определения констант устойчивости комплексов  $[\text{CuL}]^{2+}$  в ячейку помещали 20 мл водно-органического раствора, содержащего 0,02 моль/л  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  и 0,01 моль/л  $\text{HClO}_4$ . В качестве титранта применялся водно-органический раствор изоникотинамида.

Спектры поглощения снимались на двухлучевом сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-1800 в кювете толщиной 1 см при температуре  $25.0 \pm 0.1$  °С. Оптическую плотность раствора измеряли по отношению к чистому растворителю. Исследования проводили при постоянной концентрации изоникотинамида ( $c \approx 0,0001$  моль·л<sup>-1</sup>) и при изменяющейся концентрации перхлората меди (II) ( $c \approx 0,00006943 - 0,002336$  моль·л<sup>-1</sup>).

При расчете констант устойчивости учитывали возможность протекания побочных процессов гидролиза ионов меди(II) и образования билигандных комплексов.

Устойчивость координационного соединения меди(II) с изоникотинамидом несколько увеличивается с ростом концентрации этанола в растворе. Подобное поведение было отмечено также и для никотинамидных комплексов меди(II) [1].

Для исследования причин изменения устойчивости комплексов при изменении состава растворителя будут получены термодинамические характеристики пересольватации участников процесса. Полученные данные позволят проанализировать сольватационные вклады реагентов с позиции сольватационно-термодинамического подхода [2].

*Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ при поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (проект номер 14.Z56.18.877-МК).*

1. В.А. Шарнин, С.В. Душина и др. *Inorganica Chimica Acta*, 2009, **362**, 437-442.
2. В.А. Шарнин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2005, **48**, 44-53.

### **THERMODYNAMICS OF $\beta$ -CYCLODEXTRIN - BENZOIC ACID INCLUSION COMPLEX FORMATION IN WATER-ETHANOL SOLVENTS AT $T = 298.15$ K**

Usacheva T.R.<sup>1</sup>, Kabirov D.N.<sup>1</sup>, Beregova D.A.<sup>1</sup>, Sharnin V.A.<sup>1</sup>, Pham Thi L.<sup>2</sup>, Nguyen Tuan D.<sup>2</sup>, Vu Xuan M.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation*  
<sup>2</sup>*Vietnamese Academy of Science and Technology, Institute for Tropical Technology, Hanoi, Viet Nam*  
[oxt@isuct.ru](mailto:oxt@isuct.ru)

Benzoic acid (BA) is a simple aromatic carboxylic acid, which can be used as an active agent in skin diseases treatment. BA and its sodium salt are widely used as anti-microbial preservatives in food, beverages and cosmetics. However, BA in high doses can affect the liver and kidneys and irritate skin and eyes. In addition, derivatives of BA are highly dangerous for living organisms. In order to eliminate these side effects and increase the solubility of poorly soluble compounds in water, a complex formation with cyclodextrins (CDs) can be applied. CDs are bucket-shaped macroheterocycles with a hydrophilic shell and hydrophobic internal cavity. Their cavity can include a wide range of biologically active molecules. This host-guest inclusion can increase the solubility, stability, and overall bioavailability of complexed formation.

In this study inclusion complex of BA with  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) was obtained in water-ethanol solvents. The efficiency (H) of complex synthesis in binary mixtures is greater than in water and reached maximum value at 0.1 mol. fr. EtOH. Results of FTIR spectroscopy analysis showed that the main difference in the spectra of the acids and inclusion complex was observed in the frequency range from 2500 to 3100  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to aromatic hydrogen vibrations. These vibrations are highly attenuated in complex. Phase solubility and differential scanning calorimetry studies revealed that in water the complex was obtained with 1:1 stoichiometric ratio and a increasing the solubility of BA. The logarithm of stability constant in water was found to be  $\lg K = 1.99$ , in agreement with the literature values ( $\lg K = 1.94$  [1],  $\lg K = 2.6$  [2]).

The thermodynamic parameters for the reaction of  $[\beta\text{-CD BA}]$  complex formation in  $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH solvents were determined from calorimetric experiments carried out by means of the calorimetric titration system TAM III (TA Instruments) at  $T = 298.15$  K. The heat effects of mixing  $\beta$ -CD solutions with BA were obtained in water-ethanol

mixed solvents containing X(EtOH)=0.00, 0.10, 0.20 and 0.30 mol. fr. at pH = 3.6 at  $T = 298.15$  K. However, at X(EtOH)=0.30 mol. fr., according to the calorimetric titration data, no complex formation occurs. When transferring from H<sub>2</sub>O to H<sub>2</sub>O-EtOH solvents complex stability decreases from  $\lg K = 2.4$  to  $\lg K = 0.7$ , therein reaction exothermicity increases from -12.2 kJ/mol to -44.3 kJ/mol. A decrease in the entropic contribution to changing the reaction Gibbs energy was observed.

The calorimetric measurements were carried out at the Institute of Thermodynamics and Kinetics of Chemical Processes of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT) using the equipment of the Center for Collective Use of ISUCT. The research is funded by Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under grant number 104.06-2017.329.

[1] T. Higuchi, K.A. Connors. *Adv. Anal. Chem. Instrum.*, 1965, **4**, 117–212.

[2] I. Terekhova, M. Kozbial, R. Kumeev, P. Gierycz. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **514**, 341–346.

### THERMODYNAMICS OF COMPLEX FORMATION BETWEEN HYDROXYPROPYL- $\beta$ -CYCLODEXTRIN AND QUERCETIN IN WATER-ETHANOL SOLVENTS AT $T = 298.15$ K

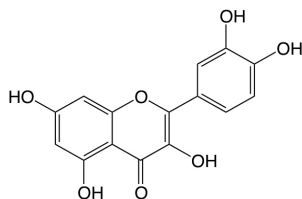
Usacheva T.R.<sup>1</sup>, Kabirov D.N.<sup>1</sup>, Beregova D.A.<sup>1</sup>, Sharnin V.A.<sup>1</sup>, Biondi M.<sup>2</sup>, Mayol L.<sup>2</sup>, Giancola C.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

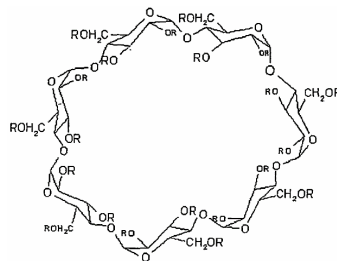
<sup>2</sup>University of Naples Federico II, Naples, Italy

[oxt@isuct.ru](mailto:oxt@isuct.ru)

Quercetin (QCT) or 3,5,7,3',4'-pentahydroxyflavone is one of the flavonoids whose biological activity, along with strong antioxidant properties, provides a wide range of possible pharmacological applications. However, low solubility and in low bioavailability of QCT make its application difficult [1]. In order to increase the solubility of poorly soluble compounds in water, one can use cyclodextrins (CDs). CDs are macroheterocycles with a hydrophilic shell and a hydrophobic internal cavity. Their cavity can include a wide range of moderately water-soluble molecules. Because of a host-guest complexing the solubility, stability, and overall bioavailability of QCT increase. The interaction between QCT and hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin (HP $\beta$ CD) was studied by calorimetric titration with the TAM III (TA Instruments) microcalorimeter in water-ethanol mixed solvents containing X(EtOH)=0.00, 0.05, 0.10, 0.20 and 0.50 mol. fr. at pH = 3.6, 7.0 and 8.1 at  $T = 298.15$  K.



a



b

Structural formulas of QCT (a) and HP $\beta$ CD (b).

Calorimetric data confirm the molecular complex formation between HP $\beta$ CD and QCT a stoichiometric ratio of 1:1 in X(EtOH)=0.00, 0.05, 0.10 mol fractions solvents at pH = 7.0 and pH = 8.1. The logarithm of stability constant in water was found to be  $\lg K = 3.8$ , in agreement with the literature value ( $\lg K = 3.6$  [2]). It has been established that the addition of ethanol to water leads to an insignificant decrease in the stability of the complex from  $\lg K = 3.8$  to  $\lg K = 3.6$ , therein reaction exothermicity increases from -4.9 kJ/mol to -7.3 kJ/mol. An increase in the exothermicity of complexation with a decrease in the entropic contribution to changing the reaction Gibbs energy was observed. However, in these solvents containing X(EtOH)=0.20 and 0.50 mol. fr. at pH = 7 and X(EtOH)=0.10 mol. fr. at pH = 3.6, according to the calorimetric titration data, no complex formation occurs.

The calorimetric measurements were carried out at the Institute of Thermodynamics and Kinetics of Chemical Processes of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT) using the equipment of the Center for Collective Use of ISUCT. The authors thank the University of Naples Federico II for the financial support of their.

[1] F. D'Aria et al. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, **130**, 451-456.

[2] Liu M., L. Dong et al. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 2013, **115**, 854-860.

## ВЛИЯНИЕ ВОДНО-АЦЕТОНОВОГО И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОГО РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ГЛИЦИНА

Исаева В.А., Шарнин В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

E-mail: kvol1969@gmail.com

Тепловые эффекты реакции протонирования глицина определены калориметрическим методом при 298 К в водно-этанольных ( $\mu = 0.1$  (NaClO<sub>4</sub>)) и водно-ацетоновых ( $\mu = 0.3$  (NaClO<sub>4</sub>)) растворителях переменного состава. Установлено, что в водном растворе присоединение протона к глицину сопровождается невысоким экзотермическим эффектом ( $\Delta H_r = -4.45$  кДж/моль ( $\mu = 0.1$ ),  $\Delta H_r = -4.58$  кДж/моль ( $\mu = 0.3$ )), который при добавлении в водный раствор органических соразтворителей изменяется незначительно (рис.).

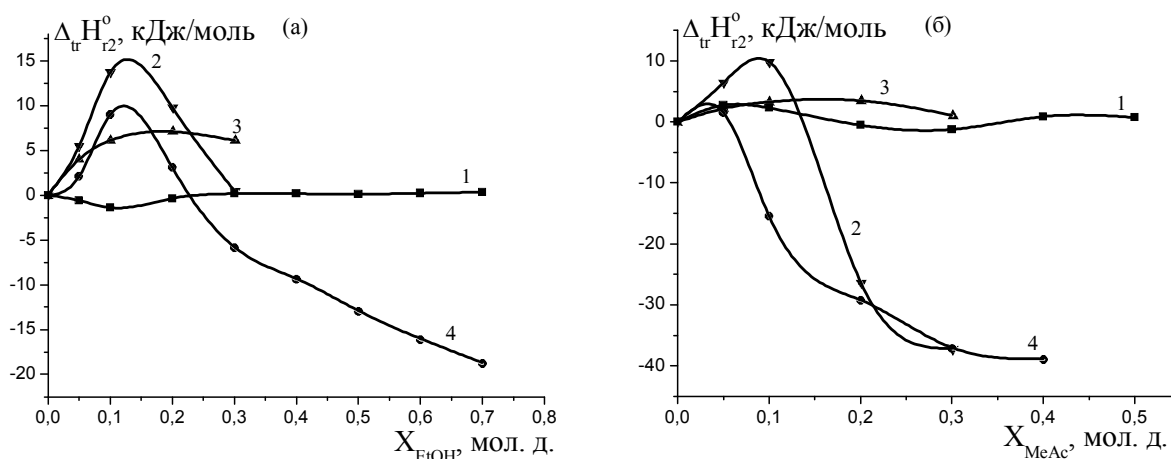


Рисунок. Влияние водно-этанольного (а) и водно-ацетонового (б) растворителя на изменение энтальпии: 1 – реакции протонирования глицина, 2 – сольватации глициний-иона, 3 – сольватации глицина, 4 – сольватации протона

Для анализа сольватационных вкладов реагентов в изменение энтальпии реакции использовали данные об энтальпиях пересольватации протона и глицина в водно-этанольном растворителе [1, 2] и глицина в растворителе вода-ацетон [3]. Энтальпии пересольватации протона в водно-ацетоновых смесях рассчитали, исходя из значений  $\Delta_r H^\circ$  хлорной кислоты [4] и ее аниона [5]. Показано (рис. 1), что незначительное изменение теплового эффекта реакции протонирования глицина в водно-этанольных и водно-этанольных растворителях связано с взаимокompенсацией энтальпий пересольватации протона и глициний-иона в этих средах при малом изменении  $\Delta_{tr} H$  глицина.

1. А.В. Невский, В.А. Шорманов, Г.А. Крестов, Е.С. Пирогова. *Изв. ВУЗов, Химия и хим. технология*. 1984. Т. 27. № 6. С. 730-733.
2. С.Н. Sprink, М. Auker. *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. № 8. P. 1742-1747.
3. В.И. Смирнов, В.Г. Баделин, И.Н. Межевой. *Изв. ВУЗов, Химия и химическая технология*. 2003. Т. 46. Вып.1. С.90-93.
4. В.А. Шарнин, В.А. Шорманов, Г.А. Крестов. *Журн. физич. химии*. 1979. Т. 53. № 3. С. 600-604.
5. В.А. Шорманов, В.А. Шарнин, А.В. Нищенков, Г.А. Крестов. *Коорд. химия*. 1983. Т. 9. Вып. 1. С. 81-85.

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А.

Институт физики им. Х.И.Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

[amilraliev@mail.ru](mailto:amilraliev@mail.ru)

Факторы молекулярной релаксации солей актуальны и в бинарных системах [1–12]. В системах с двумя сортами молекулярных ионов, есть еще один механизм, если различные ионы имеют близкие по частотам внутренние колебания. Тогда релаксация колебания  $\nu_i$  одного иона сопровождается возбуждением колебания  $\nu_j$  другого иона, а разница энергий передается решётке. Такой обмен реализуется при:  $\nu_i > \nu_j$ ,  $\nu_i - \nu_j < \nu_m = k_B T_D (h \cdot c)^{-1} = T_D \cdot 0.6938 \text{ см}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , где  $\nu_m$  – максимальная частота

фононов,  $\text{см}^{-1}$ ;  $T_D$  – температура Дебая, К. Обычно для солей  $T_D > 300$  К и  $\nu_m > 208$   $\text{см}^{-1}$ . Поэтому можно найти систему, где выполняются условия. Объектами выбраны соли  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и системы  $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ ,  $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ . Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждались лазером ЛГ-106м-1 и регистрировались спектрометром ДФС-52М в области колебаний  $\nu_3(\text{NO}_2^-)$ ,  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$ ,  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  и  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  от 800 до 1170  $\text{см}^{-1}$  при температурах 20 – 640°C. Проанализированы температурные зависимости ширины  $\delta$  контуров  $\nu_1(A)$  колебаний  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в солях  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и в системах  $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ ,  $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ . Сравнение ширины  $\delta$  контура  $\nu_1(A)$  колебаний  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в системах с такими данными для солей  $\text{KNO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  показывает, что величины  $\delta$  выше в спектре КР систем. В системах разность  $\nu_i - \nu_j$  частот  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  меньше, чем  $\nu_m$  системы и условие выполнено. Возможна диссипация энергии  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{CO}_3^{2-}$  с последующим возбуждением  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  или  $\text{SO}_4^{2-}$  и рождением фонона. Разница в частотах попадает в область высокой плотности состояний фононного спектра [1–12].

1. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. *Физика твердого тела*, 2017, **59**, 736-740.
2. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. *Оптика и спектроскопия*, 2017, **123**, 575-578.
3. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, А.И. Акаева. *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1*, 2017, **32**, № 2, 29-38.
4. З.А. Алиев, М.Г. Какагасанов, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, А.И. Акаева. *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1*, 2017, **32**, № 3, 39-43.
5. А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев. *Инженерная физика*, 2017, № 8, 84-93.
6. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев. *Оптический журнал*, 2018, **85**, 12-16.
7. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, А.М. Амиров. *Журнал структурной химии*, 2018, **59**, 85-91.
8. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. *Физика твердого тела*, 2018, **60**, 341-345.
9. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, А.М. Амиров. *Известия высших учебных заведений. Физика*, 2018, **61**, № 2, 80-86.
10. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. *Журнал физической химии*, 2018, **92**, 403-408.
11. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. *Неорганические материалы*, 2018, **54**, 274-280.
12. З.А. Алиев, М.Г. Какагасанов, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, А.И. Акаева. *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1*, 2018, **33**, № 1, 28-36.

## **РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ**

Ухов С.А.

*АО «Восход» - Калужский радиоламповый завод, Калуга, Россия  
ukhov-s@mail.ru*

Моделирование состояния ценных элементов в водных растворах, осложненного комплексообразованием, для описания и предсказания поведения катионов важно при решении многих задач, в том числе: извлечения и очистки редких и радиоактивных элементов; получения специальных материалов для медицинской диагностики и наноматериалов; электрохимических методов анализа редких элементов; переработки ядерного топлива и пр.

Влияние среды на комплексообразование – не модная, но далеко непроработанная проблема, что особенно проявляется при моделировании состояния ценных микроэлементов в растворах. При этом, вопросы не ограничены только описанием состояния элемента в широких диапазонах концентраций. Возникает проблема реализации математической модели ступенчатого комплексообразования.

Имеющиеся подходы посвящены узким вопросам и, как правило, при изменении условий проведения процессов, или экспериментов, требуют серьезные количественные корректировки параметров. Создание универсальных наиболее полных термодинамических моделей многокомпонентных растворов с учетом изменения коэффициентов активностей является целью данной работы.

Для расчета коэффициентов активности применена теория специфических межйонных взаимодействий Брэнстеда–Гугенгейма–Скэтчарда (Specific Ion Interaction Theory, SIT), использующая уравнение Дебая–

Хюккеля в третьем приближении, в упрощенном виде – с одним линейным параметром для одной пары противоионов.

В общем случае последовательность разработки модели состояния элемента в растворе осуществляется в соответствии со схемой:

1. Расчет параметров зависимости коэффициентов активности частиц и констант образования комплексных соединений элемента от ионной среды по данным при разных концентрациях фоновых индифферентных электролитов.
2. Создание и реализация модели раствора с учетом закона действующих масс.
3. Уточнение и перерасчет параметров (в том числе термодинамических констант образования) по оригинальным экспериментальным данным об измеряемых величинах в различных средах. Расчетные исследования. Тестирование модели.
4. Уточнение модели. При необходимости – усложнение модели.

Для решения трудоемких вычислительных задач, которой, например, является решение сложной системы нелинейных уравнений, предложен пакет программ Mathcad.

Управление сходимостью вычислений сведено к начальному приближению функции закомплексованности катиона ценного элемента и к точности вычислений (STOL).

В данной работе успешно реализованы модели состояния индия (III), кадмия и других элементов в перхлоратных, хлоридных и сульфатных водных растворах при обычных условиях. Несмотря на накопление к настоящему времени обширного экспериментального материала, решение изложенных проблем сдерживалось осложненностью, или отсутствием как математического, так и инструментального фундамента. Положительный опыт приложения SIT и Mathcad показывает возможность достаточно простого решения проблемы учета эффектов среды при описании комплексообразования с удовлетворительной погрешностью.

### **РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР–ТВЕРДАЯ ФАЗА В СИСТЕМАХ NiCl<sub>2</sub>–DMSO–S ПРИ 298 К (DMSO–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД, S=N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД, 1,4-ДИОКСАН)**

Субботин А.А., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю.

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия  
n.bogachev@spbu.ru*

Отсутствие общей надежной теоретической модели, позволяющей качественно и количественно предсказывать процессы в трехкомпонентных растворах электролитов, оставляет экспериментальный путь единственным методом изучения таких систем.

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования равновесия раствор – твердая фаза в системах, содержащих хлорид никеля в качестве солевого компонента и бинарный органический растворитель, состоящий из смесей диметилсульфоксида (DMSO) с N,N-диметилацетамидом (DMA) и 1,4-диоксаном (DX). Экспериментально найдены области составов бинарного растворителя, которым соответствуют ветви кристаллизации соединений разного строения, структура которых была определена методом рентгеноструктурного анализа. Причины формирования кристаллосольватов строго определенного строения, а также протяженность областей кристаллизации, проанализированы с позиции теории жестких и мягких кислот и оснований [1], донорно-акцепторных взаимодействий ион – растворитель [2, 3], и на основании анализа структуры получаемых комплексов. Обнаружено, что составы сольватов и области их кристаллизации зависят от донорного числа компонентов бинарного растворителя: в обеих исследованных системах практически на всем диапазоне составов растворителя кристаллизуются сольваты, содержащие координированные молекулы растворителя с большим донорным числом – диметилсульфоксидом. В обеих системах наблюдается понижение концентрации насыщенного раствора хлорида никеля в смешанном растворителе относительно аддитивно рассчитанных величин. Состав равновесных сольватов и области их кристаллизации представлены в таблице ниже.

Тройная система	Область кристаллизации	Состав сольвата
NiCl <sub>2</sub> – DMSO – DMA	$0 < X_{DMA} < 0.9$	[Ni(DMSO) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]
	$X_{DMA} = 1$	[Ni(DMA) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]
NiCl <sub>2</sub> – DMSO – DX	$0 < X_{DX} < 0.9$	[Ni(DMSO) <sub>6</sub> ][NiCl <sub>4</sub> ]
	$X_{DX} = 1$	NiCl <sub>2</sub> (DX)

*Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 18-33-00636).*

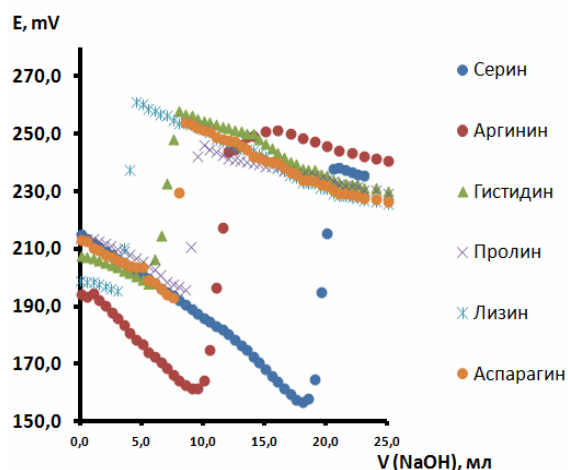
Работа выполнена при содействии ресурсных центров Научного парка СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования", "Оптические и лазерные методы исследования вещества" и "Термогравиметрические и калориметрические методы исследования"

1. Y. Marcus. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91 (16), 4422-4428.
2. V. Gutmann. *Coord. Chem. Rev.*, 1976, 18, 225.
3. U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger. *Montashefte für Chemie*, 1975, 106, 12354.

### УСТАНОВЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ БИОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Томашевский И.А.<sup>1</sup>, Голованова О.А.<sup>1</sup>, Анисина С.В.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия  
[golovanoa2000@mail.ru](mailto:golovanoa2000@mail.ru)

Особенности комплексообразования биогенных катионов, в частности, ионов кальция (II) и протеиногенных аминокислот, являются актуальным в научном мире, поскольку нарушение регуляции данных соединений провоцирует возникновение патологических изменений, которые являются причиной порядка 150 заболеваний. Данное явление связано с целым рядом факторов экзогенного и эндогенного характера, активно проявляющих себя в последнее десятилетие [1,2]. По данным причинам, задача данного исследования - установление прямых и косвенных параметров комплексообразования между  $Ca^{2+}$  и рядом жизненно важных аминокислот, участвующих в обмене веществ в организме человека. В качестве метода анализа использовалось потенциометрическое титрование, в качестве объекта исследования – 14, различных по своему строению и функциональных групп аминокислот. В результате обработки экспериментальных интегральных кривых (рис.) потенциометрического титрования, получены важнейшие характеристики комплексообразования - энтальпия, энтропия, энергия Гиббса комплексообразования, также охарактеризована кинетика комплексообразования путем ввода полуколичественного критерия  $\delta$  (чем выше его значение, тем более стабильным является комплекс), табл.:



**Рис.** Интегральные кривые титрования  $Ca^{2+}$  ( $C = 10^{-3}$  M) и АК ( $C = 10^{-2}$  M)

Табл. 1 Основные параметры комплексообразования системы " $Ca^{2+}$ - АК"				
АК	$\Delta H_{298}^{\circ}$ КДж/моль	$\Delta S_{298}^{\circ}$ Дж/моль · К	$\Delta G_{298}^{\circ}$ КДж/моль	$\delta$
Lys	-39.9	-130.7	-0.97	1.1
Asn	-37.1	-118.9	-1.69	0.9
Pro	-35.4	-110.2	-2.58	3.1
Arg	-47.4	-146.0	-3.85	5.3
Ser	-41.2	-107.6	-9.11	1.9
His	-47.4	-125.7	-9.94	1.4

Среди аминокислот наибольший энергетический эффект возникает при комплексообразовании ионов  $Ca^{2+}$  с серином и гистидином. Это связано с присутствием имидазольной, -амино и -гидроксидной групп в данных молекулах, координирующих по -N и -O атомам ионы  $Ca^{2+}$ , а также меньшим числом атомов углерода в углеродном скелете молекул. Что касается скорости образования и разрушения комплекса, то самые стабильные комплексы с ионами  $Ca^{2+}$  - у аргинина и пролина, самые лабильные - у аспарагина и лизина.

1. О.А. Голованова. Патогенные минералы в организме человека, 2007, 395.
2. О.А. Голованова, Е.В. Россеева, О.В. Франк-Каменецкая. *Вест. СПбГУ*, 2006, 2, 123.

## САМОСБОРКА, СТРУКТУРА И КРОСС-[2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ПСЕВДОДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АММОНИОАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Сазонов С.К.<sup>1</sup>, Ушаков Е.Н.<sup>1,2</sup>, Мартьянов Т.П.<sup>1,2</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>,  
Кузьмина Л.Г.<sup>3</sup>, Стрельников И.Г.<sup>1,2</sup>, Громов С.П.<sup>1</sup>

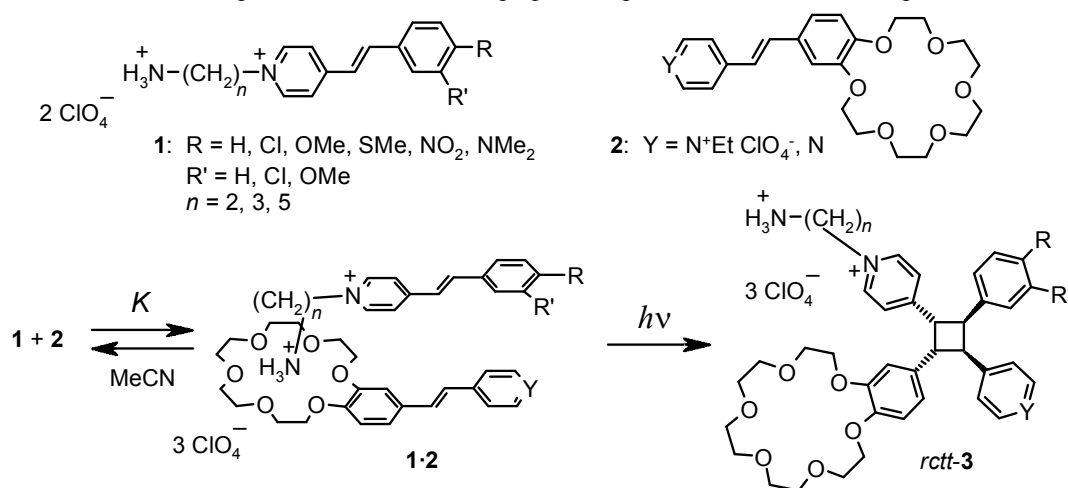
<sup>1</sup> Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

ssazon@photonics.ru

Синтезированы новые стироловые красители **1** с *N*-аммониоалкильным заместителем в пиридиновом остатке и с различными заместителями в бензольном цикле [1,2]. Фотохимические свойства красителей **1** и 18-краун-6-содержащих стирилпиридинов **2** изучены методами электронной спектроскопии. В MeCN эти соединения легко подвергаются обратимой *E-Z*-фотоизомеризации и слабо флуоресцируют. Было обнаружено, что краун-эфирный фрагмент **2** связывается с аммонийной группой соединения **1**, в результате образуется псевдодимерный комплекс **1·2** с расположением двух стироловых хромофоров один над другим по типу “голова-к-хвосту” благодаря π-π-взаимодействиям. Константы устойчивости комплексов **1·2** были измерены с помощью спектрофотометрического и ЯМР <sup>1</sup>H-титрования.



При облучении видимым светом комплексов **1·2** протекает стереоспецифическая реакция кросс-[2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием единственного *rctt*-изомера несимметричного производного циклобутана **3** с квантовыми выходами до 0.016. Строение красителей **1**, комплексов **1·2** и циклобутанов **3** изучено методом РСА. Такие супрамолекулярные системы могут быть использованы для оптической записи и хранения информации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-13-00076).

1. Е.Н. Ушаков, А.И. Ведерников, С.К. Сазонов, Л.Г. Кузьмина, М.В. Алфимов, Дж.А.К. Ховард, С.П. Громов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 562–572.
2. S.P. Gromov, A.I. Vedernikov, S.K. Sazonov, L.G. Kuz'mina, N.A. Lobova, Y.A. Strelenko, J.A.K. Howard. *New J. Chem.*, 2016, **40**, 7542-7556.

## РАСТВОРИМОСТЬ И СТРОЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СИСТЕМАХ CdX<sub>2</sub>-S-DX (X=Cl, Br, I; S - ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД, N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД; DX - 1,4-ДИОКСАН) ПРИ 298 К

Толмачев М.В., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю.

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия  
makstolm@gmail.com

На сегодняшний день отсутствует теоретическая концепция, позволяющая в полной мере объяснять и предсказывать явления и процессы, протекающие в многокомпонентных системах, содержащих электролиты. Все имеющиеся на данный момент работы в данной области посвящены главным образом разбавленным растворам солей элементов главных подгрупп, в которых слабо выражено или отсутствует

ацидокомплексобразование, в то время как соли переходных элементов исследуются в меньшей степени. В то же время, результаты исследования именно этих систем могут найти применение в практически важных областях, таких как катализ, синтез лекарственных препаратов, совершенствование многих технологических процессов, связанных с приготовлением насыщенных растворов высоких концентраций или высаливанием солей. Соединения, формирующиеся в таких многокомпонентных гетерогенных системах, могут быть эффективными прекурсорами в синтезе большого количества соединений.

В настоящей работе представлены результаты исследования тройных систем, содержащих галогениды кадмия и смешанный органический растворитель. Проанализировано влияние галогенид-иона, а также природы растворителя на формирование и термическую устойчивость соединений, равновесных с насыщенным раствором, а также на профиль изотермы растворимости. Было показано, что в системах, содержащих в качестве одного из растворителей диметилсульфоксид происходит увеличение его донорной способности за счет разрушения ассоциатов в собственной структуре растворителя, что приводит к увеличению содержания диметилсульфоксида в составе сольватов, в то время как в системах с диметилацетамидом такого эффекта не наблюдалось. Причины формирования кристаллосольватов определенного строения и протяженность областей их кристаллизации на всем диапазоне составов смешанного растворителя были проанализированы с точки зрения теории ЖМКО [1] и представлений о донорно-акцепторных свойствах компонентов растворителя [2, 3]. Обнаружено, что составы сольватов и области их кристаллизации зависят от донорного числа компонентов бинарного растворителя: большую суммарную протяженность ветвей кристаллизации имеют сольваты, содержащие в качестве лиганда растворитель с большим донорным числом.

*Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 18-33-00636).*

*Работа выполнена при содействии ресурсных центров Научного парка СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования", "Оптические и лазерные методы исследования вещества" и "Термогравиметрические и калориметрические методы исследования"*

1. Y. Marcus. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, **91** (16), 4422-4428.
2. V. Gutmann. *Coord. Chem. Rev.*, 1976, **18**, 225.
3. U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger. *Montashefte für Chemie*, 1975, **106**, 12354.

#### **РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР–ТВЕРДАЯ ФАЗА В СИСТЕМАХ $CdX_2$ –DMF–DMA (X = Cl, Br, I; DMA–N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД, DMF–N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД) ПРИ 298 К**

Макарова А.А., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю.

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия  
n.bogachev@spbu.ru*

Экспериментальное изучение многокомпонентных растворов солей переходных элементов имеет большое значение для химии растворов, что вызвано отсутствием единой описательной модели, подходящей как для описания процессов, происходящих в таких системах, так и для предсказания наблюдаемых результатов. Так, например, влияние состава смеси растворителей с близкими физико-химическими свойствами на состав и структуру кристаллизующихся из насыщенных трехкомпонентных растворов соединений может быть выявлено только путем непосредственного эксперимента, что в свою очередь помогает лучше понять способы направленного синтеза соединений с заданными свойствами из подобных других систем.

В настоящей работе определена растворимость галогенидов кадмия на всем диапазоне составов бинарного растворителя DMA-DMF при 298.15 К, а также выделен ряд новых сольватов. Обнаружено, что во всех трех исследованных системах изотермы растворимости солей кадмия расположены выше гипотетической изотермы аддитивной растворимости, т.е. во всей области составов смешанного растворителя наблюдается всаливание солевых компонентов. Установлено, что в системе  $CdI_2$ –DMA–DMF варьирование состава смешанного растворителя позволяет получить только два смешаннолигандных кристаллосольвата ( $[Cd(DMA)_4(DMF)_2][Cd_2I_6]$  и  $[Cd(DMA)_2(DMF)_4][Cd_2I_6]$ ) из девяти теоретически возможных, структура полученных сольватов была определена методом монокристаллического РСА. Анализ областей кристаллизации сольватов показал, что протяженность полей кристаллизации сольватов меняется симбатно донорной силе растворителя, входящего в состав соединений: во всех системах большую суммарную протяженность имеют ветви кристаллизации сольватов, содержащих лиганд с большим донорным числом (диметилацетамид). Структурный мотив кристаллосольватов определяется относительной мягкостью ионов солевого компонента: образование сольватов с островным мотивом структуры происходит в системе, содержащей мягкие ионы (иодид кадмия). Образование полимерных сольватов отмечено для систем, содержащих ионы, сильно



различающиеся по мягкости (хлорид и бромид кадмия). Для изученных тройных систем характерно сохранение структурного мотива сольватов, кристаллизующихся в бинарных подсистемах.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 18-33-00636).

Работа выполнена при содействии ресурсных центров Научного парка СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования" и "Оптические и лазерные методы исследования вещества".

## ПРИМЕНЕНИЕ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ТАНТАЛА

Петричко М.И.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>2</sup>, Симоненко Е.П.<sup>2</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>2</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт тонких химических технологий, Московский технологический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
n\_simonenko@mail.ru

Как известно, объёмные и тонкоплёночные материалы в системе  $ZrO_2-Ta_2O_5$  являются перспективными твёрдыми кислотными катализаторами, а также благодаря высокой диэлектрической проницаемости востребованы в электронике при создании МДМ- и МДП-структур. Их эффективность существенно зависит от микроструктурных особенностей материала и его однородности по химическому составу. При этом в качестве одного из наиболее перспективных методов направленного синтеза оксидных наноматериалов различного типа следует отметить золь-гель технологию, основанную на применении в качестве прекурсоров координационных соединений с управляемым составом координационной сферы, определяющим их реакционную способность и, соответственно, свойства формируемых продуктов [1-4]. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса синтеза нанокристаллических оксидов в системе  $ZrO_2-Ta_2O_5$  с использованием в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов.

Синтез комплексов в ходе исследования контролировался спектральными методами, а реологические свойства их растворов в ходе гидролиза и поликонденсации изучались с помощью ротационной вискозиметрии. Формируемые гели подвергались ступенчатой сушке с образованием ксерогелей, термическое поведение которых в токе воздуха изучалось с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа. Было показано, что до 350°C наблюдается окисление органических компонентов, а при более высокой температуре – образующегося в результате пиролиза углерода. Кристаллическая структура получаемых порошков изучалась с помощью рентгенофазового анализа, а высокодисперсное состояние подтверждалось методом растровой электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МД-5535.2018.3.

1. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, **57**, 307-312.
2. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, **57**, 1521-1528.
3. N.P. Simonenko, V.A. Nikolaev, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, **61**, 929-939.
4. N.P. Simonenko, Ph.Yu. Gorobtsov, N.N. Efimov, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, **62**, 1135-1140.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СУЛЬФАТНО-ГЛИЦИНАТНОГО РАСТВОРА ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ НА ПРОЦЕССЫ ЕГО СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

Почкина С.Ю., Ченцова Е.В., Соловьева Н.Д.

Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Энгельс, Россия  
pochkina\_s@mail.ru; ev-mail@rambler.ru; tepeti@mail.ru

Трехкомпонентный гальванический сплав цинк-никель-кобальт характеризуется улучшенными функциональными свойствами и защитной способностью по сравнению с двойными сплавами цинк-никель и цинк-кобальт, является перспективным в качестве коррозионностойкого покрытия стальных изделий в промышленности. Формирование гальванических покрытий непосредственно связано с процессами переноса в растворах электролитов, следовательно, с их структурой. На структуру водных

растворов оказывают влияние как природа и концентрация, так и процессы взаимодействия между компонентами электролита.

Целью настоящей работы было исследовать влияние состава сульфатно-глицинатного раствора осаждения сплава цинк-никель-кобальт на процессы структурообразования в нем. Влияние качественного и количественного состава электролита на его структуру оценивали с помощью величины константы  $A$  и  $B$  уравнения Джонса-Дола [1] при последовательном введении компонентов в раствор. Изученные растворы характеризуются отрицательным значением константы  $B$ , что свидетельствует о разрушающем действии вводимых солей на структуру растворителя. В растворе цинкования при содержании соли цинка 0,05-0,25 моль/л константа  $B$  принимает значение -4,42, константа  $A = 3,99$ . При увеличении содержания компонентов раствора за счет введения глицина, а также вследствие процессов образования глицинатных комплексов цинка в области концентрации сульфата цинка 0,05-0,15 моль/л величина константы  $B$  снижается и составляет -7,34, константы  $A = 5,52$ . При повышении содержания ионов цинка в растворе коэффициент  $A$  снижается до 4,49,  $B = -3,95$ . Анализ концентрационной зависимости удельной электропроводности и вязкости растворов цинкования показал, в диапазоне концентрации соли цинка от 0,20 до 0,25 моль/л не наблюдается изменений вязкости и проводимости растворов [2], что является важным для стабильной работы электролитов при электроосаждении покрытий. В присутствии сульфата никеля в растворе возрастает величина коэффициента  $A$ , учитывающего силы электростатического взаимодействия растворенных ионов, и снижается значение  $B$ , характеризующего разупорядочивающее действие солей на структуру воды. В области концентрации сульфата никеля 0,14-0,21 моль/л линейная зависимость относительной вязкости раствора от содержания соли никеля нарушается. Максимальное значение константы  $A$  и минимальное коэффициент  $B$  принимают в растворах осаждения сплава цинк-никель и цинк-никель-кобальт при низкой концентрации соли никеля и кобальта, соответственно. В растворе осаждения тройного сплава цинк-никель-кобальт при содержании сульфата кобальта 0,07-0,17 моль/л было получено минимальное значение константы  $A = 3,85$  и максимальное коэффициента  $B = -2,94$  среди исследованных растворов.

1. Т. Эрдей-Груз. *Явления переноса в водных растворах*. Москва, Мир, 1976, 595 с.
2. Е. В. Ченцова, С. Ю. Почкина, Н. Д. Соловьева. *Ж. Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, **19**, 596-604.

### **ИЗУЧЕНИЕ СУЛЬФАТНО-ГЛИЦИНАТНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ**

Почкина С.Ю., Ченцова Е.В., Соловьева Н.Д.

*Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия  
pochkina\_s@mail.ru; ev-mail@rambler.ru; terpeti@mail.ru*

Физико-химические и механические свойства электрохимически осаждаемых металлов и сплавов во многом определяются составом электролита. При обосновании компонентного состава необходимо учитывать такие свойства как вязкость, плотность, электропроводность в широком диапазоне концентраций и температур, которые имеют не только практическое значение при использовании электролита, но и несут информацию о структурных превращениях в растворе. Введение комплексообразователей в электролит оказывает дополнительное воздействие на структуру раствора и находит отражение в его физико-химических и термодинамических свойствах.

Целью настоящей работы явилось изучение сульфатно-глицинатных электролитов цинкования и сплавов цинк-никель, цинк-кобальт, цинк-никель-кобальт.

Введение глицина (Gly) в раствор сульфатных солей цинка, никеля, кобальта приводит к переходу от аквакомплексов к аминокомплексам и, соответственно, к снижению проводимости раствора, повышению его вязкости. Об изменениях в структуре раствора можно судить по таким термодинамическим характеристикам как энтальпия ( $\Delta H^*$ ), энтропия ( $\Delta S^*$ ) активации вязкого течения, свободная энергия Гиббса ( $\Delta G^*$ ). Структурирование раствора цинкования при добавлении глицина сопровождается ростом  $\Delta H^*$ , изменением энтропии активации вязкого течения [1] (таблица). Использование потенциометрического метода [2] позволило установить, что образуется комплекс ионов цинка с глицином, координационное число которого равно единице. Введение сульфатных солей никеля и кобальта приводит к росту ( $\Delta H^*$ ), ( $\Delta G^*$ ) в исследуемых растворах (таблица), что может являться следствием взаимодействия глицина с ионами никеля и кобальта. Образование комплексных соединений цинка, никеля, кобальта с глицином было подтверждено спектрофотометрическим методом исследования [3].

Таблица.

Влияние состава электролита на ( $\Delta H^*$ ), ( $\Delta S^*$ ), ( $\Delta G^*$ ) в растворах электроосаждения цинка и его сплавов.

Состав электролита, моль/л	$\Delta H^*$ , кДж/моль	$\Delta G^*$ , кДж/моль	$\Delta S^*$ , кДж/моль
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5, Gly 0,7	2,5	11,9	-0,03
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5, Gly 0,93	6,4	11,9	-0,02
ZnSO <sub>4</sub> 0,21, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5, Gly 0,7	9,2	11,9	-0,01
ZnSO <sub>4</sub> 0,21, NiSO <sub>4</sub> 0,12, CoSO <sub>4</sub> 0,07, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,50, Gly 0,7	12,1	27,8	-0,05
ZnSO <sub>4</sub> 0,21, NiSO <sub>4</sub> 0,12, CoSO <sub>4</sub> 0,07, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,50, Gly 0,93	12,0	27,5	-0,05

1. Т. Эрдей-Груз. *Явления переноса в водных растворах*. Москва, Мир, 1976, 595 с.
2. В. И. Кравцов. *Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов*. Москва, Химия, 1985, 208 с.
3. Е. В. Ченцова, С. Ю. Почкина, Н. Д. Соловьева. Ж. Конденсированные среды и межфазные границы, 2017, 19, 596–604 .

### СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БИС(АЗАКРАУН)ДИЕНОНОВ С КАТИОНАМИ АЛКАНДИАММОНИЯ

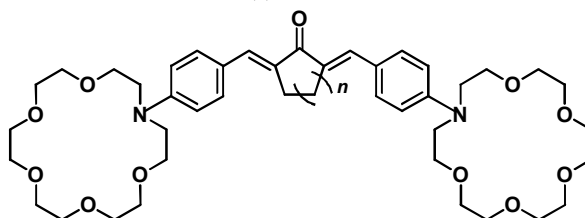
Наумова А.В.<sup>1</sup>, Фомина М.В.<sup>1</sup>, Курчавов Н.А.<sup>1</sup>, Зюзькевич Ф.С.<sup>1</sup>, Нуриев В.Н.<sup>2</sup>, Громов С.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

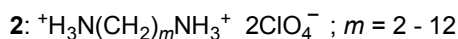
<sup>2</sup>Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

fomina@photonics.ru

Исследование фотоактивных супрамолекулярных систем является одним из перспективных направлений для создания оптических молекулярных сенсоров. Такие супрамолекулярные системы могут быть построены на основе краунсодержащих молекул. Одной из главных особенностей этих соединений является их способность к самосборке по типу «гость-хозяин» в результате межмолекулярных взаимодействий исходных компонентов. В качестве объектов исследования были выбраны бисазакраунсодержащие диеноны **1** и соли алкандиаммония **2**.



1:  $n = 1$  (a), 2 (b)



Методами электронной спектроскопии было исследовано комплексообразование между бисазакраунсодержащими диенонами **1** и солями алкандиаммония **2**. При исследовании спектральных и комплексообразующих свойств соединений **1** нами была обнаружена высокая чувствительность электронной структуры соединений **1** к комплексообразованию. Установлено образование компонентами устойчивых супрамолекулярных комплексов, в которых первичные аммонийные группы **2** связаны посредством водородных связей с азакраун-эфирными остатками **1**.

Были определены стехиометрия и константы устойчивости образующихся супрамолекулярных комплексов. Нами было найдено, что устойчивость комплексов зависит от структуры диенона **1** и от степени геометрического соответствия компонент, которое требует близости расстояний между терминальными аммонийными группами солей **2** и центрами связывания диенона **1** по азакраун-эфирным остаткам.

Найденные закономерности образования комплексов бисазакраунсодержащих диенонов **1** с солями алкандиаммония **2** могут быть использованы при конструировании на их основе фотоактивных супрамолекулярных систем.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 14-13-00076) и Программы президиума РАН № 38.

## ПОЛУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМОРФОВ 4-МЕТИЛ-2-(ПИКРИЛАМИНО)ПИРИДИНА

Михалёв О.В.<sup>1</sup>, Федянин И.В.<sup>2</sup>

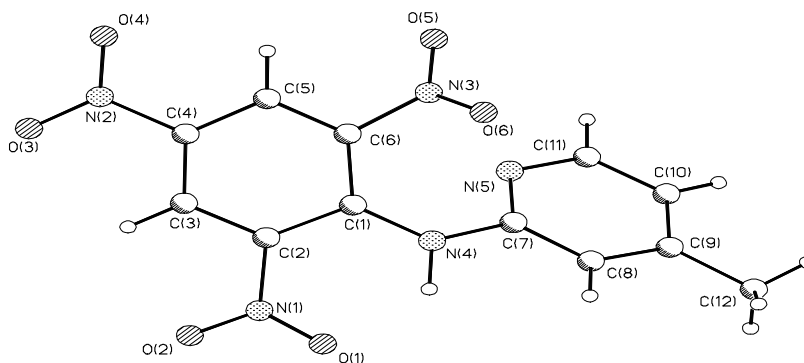
<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия

[mov@med.chem.msu.ru](mailto:mov@med.chem.msu.ru)

Получение и физико-химическое исследование донорно-акцепторных (ДА) комплексов с фрагментами гетероциклического типа, моделирующих строение молекул различных природных, в том числе биологически активных соединений, лекарственных препаратов, витаминов, гормонов, ферментов, а также изучение полиморфизма в ряду подобных структур привлекает к себе значительное внимание исследователей. Данное явление затрагивает как фундаментальные основы процесса кристаллизации, так и имеет большое практическое значение при получении фармацевтических препаратов и материалов с новыми физико-химическими свойствами.

Нами получена и исследована серия соединений пикрильного ряда [1-3], относящихся к типу ДА - комплексов, и различными методами доказана реализация в их ряду внутримолекулярного переноса заряда. В частности, ДА-комплекс подобного типа -- 4-метил-2-(пикриламино)пиридин (**1**), РСА структура которого приведена ниже, получен в трех различно окрашенных полиморфных модификациях, различающихся ИК-спектрами твердой фазы и молекулярными упаковками.



Следует отметить, что проведение синтеза или даже перекристаллизации данного соединения из растворителя без воды и с добавлением воды (5-20 % объёмных) как правило приводит к разному по составу полиморфов продукту, а в ряде случаев удаётся получить один из полиморфов в чистом виде, что при отсутствии в растворе воды либо затруднительно, либо невозможно.

Конформация молекул во всех трех изученных полиморфах **1**: **1.1** (Pbca), **1.2** (P2<sub>1</sub>/c), **1.3** (P-1) различается, хотя и имеет в целом много общих черт. Причем в **3.1** в свою очередь обнаружены три разных независимых молекулы, обнаружена внутримолекулярная водородная связь и предпосылки к внутримолекулярному переносу заряда между атомами N (3) и N (5).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 17-03-01070; 18-03-00203.

1. О.В. Михалёв, И.В. Федянин, Б.Н. Тарасевич и др. Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия 2007, **48** (2), 118 – 124.
2. K.I. Grandberg, L.G. Kuz'mina, G.G. Aleksandrov, I. G. Il'ina, O. V. Mikhalev et al. Chemistry of Heterocyclic Compounds. 1999. **35** (8). P. 900-906.
3. I.G. Ilyina, O.V. Mikhalev, K.P. Butin, B.N. Tarasevich, B.M. Uzhinov. Synthetic Metals 2001, **120**, 1067-1068.

## ПОЛИМЕРНЫЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ

Пырова М.А., Минеева Н.С., Филатов А.В.<sup>1</sup>, Данилова А.С.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

[pyrovamarija@rambler.ru](mailto:pyrovamarija@rambler.ru)

В последние годы в связи с развитием нанотехнологий особое внимание уделяется получению полимерных систем, содержащих частицы металлов. В этом плане наибольшей практической ценностью обладают водорастворимые полимеры (ВП) с комплексообразующими группами, способными

образовывать устойчивые хелатные комплексные соединения с ионами металлов. Такие соединения содержат два типа электронодонорных центров с подвижными атомами водорода: А (-COOH, -OH и др.) и Б (нейтральная группа -NH<sub>2</sub>). Важнейшими представителями ВП являются: полиакриловая кислота, поливиниловый спирт, поли-N-винилпирралидон и другие. На основе металлосодержащих полимеров могут быть получены антикоррозионные и антибактериальные покрытия, высокоэффективные катализаторы, биоциды и другие материалы. Для получения металлополимерных систем в качестве металлов используются: ртуть, олово, цинк, мышьяк и другие, однако они являются высокотоксичными по отношению к теплокровным. Особый интерес в этом плане представляют такие металлы, как цинк и медь, а также их соединения. Медь является доступной, обладает хорошей электро- и теплопроводностью, не токсична и обладает биологическими свойствами. Известно, что медь и цинк склонны к комплексообразованию и при взаимодействии с аминокислотами, этиленгликолем, глицерином могут входить в полимерную матрицу по хелатному типу за счет ковалентного связывания кислородом гидроксигрупп и координационно с атомом азота. Частицы металлов при введении в полимерные матрицы придают новые свойства полимерным композитам. Методы получения металлосодержащих систем различны: эмульсионная полимеризация, золь-гель метод, полимераналогичные превращения и другие. [1]

Водорастворимые полифункциональные олигобутидины (ВПФОБД), содержащие в цепи amino-, гидроксо-, эпоксигруппы и двойные связи представляют интерес для получения на их основе металлосодержащих систем. Такие системы получали в результате электрохимических реакций, протекающих при введении электродов в водные растворы. Изучена кинетика анодного растворения меди и цинка, а также свойства получения металлосодержащих систем. [2] Методами химического анализа, ИК-, УФ-спектроскопии и электронной микроскопии показана возможность получения на основе ВПФОБД металлосодержащих полимерных комплексов. Разработанные полимерные металлосодержащие системы обладают ярко выраженными фунгицидными и антимикробными свойствами, также могут представлять интерес для создания новых материалов медицинского назначения.

1. Т.Е. Абрамова, И.А. Баженов, Н.С. Минеева, Б.С. Туров. Изв. Вузов. *Хим. и хим. технология*, 2012, **55**, 82-86.
2. Н.С. Минеева, Ю.М. Шевалдина., Ю.А. Хмелевская, М.А. Пырова, К.В. Михайлова, Э.В. Малафеева. *Журнал "Научное знание современности"*, 2017 – С. 305 -307.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИКО-МИНЕРОЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ АЛЮОСИЛИКАТОВ**

Джабаров Е.Е., Агаева З.Р., Иманова Н.А., Мамедова С.Г., Мамедов У.А., Ягубов А.И.  
*Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева НАНА  
AZ-1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида-113  
E-mail: chem@science.az*

Аморфные силикаты с пористой структурой относятся к нанопористым материалам, которые используются в различных областях промышленности. Коллоидная частица, отвечающая за размерный эффект, относится к нанокластерам, состоящим из относительно простых молекул и поскольку их свойства находятся в большой зависимости от их размеров, разработана классификация по размерам [1]. По ней число атомов в нанокластере  $\approx 10^6$ , диаметр  $\approx 30$  нм и они многослойны. При этом форма нанокластеров очень зависит от их размеров, в зависимости от числа атомов они могут быть плоскими, вытянутыми или иметь кубическую форму. Были исследованы наноглины с различных алюмосиликатных месторождений Азербайджанской Республики, которые по составу и содержанию монтмориллонита значительно отличались друг от друга. Определен химический и минералогический состав наноглин и установлено, что в образцах содержится около 70-85% монтмориллонита, а остальными минералами являются кварц, кальцит, полевошпат и слюда, эти минералы не участвуют в химических реакциях. Электронно-микроскопическим анализом установлена структура наноглины, представляющая собой трехслойный пакет, два слоя природных тетраэдров, обращенных вершинами друг к другу, покрывающий слой алюмогидроксильных октаэдров. Пакеты в свою очередь группируются в наночастицы. Путем реакции ионного обмена была получена Na<sup>+</sup>-форма. Термическим анализом установлено, что силы активных центров в Na-форме выражены сильнее, чем в его природном аналоге. Это свидетельствует о том, что генетически связанные примеси ослабевают силы активных центров монтмориллонитовых образцов, в связи с этим почти не увеличивается число их активных центров. В результате сравнения кривых потери массы исследованных бентонитовых образцов в температурных интервалах 328-492,2 К установлено, что для Na<sup>+</sup>-формы образцов бентонитов характерно увеличение объема пор.

Модифицирование бентонита солями  $\text{Na}^+$  приводит к увеличению удельной поверхности, объема пор и уменьшению среднего диаметра пор [2-3]. Кроме того, содержание в межслоевом пространстве бентонита катионов  $\text{Na}^+$  приводит к увеличению межслоевого пространства и возрастанию во внутренней структуре сорбентов размеров макро и мезопор, свидетельствующего о повышении удельной поверхности и суммарного объема пор исследуемых сорбентов после их обработки солями натрия. Полученные монокатионные формы наноглин эффективны в качестве сорбентов для очистки сточных вод от различных загрязнений.

1. Д.Б.Тагиев, А.Н. Мамедов. Перспективные направления современной химии. *Элм*, 2014, Баку, 327 с.
2. Abolino O., Aceto M., Malandrino M. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. // *Water Res.* 2003, v. 37, p.1619–1627.
3. Мамедова С.А., Биннатова Л.А., Мурадова Н.М, Ягубов и др. Адсорбционная и коллоидно-химическая характеристика природного бентонита и его некоторых монокатионзамещенных форм при термической обработке. // *Химическая промышленность*. 2016, т 93, №1, с. 45-49.

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ С СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Горнухина О.В.<sup>1</sup>, Кувшинова Е.М.<sup>2</sup>, Быкова М.А.<sup>2</sup>, Вершинина И.А.<sup>3</sup>, Зданович С.А.<sup>3</sup>

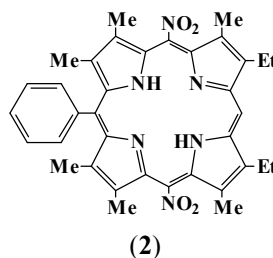
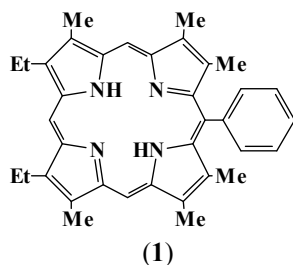
<sup>1</sup>НИИ химии макрогетероциклических соединений «ИГХТУ», Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>3</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

ov\_gor@mail.ru

По сравнению с хорошо изученными планарными порфиринами непланарные тетрапиррольные аналоги характеризуются необычными физико-химическими и координационными свойствами. В связи с этим в данной работе исследованы кинетические особенности комплексообразования 5-фенил-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфина (**1**) и его 10,20-динитропроизводного (**2**) с ацетатами цинка, меди и кобальта в уксусной кислоте и пиридине.



Установлено, что в пиридине скорость реакции комплексообразования порфирина **2** с  $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{AcO})_2$  и  $\text{Co}(\text{AcO})_2$  на три порядка выше, чем с порфирином **1**. При этом  $E_a$  снижается в 1,5 – 2 раза, что обусловлено наложением двух факторов: структурного и электронного. Порядок реакции по ацетату меди в уксусной кислоте равен 0.5, что объясняется высокой степенью димеризации соли  $K_{\text{дим}} > 10^6$ . Димерная форма соли  $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{AcOH})_2]$  кинетически инертна, и с порфиринами реагирует только мономерный сольватокompлекс  $[\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{AcOH})_4]$ . В пиридине на процесс димеризации накладывается ионизация соли с образованием незначительной доли высокоактивного сольватокompлекса  $[\text{Cu}(\text{AcO})(\text{Py})_5]^+$ . В результате кинетический порядок реакции по соли уменьшается до 0.4. Порядок реакции по  $\text{Co}(\text{AcO})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{AcO})_2$  в пиридине и в уксусной кислоте равен 1, т.к. эти соли в растворах существуют в единственной форме сольватокompлексов  $[\text{M}(\text{AcO})_2(\text{Solv})_4]$ . В зависимости от природы катиона соли скорость реакции комплексообразования порфиринов **1**, **2** в пиридине и уксусной кислоте растет в ряду  $\text{Co} < \text{Zn} < \text{Cu}$ . Несмотря на высокую степень димеризации ацетата меди, реакция образования комплексов меди протекает быстрее, чем комплексов цинка и кобальта. Объяснением этому является проявление эффекта Яна-Теллера, благодаря которому сольватокompлексы меди(II) имеют конфигурацию координационной сферы с двумя существенно растянутыми и ослабленными связями  $\text{M}-\text{AcOH}$ . Минимальная скорость комплексообразования наблюдается в реакции с ацетатом кобальта, сольватокompлекс которого  $[\text{Co}(\text{AcO})_2(\text{AcOH})_4]$  наиболее стабилен среди исследованных.

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ» и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» ИХР РАН.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ проект № 18-03-00617-а.

## ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РАСТВОРЕ

Кахраманова Ш.И.<sup>1</sup>, Джалаладдинов Ф.Ф.<sup>1</sup>, Худавердиев Р.А., Мамедова М.В., Гахраманов Т.О.<sup>2</sup>,  
Рзаева С.Г.<sup>1</sup>, Будагова Р.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАНА, г. Баку  
[mailto: sahnaz.qehremanova@mail.ru](mailto:sahnaz.qehremanova@mail.ru)

<sup>2</sup>Бакинский государственный университет, г. Баку  
[sahnaz.qehremanova@mail.ru](mailto:sahnaz.qehremanova@mail.ru)

Известно что, микроэлементы содержатся в очень малых количествах в продуктах. Недостаток минеральных веществ или их избыток может привести к нарушению обменных процессов, способствующих развитию различных заболеваний. Для решения проблемы минеральной недостаточности применяют неорганические соли и оксиды, которые доступны, но токсичны и трудно усваиваются организмом. Для коррекции рационов и восполнения, недостающих жизненно важных микроэлементов, перспективными являются комплексные соединения хелатной структуры, содержащие биогенные металлы и аминокислоты. Аминокислоты представляют большой интерес в области химии координационных соединений, содержащих в своем составе несколько функциональных групп и поэтому они могут координироваться с комплексообразователем как с атомом азота аминной группы, так и карбоксильными группами, образуя комплексы различного типа и строения. Изучение свойств и строения координационных соединений ионов металлов с органическими лигандами, содержащими различные донорные центры, является важным фактором развития новых подходов их физико-химического исследования.[1-3].

Синтезированы новые комплексные соединения меди с лигандой аргенин  $[\text{CuCl}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{CuCl}_2\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{CuCl}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Состав и строение комплексов исследованы методами химического анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

Методом ИК-спектроскопии показано, что лиганды входящие в состав комплексов меди (II), находятся в нейтральной форме и координируются с комплексообразователем через атом азота. Показано, что в первичном амине спектры поглощения ковалентных колебаний NH связи в зависимости от образования комплексов спектров колебаний смещаются в нижнюю область и интенсивность ослабляется, а  $\nu_{\text{OH}}=3447,72 \text{ см}^{-1}$  относится остаткам растворителя-спирта. При сравнении ИК-спектров свободных лигандов со спектрами полученных комплексов наблюдается явное изменение.

Исследования показали, что конечным продуктом термического разложения всех соединений является соответственно оксид меди. На основании данных термогравиметрического анализа было обнаружено, что эти комплексы разлагаются без плавления и процесс термического разложения комплексов происходит в несколько этапов.

1. Ш.И. Кахраманова. Ж. «Молодой Ученый» №10 (144). 2017, с.121-144
2. Sh.İ. Kakhramanova, E.A Guliyeva., G.Z Suleymanov, I.V. Azizov. Germ.American International Journal of Contemporary Research Vol.4, №12. 2014.P.58-60
3. K. T. Mahmudov, M. Sutradhar, L. Martins, F. C Silva , A. Ribera, V. M. Nunes, F. Marchetti, A.L. Pombeiroa, Sh İ. Kakhramanova, RSC Advances An international journal to further the chemical sciences. The Royal Society of Chemistry. 2015. 5, P. 25979–25987.

## СИНТЕЗ КРАУН-ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Садыхова Г.К., Халилова М.И., Салимова С.Р.

Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева НАН Азербайджана, г. Баку  
[rahila.budaqova@mail.ru](mailto:rahila.budaqova@mail.ru)

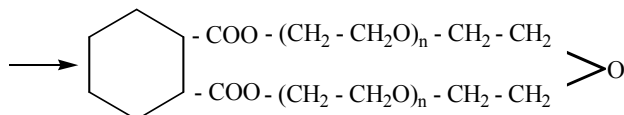
Краун-эфиры—это уникальные химические соединения, которые благодаря своим структурным особенностям, обладают необычными химическими свойствами образовывать устойчивые комплексы с катионами металлов. Они успешно применяются в медицине, агрохимии, тонком органическом синтезе, в аналитической химии, межфазном катализе, электрохимии, металлургии и в других различных областях промышленности.

Ранее был разработан способ получения различных краун-эфиров на основе али-циклических диоксимов и спиртов [1,2]. Продолжая исследования в этом направлении нами была изучена реакция поликонденсации нафтенных кислот с оксидом этилена или этиленхлоргидрином в присутствии

щелочи. В качестве нефтяных спиртов использовали: циклогексан-1-2-дикарбоновую, циклогексан-1-4-дикарбоновую, циклобутан-1-1-ди-карбоновую и циклопентан-1-2-дикарбоновую кислоты. Реакцию поликонденсации проводили в стальном автоклаве, помещая циклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту и избыток оксида этилена или этиленхлоргидрина в среде абсолютного бензола с участием NaOH по следующей схеме:



где  $n=4 \div 12$



Реакцию проводят при температуре 70-75°C и давлении 20-30 атм в течение 3-х часов по мере уменьшения давления фиксируемой манометром. После охлаждения автоклава до комнатной температуры и снижения давления до атмосферного содержимое переводят в колбу, снабженную ловушкой Дина-Старка. Реакцию проводят до прекращения выделения воды, собираемую в ловушку посредством азеотропной смеси бензол-вод. После отгонки растворителя, промывают водой, фильтруют, а затем промывают ацетоном и сушат в термостате. Аналитически чистые краун-эфир получают перекристаллизацией из n-гептана. Выходы полученных краун-эфиров составляют 75-82% от теоретического.

Синтезированные макроциклические полиэферы показали высокоселективную избирательность при экстракции щелочноземельных и благородных металлов.

1. Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Касумова Н.А. и др. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011, с. 484.
2. Патент Азербайджана I 2014 0052 20.08.2014, Будагова Р.Н., Зейналов С.Б. Способ получения краун-эфиров

### **N,N-ЗАМЕЩЕННЫЙ АМИД ДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С Sm(III)**

Ишенгулова А.Л., Аль Ансари С.В., Аль Ансари Я.Ф.  
Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия  
[yana\\_ansari@mail.ru](mailto:yana_ansari@mail.ru)

Дигликолевая кислота и ее производные являются хорошими экстрагентами для извлечения редкоземельных металлов. Проведено исследование процесса комплексообразования Sm(III) с амидным производным дигликолевой кислоты – 2-[2-диоктиламино]-2-оксоэтокси]уксусной кислотой (НЛ).

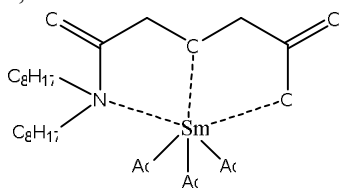
Кислотно-основные свойства НЛ изучены методом рН-метрического титрования. Вследствие нерастворимости в воде данной кислоты, её переводили в соль добавлением эквивалентного количества NaOH. Титрование проводили стандартным раствором HCl при постоянной ионной силе  $\mu = 0,1$  (0,1M KCl). На основании полученных результатов построена кривая и методом Шварценбаха рассчитана константа кислотности:  $pK_a = 5,76$ . Понижение кислотных свойств по сравнению с дигликолевой кислотой ( $pK_{a,1} = 2,73$ ;  $pK_{a,2} = 4,51$ ), по-видимому, обусловлено уменьшением акцепторного действия амидной группы по сравнению с карбоксильной.

Состав и устойчивость образующихся комплексов определили методами потенциометрического и кондуктометрического титрований. Метод потенциометрии заключался в измерении ЭДС систем, содержащих одинаковое количество  $Sm^{3+}$  и различное количество НЛ. На полученной зависимости  $E = f(C_{НЛ})$  наблюдается излом на 1 эквиваленте лиганда, что указывает на образование комплекса состава  $Sm^{3+} - НЛ$ , равным 1 : 1. Преобразовав данную зависимость в логарифмическую  $E = f(\ln C_{НЛ})$ , рассчитали константу устойчивости комплекса [1]:  $\lg \beta = 3,90$ .

Кондуктометрическое исследование комплексообразования проводили путем измерения удельной электропроводности растворов, изменяющейся в процессе титрования раствора, содержащего лиганд, раствором соли самария(III). По излому на кривой было определено соотношение компонентов в



комплексной частице, равное 1:1. С использованием метода, описанного в работе [2], рассчитан  $\lg\beta = 3,71$ .



Константа устойчивости рассчитанная по кривой титрования с фиксацией ЭДС и кривой кондуктометрического титрования близки по значениям, что служит доказательством их правильности.

Исходя из найденного состава, можно предположить следующее строение комплекса, в котором комплексообразователь с лигандом образует два прочных пятичленных цикла:

1. Е.В. Дорожко, Е.И. Короткова, О.А. Воронова и др. *Фундаментальные исследования*, 2013, **8** (часть 3), 601-604.
2. Г.Л. Шлефер. *Комплексообразование в растворах*. – М., Л.: Химия, 1965, 380 с.

### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИЯХ С Ga(III) N-СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Аль Ансари Я.Ф.<sup>1</sup>, Ведесова Э.Л.<sup>1</sup>, Цебрикова Г.С.<sup>2</sup>, Баулин В.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*  
[yana\\_ansari@mail.ru](mailto:yana_ansari@mail.ru)

Лиганды, связанные с радионуклидами, широко используются в диагностике опухолевых заболеваний. Все большее применение в ядерной медицине находят радиофармпрепараты на основе изотопа галлия. В частности, использование лигандов соматостатиновых рецепторов, меченных <sup>68</sup>Ga, в диагностическом методе позитронной эмиссионной томографии позволило значительно повысить чувствительность метода (95-100 %) в определении нейроэндокринных неоплазий. Лигандной составляющей многих радиофармпрепаратов являются фосфоновые кислоты и производные цикленов. Характеристика и определение условий образования комплексов галлия с подобными лигандами – одна из важных составляющих в данном направлении исследований.

В настоящей работе проведено сравнительное потенциометрическое исследование кислотно-основных и комплексообразующих свойств макроциклической (1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетраметиленилфосфоновая кислота, H<sub>8</sub>L1) и ациклической (3,3'-оксибис(1-аминопропан-3,1,1-триил)тетрафосфоновая кислота, H<sub>8</sub>L2) тетрафосфоновых кислот.

Методом рН-метрического титрования кислот раствором NaOH с использованием расчетного метода Шварценбаха были определены константы кислотности (табл.). На кривой титрования цикленсодержащей кислоты H<sub>8</sub>L1 наблюдается значительный скачок на двух эквивалентах щелочи, свидетельствующий о высоких и близких константах, что позволяет предположить существование в растворе цвиттер-ионной структуры. Аминофосфоновая кислота H<sub>8</sub>L2 также, вероятнее всего, находится в растворе в виде цвиттер-ионов. Кривая титрования H<sub>8</sub>L2 имеет три буферные области. Первая буферная область соответствует диссоциации первых двух протонов, вторая – последующих двух протонов. В последней буферной области происходит диссоциация последних четырех протонов, что, в совокупности с низкими значениями констант, может указывать на существование бетаиновой структуры.

Титрование растворов кислот H<sub>8</sub>L1 и H<sub>8</sub>L2 в присутствии ионов Ga<sup>3+</sup> показало, что в системах образуются устойчивые комплексы (табл.). Комплексообразование начинается уже в кислой области.

Константы кислотности			Константы устойчивости		
pK <sub>a,i</sub>	H <sub>8</sub> L1	H <sub>8</sub> L2	Комплексные частицы	lgβ	
				H <sub>8</sub> L1	H <sub>8</sub> L2
pK <sub>1</sub>	1,13	<1			
pK <sub>2</sub>	2,75	3,16	[GaH <sub>6</sub> X] <sup>+</sup>	4,50	3,19
pK <sub>3</sub>	5,17	4,98	[GaH <sub>5</sub> X]	7,85	5,30
pK <sub>4</sub>	6,28	6,17	[GaH <sub>4</sub> X] <sup>-</sup>	8,46	6,54
pK <sub>5</sub>	7,72	8,85	[GaH <sub>3</sub> X] <sup>2-</sup>	7,70	7,03
pK <sub>6</sub>	8,94	9,78	[GaH <sub>2</sub> X] <sup>3-</sup>	7,34	7,48
pK <sub>7</sub>	10,36	10,69	[GaHX] <sup>4-</sup>	8,51	4,59
pK <sub>8</sub>	11,60	10,59	[GaX] <sup>5-</sup>	7,50	4,12

Устойчивость комплексов ациклической кислоты H<sub>8</sub>L2 оказалась несколько меньше, чем цикленсодержащей кислоты H<sub>8</sub>L1, что объясняется макроциклическим эффектом последней.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АГРЕГАЦИИ И ДИССОЦИИИ  
ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ГИДРОКСИДОВ R'R''R'''R''''N<sup>+</sup>X<sup>-</sup>  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Крылов А.В.<sup>1</sup>, Сыромятников П.А.<sup>2</sup>, Токарева А.А.<sup>1</sup>, Романов Н.В.<sup>1</sup>, Веденяпина Д.Г.<sup>1</sup>, Тигина Н.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»

<sup>2</sup>ООО ИЦЛС "Биотехнология"

[allylnmr@yandex.ru](mailto:allylnmr@yandex.ru)

Методами УФ – спектроскопии, электропроводности, криоскопии и капельного электрофореза исследованы процессы предмицельной агрегации и диссоциации короткоцепочных четвертичные аммониевых солей и гидроксидов  $(C_nH_{2n-1})_4N^+X^-$ , где n = от 1 до 4 и X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>. Методом криоскопии установлено, что в области концентраций более 0,01 М короткоцепочные четвертичные аммониевые соли и гидроксиды в водных растворах преимущественно существуют в димерной форме. При более низких концентрациях соединений до 10<sup>-3</sup> – 10<sup>-4</sup> М в УФ спектрах хорошо регистрируются полосы поглощения как димерных, так и мономерных форм четвертичных аммониевых солей и гидроксидов, а также аммониевых катионов. Наличие четвертичных аммониевых катионов и возможность их количественного содержания также подтверждено методом капельного электрофореза в боратном буфере. Зависимость обратной молярной электропроводности от удельной электропроводности растворов короткоцепочных четвертичные аммониевых гидроксидов носит экстремальный характер с минимальной точкой перегиба в области ~ 0,01 М, что также подтверждает данные криоскопии.

Показано, что короткоцепочные аммониевые гидроксиды являются более сильными основаниями по сравнению с аналогичными водными растворами третичных аминов  $(C_nH_{2n-1})_3N^*H_2O$ , которые в водных растворах существуют также в форме аммониевых катионов. Различие в константах диссоциации  $(C_nH_{2n-1})_3N^*H_2O$ , определенные методом электропроводности, более чем на два порядка меньше для аммониевых гидроксидов и на три порядка меньше для аналогичных четвертичные аммониевых солей. Введение Cl<sup>-</sup> или ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ионов в раствор четвертичных аммониевых гидроксидов приводит к реакции обмена на гидроксид – ион и смещению равновесия реакции в сторону образования аммониевых солей, константа равновесия которой зависит от природы аниона X<sup>-</sup>.

**КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЛЕЙ ПАЛЛАДИЯ (II) И АГРЕГАЦИИ  
Pd(0) В СИСТЕМЕ 1,3-БУТАНДИОЛ–CH<sub>3</sub>CN–H<sub>2</sub>O–NaCl**

Крылов А.В.<sup>1</sup>, Чмелюк Н.С.<sup>1</sup>, Коржавина Е.А.<sup>1</sup>, Спиридонов И.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»

<sup>2</sup>Филиал ЗАО ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в г. Москве»

[allylnmr@yandex.ru](mailto:allylnmr@yandex.ru)

Ранее было показано [1], что для реакции восстановления палладия (II) в системе H<sub>2</sub>O – NaCl гидроксилсодержащими соединениями ROH наблюдается первые порядки по Pd<sup>2+</sup> и ROH и отрицательный порядок по хлорид иону, что согласуется с механизмом, включающие стадии образования аквахлоридных и гидроксильных форм комплексов палладия. Одновременно в системе протекает более медленный процесс агрегации Pd(0), который нами подробно изучен методом динамического светорассеивания (DLS).

Установлено, что реакционная способность спиртов увеличивается в ряду: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH < 1,3 – бутилендиол (БГ) < глицерин, при этом размер NPs Pd(0) уменьшается антибатно указанной зависимости, что позволяет регулировать наноразмерные характеристики в широком диапазоне, варьируя не только природу, но и концентрацию ROH. Величина электрокинетического потенциала ζ реакционной системы с ROH меняется симбатно размеру наночастиц, что подтверждает стабилизацию как исходных ионов Pd<sup>2+</sup>, так и образующихся частиц Pd(0) полиолами. В тоже время увеличение концентрации БГ в диапазоне от 10 до 90 объем.% при антибатном уменьшении концентрации Cl<sup>-</sup> приводит к увеличению среднего размера d<sub>ср</sub>, что указывает на недостаточную стабилизирующую способность БГ и на связь размеров агрегатов NPs Pd(0) с характером ассоциации диола в водном растворе. В водно – спиртовых ассоциатах до соотношения БГ : H<sub>2</sub>O ≤ 1:2 основной вклад в d<sub>ср</sub> вносят наночастицы от 1 до 10 нм, в то время при увеличении доли БГ основной вклад вносят агрегаты NPs Pd(0) с размером ~100 нм, таким образом разрушение ассоциата (БГ)<sub>n</sub> водой с образованием ассоциатов БГ\*(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> заметно влияет на способность БГ к стабилизации наночастиц палладия.

Введение в систему водорастворимого полимера приводит к снижению среднего размера  $d_{ср}$  в среднем в 4 раза при увеличении концентрации ПВП от 0 до 30 объем.%, что согласуется с увеличением стабилизирующей и комплексообразующей способности полимера по отношению к NPs Pd(0) и в тоже время недостатком введения ПВП является более широкое распределению наночастиц по размерам. Для сохранения монодисперсности наночастиц с min размерами оптимальным является введение  $\leq 2-5$  объем. % ПВП.

Учитывая, что в безхлоридных средах для повышения растворимости палладиевых соединений очень часто используются водно – ацетонитрильные системы, нами исследовано влияние  $\text{CH}_3\text{CN}$  на процесс восстановления Pd (II) в среде БГ– $\text{H}_2\text{O}$  – NaCl. При высоком содержании ацетонитрила в присутствии БГ процесс восстановления до Pd(0) не наблюдается, за счет образования прочного комплекса  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ . В тоже время увеличение доли воды приводит к образованию смешанных аква-ацетонитрильных комплексов палладия, которые достаточно быстро распадаются до PdO и затем до Pd(0), что подтверждено методом электронной микроскопии с приставкой для рентгеноспектрального анализом твердого осадка. Высокая скорость распада ацетонитрильного комплекса подтверждается большими микроразмерами образующихся агрегатов Pd.

1. Е.А. Бахтиева, А.В. Крылов, М.С. Соловьев, Т.А. Морозова. Влияние природы спиртов на образование палладийсодержащих наночастиц в системе  $\text{PdCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ , *Вестник МИТХТ*, 2013. Т.8. №4. 80-84.

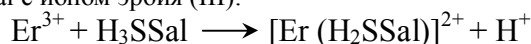
### **ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЭРБИЯ (III) С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В КИСЛОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ ВОДНЫХ СРЕДАХ**

Григорян Г.С., Григорян С.К.  
*Ереванский государственный университет, Армения*  
*gevsgrig@ysu.am*

Нами проводятся исследования по комплексообразованию металлов переходного ряда с лигандами, обладающими различными функциональными группами (донорами свободных электронных пар), каковыми являются амины, аминокислоты, оксикислоты, салициловая кислота и их замещенные производные [1,2]. Надо отметить, что многие из указанных соединений являются биохимическими соединениями, и, особенно, комплексы этих соединений с *d*-металлами.

Продолжая наши исследования с целью получения сравнительных экспериментальных и обобщающих данных, в данном сообщении приведены результаты исследования комплексообразования эрбия (III) с сульфосалициловой кислотой ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{SSal}$ ) в кислой и щелочной водных средах. Сульфосалициловая кислота также, как и салициловая кислота, проявляет определенную биохимическую активность в организме человека и животных [3]. Для приготовления водных растворов использовались сульфосалициловая кислота марки “х.ч.” и хлорид эрбия марки “ч.д.а.”. Исследования проводились при одинаковых концентрациях реагентов (0.02 моль/л) и pH=4.5 и 9. Электронные спектры поглощения водных растворов сульфосалициловой кислоты, соли эрбия (III) и их комплексов регистрировались при температуре 298.15 К на спектрометре “SPECORD 50”. Максимум поглощения образующегося комплекса эрбия (III) с  $\text{H}_3\text{SSal}$  наблюдается при 260 нм.

Для определения составов комплексов иона эрбия (III) с  $\text{H}_3\text{SSal}$  при pH=4.5 и 9 были применены методы насыщения и изомолярных серий. В случае изомолярных серий концентрации  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{H}_3\text{SSal}$  изменяли так, чтобы суммарная концентрация обоих компонентов в растворе сохранялась постоянной и была равна 0.04 моль/л. Зависимость оптической плотности ( $D = D_{\text{изм}} - D_{\text{Er}^{3+}} - D_{\text{H}_3\text{SSal}}$ ) от мольной доли  $\text{H}_3\text{SSal}$  в водном растворе изучалась при максимуме поглощения комплекса – 260 нм. На основании полученных данных построены графики зависимости оптической плотности от мольной доли  $\text{H}_3\text{SSal}$  при pH=4.5 и pH=9. В обоих случаях (pH=4.5 и 9) максимальному значению оптической плотности соответствует 0.5 мольная доля  $\text{H}_3\text{SSal}$ , т.е. при данных условиях в водном растворе образуются комплексы состава 1:1. Однако, в зависимости от pH среды комплексы имеют разные структуры. При щелочной среде сульфосалициловая кислота находится в форме аниона  $\text{HSSal}^-$  и образует с ионом эрбия (III) хелатный комплекс. В кислой среде комплексообразование можно представить бинарным взаимодействием молекулярной кислоты  $\text{H}_3\text{SSal}$  с ионом эрбия (III):



На основании полученных данных рассчитаны степень диссоциации ( $\alpha=0.28$  при pH=4.5 и  $\alpha=0.08$  при pH=9) и константы устойчивости ( $\beta=4,61 \cdot 10^2$  при pH=4.5 и  $\beta=7,19 \cdot 10^3$  при pH=9) этих комплексов.

1. G.S. Grigoryan, M.G. Harutyunyan, S.K. Grigoryan. *Proceedings of YSU*, 2014, №1, p.15–19.
2. Г.С. Григорян. *Хим. Ж. Армении*, 2013, т.66, №1, с.148-151.

3. J.R.J. Sorenson. *J. Med. Chem.*, 1976, v.19, №1, p.135–148.

### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ГАЗ В СИСТЕМЕ ДИИЗОПРОПИЛСУЛЬФОКСИД–ВОДА

Григорян Г.С., Маркарян Ш.А.  
Ереванский государственный университет, Армения  
[gevsgrig@ysu.am](mailto:gevsgrig@ysu.am)

Возросший интерес к диалкилсульфоксидам (ДАСО) вызван с одной стороны их биомедицинской значимостью, а с другой стороны их физико-химическими особенностями [1-3]. В частности, в жидком состоянии и в растворах молекулы ДАСО сильно ассоциированы. Одним из эффективных методов исследования ассоциации и сольватации в растворах является изучение давления насыщенного пара. Ранее нами были исследованы давления насыщенного пара диэтилсульфоксида (ДЭСО), дипропилсульфоксида (ДПСО) и их водных растворов [2,3]. В данной работе представлены результаты изучения давления насыщенного пара диизопропилсульфоксида (ДИПСО) и его водных растворов в интервале температур 303.15-323.15 К.

Определение давления насыщенного пара ДИПСО и его водных растворов проводилось статическим методом на установке и по методике, детально описанных в [2]. Результаты усредненных значений нескольких измерений давления насыщенного пара ДИПСО при различных температурах представлены в следующей таблице:

T, К	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
P <sub>дипсо</sub> , Па	23.6	30.0	47.1	64.3	100.7

Из зависимости  $\ln p_{\text{дипсо}}$  от обратной температуры методом графической экстраполяции найдена температура кипения ДИПСО при нормальном давлении ( $T=471.15$  К), рассчитаны его молярная теплота испарения ( $\Delta_v H^\circ=59.6\pm 2.9$  кДж/моль) и изменения энтропии в процессе испарения 1 моля ДИПСО ( $\Delta_v S_{\text{дипсо}}=126.5\pm 6.2$  Дж/(моль·К)). Большое значение  $\Delta_v S_{\text{дипсо}}$  свидетельствует о сильной ассоциации молекул ДИПСО в жидком состоянии, как и в случаях других ДАСО [1-3], причем в ряду ДМСО–ДЭСО–ДИПСО–ДПСО степень ассоциации молекул увеличивается. Это объясняется тем, что в гомологическом ряду ДАСО рост длины углеводородной цепи приводит к повышению их электронодонорных свойств, вследствие чего атом кислорода полярной сульфоксидной становится более реакционноспособным. В итоге при переходе от ДМСО к ДПСО способность их молекул к самоассоциации увеличивается, что и наблюдается экспериментально. Вместе с тем известно, что с удлинением углеводородной цепи значительный вклад в межмолекулярные взаимодействия вносят также дисперсионные, гидрофобные взаимодействия между алкильными фрагментами соседних молекул. Этим можно объяснить тот факт, что степень ассоциации молекул ДПСО, имеющих нормальную, неразветвленную углеводородную цепь, выше, чем у ДИПСО.

Измерено также общее давление насыщенного пара водных растворов ДИПСО различных концентраций при температурах 303.15 и 308.15 К. Выявлено отрицательное отклонение от закона Рауля, что еще раз подтверждает ассоциирующие свойства ДИПСО: в водном растворе молекулы ДИПСО ассоциированы водородной связью с молекулами H<sub>2</sub>O. На основании полученных данных рассчитаны парциальные давления, коэффициенты активностей ДИПСО и H<sub>2</sub>O, а также избыточная энергия Гиббса смешения.

1. X. Qian, B. Han, Y. Liu *et al. J. Solution. Chem.*, 1995, Vol.24, №11, p.1183-1188.
2. S.A. Markarian, A.L. Zatikyan, V.V. Grigoryan, G.S. Grigoryan. *J. Chem. Eng. Data.*, 2005, 50, p.23-25.
3. Г.С. Григорян, Ш.А. Маркарян. *Ж. физ. химии*, 2013, т.87., №2, с.211-214.

### ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ БРОМТИМОЛОВОГО СИНЕГО

Некрасова Л.П.  
ФГБУ «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью»  
Минздрава России, Москва, Россия  
[laranekrasova@gmail.com](mailto:laranekrasova@gmail.com)

Традиционно бромтимоловый синий (БТС) находит применение в качестве кислотно-основного индикаторов в водных растворах и неводных средах. Интервал перехода в воде от желтой (нейтральной) формы к анионной (синей) находится в интервале 5,8 – 7,6 ед. рН. БТС представляет собой крупную молекулу с объемными заместителями, в связи с чем, представляет интерес влияние природы растворителя и его агрегатного состояния на спектры поглощения этого красителя.

Изучены спектры поглощения БТС в смешанных растворителях вода – этанол, вода – диметилсульфоксид (ДМСО), вода – ацетонитрил. При добавлении в водный раствор, содержащий

анионную форму БТС, неводного растворителя наблюдается батохромный сдвиг максимума полосы поглощения и рост коэффициента молярного погашения. Зависимость сдвига максимума полосы поглощения  $\Delta\nu$  от объемной доли ДМСО и ацетонитрила является монотонной, в то время как, для смешанного растворителя вода – этанол зависимость  $\Delta\nu$  от объемной доли этанола иная. При содержании этанола 50% достигается насыщение и при дальнейшем увеличении концентрации этанола, сдвига полосы поглощения не наблюдается, но отмечается уменьшение значения коэффициента молярного погашения ( $\epsilon$ ). Максимальное значение  $\epsilon$  анионной формы БТС в водно-этанольном растворе составляет 47000, в воде-ДМСО при содержании диметилсульфоксида 90% – 58000, в то время как в водном растворе – 41500. Причины наблюдаемого явления могут быть связаны как с особенностями сольватации крупной молекулы в смешанных растворителях, так и со сдвигом таутомерного равновесия в них [1].

В последнее время БТС нашел применение в качестве модельного соединения при исследовании спинодального распада [2]. При замораживании водного раствора, содержащего анионную форму красителя, наблюдается ее концентрирование в центре кристалла. При этом окраска БТС бледнеет и становится фиолетовой. После размораживания раствора и термостатирования его при 22°C, в течение примерно 3-х часов наблюдаются флуктуации оптической плотности, статистически значимо превосходящие ошибку измерения  $D$ . Для нейтральной формы замороженный раствор имеет равномерную окраску, вытеснения красителя не происходит.

2. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. 2004, Харьков, изд-во Харьковского нац. ун-та, 326 с.
3. Гуськов А.П., Некрасова Л.П., Ершов А.Е., Когтенкова О.А. Материаловедение, 2013, № 10, 10-15.

### **АГРЕГАТИВНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ХИМОТРИПСИНА**

Плющенко А.В.<sup>1,2</sup>, Боровикова Л.Н.<sup>1</sup>, Писарев О.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия  
anutta999@mail.ru*

Одним из наиболее широко используемых методов синтеза наночастиц (НЧ) является метод химического восстановления, преимущества которого состоят в простоте осуществления и экономичности синтеза, а также в возможности получения НЧ достаточно малого размера и высокого выхода продукта реакции. Использование биополимеров, в частности ферментов, в качестве стабилизаторов биогенных НЧ позволяет создавать органо-неорганические наноконструкции, обладающие полифункциональной биологической активностью [1].

Цель работы – исследование влияния природы восстановителя и условий синтеза на агрегативную стабильность НЧ селена (Se) в присутствии протеолитического фермента химотрипсина (ХТ).

Синтез наночастиц Se осуществлялся посредством реакции восстановления селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в водной среде в присутствии ХТ при 20°C и атмосферном давлении. Значение pH реакционной среды составляло 2.8–3.5.

В отсутствие ХТ получаемый золь нуль-валентного красного аморфного Se (Se<sup>0</sup>) был агрегативно неустойчив в растворе и выпадал в осадок через ~ 24 часа. Кроме того, через 7–10 суток Se из аморфной красной формы переходил в другую модификацию – серый металлический Se.

Введение ХТ в реакцию синтеза одновременно с другими компонентами приводило к получению стабильных растворов красновато-оранжевого цвета. В результате синтеза в присутствии ХТ наночастицы Se сохраняли агрегативно стабильное состояние в растворе в течение 6 месяцев, при этом Se не менял модификацию даже в случае осаждения.

Также была предпринята попытка стабилизации наночастиц Se ХТ в щелочной среде (pH 9.0-10.5). Для этого в качестве восстановителя использовался 2-меркаптоэтанол. В результате данной реакции образовавшийся красный аморфный Se сразу выпадал в осадок и стабилизации Se в растворе не наблюдалось.

Таким образом, при проведении реакции восстановления в щелочной среде ХТ не стабилизировал наночастицы Se. Это обстоятельство можно связать с тем, что в щелочной среде конформационное состояние ХТ характеризуется плотной внутренней упаковкой [1]. При проведении реакции синтеза в кислой среде с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя молекула ХТ находится в «развернутом» конформационном состоянии. Можно полагать, что ХТ способен осуществлять стабилизацию гидрофобных наночастиц Se только при проведении реакции синтеза в кислой среде, когда ХТ находится в «развернутом» конформационном состоянии, при этом для межмолекулярного взаимодействия стерически доступны гидрофобные домены молекулы белка.

1. Л.Н. Боровикова, А.В. Титова, Н.А. Матвеева, О.А. Писарев. *Журн. Физ. Химии*, 2013, **87** (6), 1008-1011.

**ВЛИЯНИЕ ХИМОТРИПСИНА НА РАЗМЕРЫ И АГРЕГАТИВНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ  
НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА**

Плющенко А.В.<sup>1,2</sup>, Митусова К.А.<sup>2</sup>, Боровикова Л.Н.<sup>1</sup>, Писарев О.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия  
anutta999@mail.ru

Наночастицы (НЧ) серебра (Ag) представляют большой интерес для медицины в связи с их антибактериальными и противовирусными свойствами. Однако, вследствие высокой поверхностной энергии НЧ Ag склонны к агрегации, что обуславливает необходимость использования подходящего стабилизатора. Использование в качестве стабилизаторов НЧ макромолекул, обладающих собственной биологической активностью, позволит повысить биосовместимость НЧ и создавать полифункциональные органо-неорганические наноконплексы [1]. В работе было исследовано влияние протеолитического фермента химотрипсина (ХТ) на агрегативную стабильность и размерные характеристики НЧ Ag.

Синтез НЧ Ag осуществлялся в ходе реакции восстановления нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) боргидридом натрия ( $\text{NaBH}_4$ ) в водной среде при атмосферном давлении и температуре  $4^\circ\text{C}$  при 24-х кратном избытке количества восстановителя. Концентрация Ag составляла 0.005 масс.%, концентрация ХТ – 0.1 масс.%. Поскольку  $\text{NaBH}_4$  выполняет функцию не только восстановителя, но и стабилизатора НЧ Ag [2], его количество было подобрано таким образом, чтобы растворы НЧ Ag сохраняли агрегативную стабильность длительное время в отсутствие дополнительного стабилизатора.

На рис. 1 приведены ПЭМ-изображения НЧ Ag, стабилизированных только ионами  $\text{NaBH}_4$  (рис. 1а) и молекулами ХТ (рис. 1б). В первом случае наблюдались квазисферические частицы с диаметром  $20 \pm 5$  нм, при этом растворы сохраняли агрегативную стабильность в течение 1 месяца. При использовании ХТ в качестве стабилизатора агрегативная стабильность растворов сохранялась в течение 6 месяцев, основная часть полученных НЧ Ag представляла собой квазисферические частицы с диаметром до 5 нм, а присутствовавшая фракция НЧ Ag диаметром от 10 до 20 нм составляла менее 1% частиц.

Таким образом, использование ХТ в качестве стабилизатора приводило к образованию НЧ Ag диаметром до 5 нм и повышению их агрегативной стабильности в водных растворах.

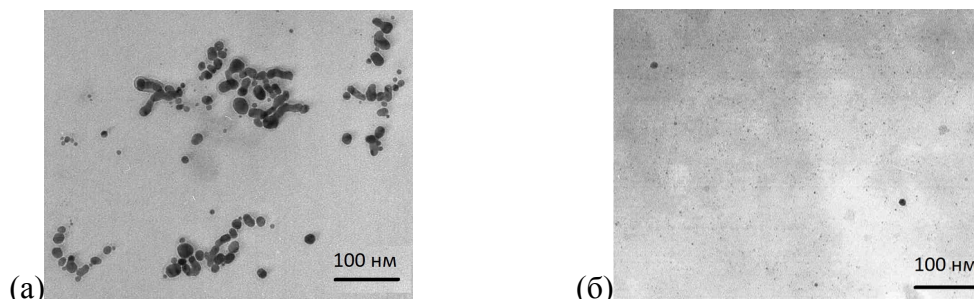


Рис. 1. ПЭМ-изображение НЧ Ag, стабилизированных ионами  $\text{NaBH}_4$  (а) и ХТ (б).

1. О.А. Писарев, А.В. Титова, Л.Н. Боровикова, А.И. Киппер, Т.М. Ворошилова, Е.Ф. Панарин. *Изв. Акад. Наук, сер. Хим.*, 2016, **3**, 790-793.  
2. К.С. Song, S.M. Lee, T.S. Park, B.S. Lee. *Korean J. Chem. Eng.*, 2009, **26** (1), 153-155.

**STABLE COLLOIDAL COMPLEXES OF BOVINE SERUM ALBUMIN- CHOLESTEROL IN  
WATER-ETHANOL SOLUTION FOR THE STUDY OF CHOLESTEROL ADSORPTION**

Osipenko A.A.<sup>1</sup>, Polyakova I.V.<sup>1</sup>, Borovikova L.N.<sup>1</sup>, Kipper A.I.<sup>1</sup>, Pisarev O.A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of macromolecular compounds of Russian academy of sciences, St. Petersburg, Russia

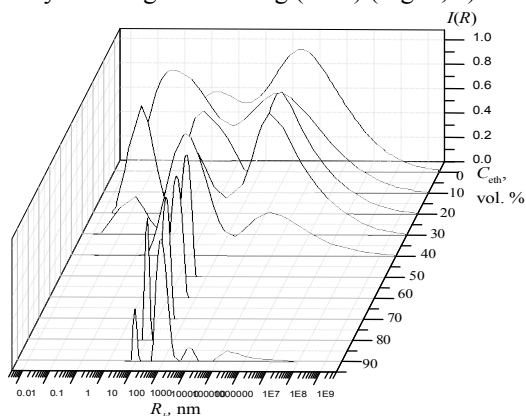
<sup>2</sup>Department of Medical Physics of Peter the Great St. Petersburg polytechnic university, St. Petersburg, Russia  
osipenko4kalex@mail.ru

As a high lipophilic water insoluble molecule, cholesterol (Ch) is transported in the bloodstream as part of the soluble protein-lipid complexes – lipoproteins (LPs). Low density lipoproteins (LDL) transport all fat molecules around the body in the blood and extracellular water and deliver Ch molecules to the cells. If LDL become oxidized within the arteries walls, they can drive the progression of atherosclerosis. Early development of

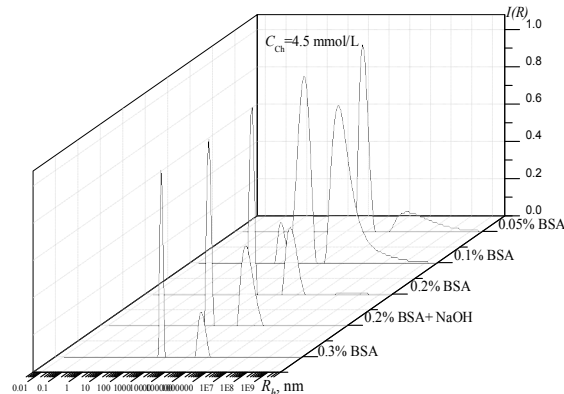
atherosclerosis is inherently associated with patients with hereditary dislipidemia, in particular with familial hypercholesterolemia (FHCh), which can be effectively treated with the use of efferent therapy.

For the FHCh treatment, it is still necessary to create new effective polymeric sorbents for selective sorption of Ch and LDL-Ch. For the optimization of sorbents synthesis, the systematic studies of the sorption properties must be carried out.

For these purposes, the method for preparing stable complexes of bovine serum albumin (BSA) with Ch (BSA-Ch) in water-ethanol solution that simulates LDL-Ch in blood plasma were elaborated. The effect of alcohol concentration on the behavior of BSA and the effect of BSA concentration on BSA-Ch complex were studied with dynamic light scattering (DLS) (Fig. 1, 2).



**Fig. 1.** The effect of alcohol concentration on the intensity of DLS in water-ethanol solutions of 0.2 % BSA.



**Fig. 2.** The effect of BSA concentration on the intensity DLS of colloidal complexes BSA-Ch in water-ethanol solutions (50 vol. % / 50 vol. %) containing 4.5 mmol / L of cholesterol.

The most stable BSA-Ch complex was prepared in water-ethanol solutions (50 vol. % / 50 vol. %) at BSA concentration 0.2 wt. % and Ch concentration 4.5 mmol/L or 0.17 wt. %. In the stable complex, the ratio BSA to Ch was 53.5 wt. % / 46.5 wt. % and corresponded to the ratio protein to Ch in LDL-Ch. At the same time, the pH of the solution with this complex was the closest to the pH of the blood. This will allow for further studying the sorption of cholesterol from model system on new sorbents.

*The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-03-00835).*

### САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ДАУНОМИЦИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ

Боровикова Л.Н.<sup>1</sup>, Яковлев И.В.<sup>2</sup>, Киппер А.И.<sup>1</sup>, Писарев О.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

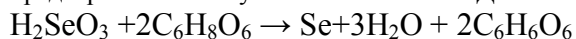
E-mail: [diadora3@mail.ru](mailto:diadora3@mail.ru)

Движущей силой самоорганизации наночастиц является стремление системы принять конфигурацию, соответствующую минимуму ее потенциальной энергии - обеспечивая наибольшую устойчивость при этом самоорганизованные ансамбли наночастиц проявляют новые свойства. Широкий спектр веществ взаимодействуя с наночастицами в растворе позволяет влиять на процесс самоорганизации и получать новые композитные материалы с заданными свойствами. –

Агрегативная стабильность, размеры и структурная организация являются определяющими факторами при использовании наночастиц в противоопухолевой терапии. В клинической медицине показан большой потенциал использования наночастиц селена (Se) в комбинации с известными противоопухолевыми веществами. Они обладают значительно меньшей токсичностью, предотвращают образование злокачественных опухолей и усиливают противоопухолевое действие многих известных цитостатиков [1]. Антрациклиновый антибиотик дауномицин (ДМ) широко применяется при лечении злокачественных опухолей различной этиологии, но практическое использование ДМ ограничено его кардиотоксичностью и развитием множественной лекарственной устойчивости [2].

Целью работы являлось изучение самоорганизации наночастиц Se в присутствии ДМ и его комплексов с поливинилпирролидоном (ПВП). Было установлено, что ДМ не стабилизирует наночастицы Se в растворе и не влияет на их самоорганизацию. Путем смешивания растворов ДМ и ПВП и выдерживания смеси не менее 2 часов был создан комплекс ДМ-ПВП (в котором ДМ связан по всем возможным

центрам связывания с ПВП) [3]. Затем согласно реакции были синтезированы наночастицы Se в растворе предварительно полученного комплекса ДМ-ПВП:



Были исследованы следующие концентрационные соотношения  $C_{\text{ПВП}}=1\text{мг/мл}$ ,  $C_{\text{Se}}=0,05\text{мг/мл}$  и  $C_{\text{ДМ}}=0,0125 - 0,1\text{ мг/мл}$ . Все синтезированные наноконплексы были агрегативно устойчивы на протяжении 6 месяцев. Спектральные и размерные характеристики полученных наносистем свидетельствовали о том, что в растворе формируются сферические частицы гидродинамический радиус которых уменьшается при увеличении концентрации ДМ в растворе с 58 до 25 нм. Следовательно, на свойства наноконпозитов существенное влияние оказывает концентрационное соотношение между ПВП и ДМ в предварительно сформированном комплексе. При увеличении концентрации ДМ происходило более его взаимодействие с ПВП, что приводило к «сжатию» композита и уменьшению его гидродинамического радиуса.

1. Q. Li, T. Chen, F. Yang. Mater. Lett., 2010, **64**, №2, 614-617.
2. M.S. Al-Khadem Anthracycline Antibiotics. Academic Press; New York; 1982, 528 p.
3. L.N. Borovikova, A.V. Titova, A.I. Kipper, O.A. Pisarev. Russian Journal of General Chemistry, 2017, **87**, N 5, 1031–1037.

### **САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС**

Боровикова Л.Н.<sup>1</sup>, Коротких Е.М.<sup>2</sup>, Полякова И.В.<sup>1</sup>, Киппер А.И.<sup>1</sup>, Писарев О.А.<sup>1,2</sup>

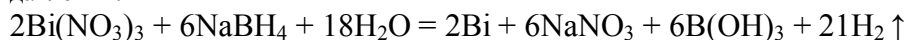
<sup>1</sup>Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [diadora3@mail.ru](mailto:diadora3@mail.ru)

Изучение процессов самоорганизации наночастиц в растворе позволяет лучше понимать закономерности поведения наноразмерных объектов в различных условиях и создавать самоорганизованные ансамбли с новыми свойствами. При создании таких систем предполагается целенаправленный синтез наночастиц в присутствии веществ, обладающих специфическими полезными свойствами, например, для медицины или биотехнологии. Наночастицы висмута (Vi) находят широкое применение в различных областях медицины и биотехнологии [1]. Это обусловлено, прежде всего, их низкой токсичностью, мутагенными и антибактериальными свойствами, они служат основой медицинских препаратов, способных подавлять рост бактерий *Helicobacter Pylori*, [2,3]. Однако в водных растворах наночастицы Vi нестабильны. Поэтому актуальным является синтез наночастиц Vi сохраняющих высокую агрегативную стабильность, а также химическую и биологическую активность в течении достаточно длительного времени [4]. Поливинилпирролидон (ПВП) в медицине используется в качестве связующего вещества, так как за счет образования водорастворимых комплексов он улучшает растворимость и биодоступность лекарственных веществ [5].

Целью работы являлось изучение агрегативной стабильности наночастиц Vi в присутствии ПВП различных молекулярных масс. Синтез наночастиц Vi проводился посредством окислительно – восстановительной реакции между пентагидратом нитрата висмута и борогидридом натрия в присутствии ПВП ( $C_{\text{Vi}}= 0.04\cdot 10^{-3}\text{ М}$ ;  $C_{\text{ПВП}}=1\text{ масс. \%}$ ;  $M_w$  10000; 29000; 55000) при атмосферном давлении.



В оптических спектрах поглощения синтезированных систем при ПВП с  $M_w$  10000 и 29000 оптические спектры обладали максимумами при 253 и 272 нм, а при использовании ПВП с  $M_w$  55000, наблюдается площадка в области 270-290 нм, соответственно. Это свидетельствует о том, что увеличение молекулярной массы ПВП способствует усилению его межмолекулярного взаимодействия с наночастицами Vi. Методом динамического светорассеяния показано бимодальное распределения по размерам образующихся структур (122 нм и 2 мкм). Агрегативная стабильность систем не зависела от  $M_w$  ПВП и составляла ~ 2 недели во всех исследованных случаях.

Таким образом показано, что синтезированные борогидридным методом наночастицы Vi в присутствии ПВП агрегативно стабильны в течении достаточно короткого промежутка времени. Изменение молекулярной массы ПВП при постоянстве концентрации наночастиц и стабилизатора не влияло на агрегативную стабильность наночастиц висмута.

1. H. Li, H. Sun. Curr. Opin. Chem. Biol., 2012, **16**, № 1-2, 74-83.
2. N. Shevtsov, N.F. Beizel. Inorg. Mater., 2011, **1**, № 2, 47-51.
3. A. Li, X. Li, X. Yu, W. Li, R. Zhao, X. An. Biomater, 2017, № 112, 164-175
4. Б.Е. Ершов. Российский химический журн. 2001, **45**, № 3, 20-30.
5. Ershov B.G., E. Janata, A. J. Henglein. Phys. Chem., 1993, **97**, № 2, 339-343.



## ГЕНЕРАЦИЯ АНИОНОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛОВ В СУПЕРОСНОВАНИЯХ

Бобков А.С.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия  
[alex.bobkov@isu.ru](mailto:alex.bobkov@isu.ru)

В суперосновных средах генерация нуклеофильного агента является первым и одним из важных этапов на пути каскадов химических превращений. Особенно важным детальное рассмотрение этой стадии становится в случае, когда в молекуле исходного субстрата существует несколько конкурирующих реакционных центров.

Методами CBS-Q//B3 и B2PLYP/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31+G\* с учетом энергии сольватации в DMSO в модели IEFPCM, учитывающей неспецифическое влияние растворителя, исследован отрыв протона от протонодонорных групп 1*H*-пиррол-2-илметанола **1** и 1*H*-пиррол-2-илметантиола **2** с образованием различных анионов. Более точный и надежный CBS-Q//B3 использовался для верификации более простой схемы расчета B2PLYP//B3LYP.

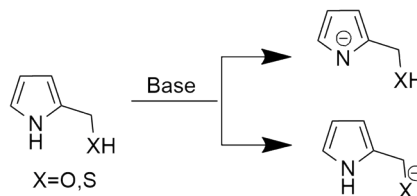


Рис. 1. Схема образования анионных центров в 2-замещенных пирролах

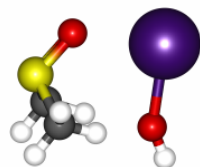


Рис. 2. Моносольватная модель KOH-DMSO

Присоединение гидроксид-иона к **1** с образованием комплекса 2-(гидроксиетил)пирролида **3** и молекулы воды ( $\text{Anion}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) происходит без активационного барьера и приводит к значительному понижению энтальпии системы, при этом, независимо от направления атаки  $\text{OH}^-$ , отрыв протона происходит исключительно от атома азота.

В случае **2** отрыв протона также проходит без барьера, но становится возможным образование как 2-(сульфанилметил)пирролида ( $\text{N}^-$ ) **4**, так и 1*H*-пиррол-2-илметантиолат ( $\text{S}^-$ ) **5**, причем образование аниона на атоме серы приводит к значительно большему понижению энергии.

Таблица. Энтальпии образования анионов, ккал/моль

	1 <i>H</i> -пиррол-2-илметанол			1 <i>H</i> -пиррол-2-илметантиол		
	CBS-QB3	B2PLYP//B3LYP	моно	CBS-QB3	B2PLYP//B3LYP	моно
модель	анионная	анионная	моно	анионная	анионная	моно
$\Delta H(\text{N}^-)$	-20,8	-19,1	-18,1	-18,7	-18,0	-17,3
$\Delta H(\text{X}^-)$	-	-	-	-28,9	-26,6	-24,6

Во всех случаях метод B2PLYP//B3LYP предсказывает меньшую на 1,7–2,3 ккал/моль энтальпию реакции, чем CBS-Q//B3, при этом правильно передавая качественное соотношение энтальпий между **3** и **4**, **4** и **5**. Для отрыва протона как от **1**, так и от **2**, включение в расчет кластера KOH-DMSO, учитывающего влияние катиона и специфические взаимодействия растворителя, уменьшает энтальпию реакции на  $\approx 1-2$  ккал/моль, что, связано с образованием ион-молекулярного комплекса  $\text{K}^+ \cdot \text{Anion}^- \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$ . Метод B2PLYP//B3LYP показал хорошее согласие с CBS-Q//B3 при значительно меньших вычислительных затратах.

Работа выполнена под руководством д-ра хим. наук, проф. Н.М. Витковской в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 4.1671.2017/4.6 и при поддержке гранта РФФИ № 18-0300573-а

## РОЛЬ СОЛЬВАТИРОВАННОГО ПРОТОНА В ОПИСАНИИ РАСТВОРИМОСТИ ГИДРОКСИИ-АРЕНСУЛЬФОНАТА И ЕГО ГИДРОЛИЗА В ВОДНО-КИСЛОТНЫХ СРЕДАХ

Козлов В.А.<sup>1</sup>, Иванов С.Н.<sup>2</sup>, Койфман О.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

[kozlov@isuct.ru](mailto:kozlov@isuct.ru)

Аренсульфоновые кислоты в водно-кислотной среде существуют в виде гидратных комплексов - гидроксоний-аренсульфонатов (ГАС) [1]. Растворимость ГАС в водной серной кислоте характеризуется минимумом в области 65-70%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и хорошо описывается кислотностью среды  $S=f(h_0)$  при участии трёх сопряженных гидратных форм: хорошо растворимой анионной  $[\text{ArSO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , малорастворимой солевой  $S_0 = \downarrow [\text{ArSO}_3^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+]$ , и Н-формой кислоты  $[\text{ArSO}_3\text{H} \cdot \text{H}_3\text{O}^+]$ . Определяющую роль в описании закономерностей растворимости (ГАС) в водно-кислотной среде, трактовке механизмов его гидролиза (протодесульфирования) и сульфирования аренов играет сольватированный протон. С увеличением концентрации кислоты перевод анионной формы в сопряженную Н-форму требует

последовательного участия двух сольватированных протонов (один протон необходим для образования сопряженной Н-формы, а другой должен связывать избыточную воду).

Современные представления о структуре сольватированного протона в водных растворах сильных кислот указывают на гидратацию протона шестью молекулами воды  $H^+(H_2O)_6$  (или  $H_{13}O_6^+$ ) [2]. Базовым звеном таких гидратных структур является ион  $H_5O_2^+$  (ион Цунделя) – простейший устойчивый сольват протона. Каталитическое влияние сольватированного протона на процессы в кислых средах обусловлено не только протонированием основания, но и участием его сольватной (гидратной) оболочки, характеризующей влияние среды. В этом проявляется комплексный характер функции кислотности  $H_0$ , представляющей собой сумму двух сопряженных параметров: концентрационного вклада — протонной кислотности ( $\lg C_{H^+}$ ) и “избыточной” кислотности X Кокса (сольватационный, «мнимый» вклад среды):  $-H_0 = [\lg(C_{H^+}) + X]$  [1].

В водно-кислотных средах с преобладанием водного компонента ( $H_2O$ ) гидролиз сульфокислот проходит необратимо при участии гидрата ( $ArSO_3^- \cdot H_2O$ ) и протона. Образующаяся соль ГАС превращается через циклическое переходное состояние в арен. В водных растворах серной кислоты с преобладанием кислотного компонента ( $H_2SO_4$ ) гидролиз сульфокислот проходит обратимо с участием ГАС, протона ( $H^+$ )<sub>solv</sub> и последующего образования ( $ArSO_3H \cdot H_3O^+$ ) в концертном механизме через циклический активированный комплекс.

Единый механизм протодесульфирования аренсульфоновых кислот в водных растворах кислот в области необратимого и обратимого процесса подтверждается линейной зависимостью  $\lg k_{\text{эф}} = f(\lg h_0)$  в широком диапазоне кислотности ( $-H_0 = 0 \div 8$ ).

Концепция сольватированного протона находится также в согласии с экспериментальными данными по электрофильному замещению в ароматическом кольце в водно-кислотных средах и представлениями об одностадийном механизме этого процесса [3], что исключает широко распространенную в литературе трактовку двухстадийного механизма через  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы.

1. V.A. Kozlov, S.N. Ivanov, O.I. Koifman, *J. Phys. Org. Chem.*, 2017, **29**, 1-29.
2. E.S. Stoyanov, I.V. Stoyanova, C.A. Reed *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1484.
3. B. Galabov, D. Nalbantova, P.R. Schleyer, H.F. Schaefer, *Acc. Chem. Res.*, 2016, **49**, 1191–1199.

## PREPARATION OF $\beta$ -CYCLODEXTRIN-BASED/MICROCRYSTALLINE CELLULOSE GEL-LIKE HYBRID COMPOSITES

Mikhailidi A.M.<sup>1</sup>, Kotelnikova N.E.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russia*

<sup>2</sup> *Institute of Macromolecular Compounds RSA, St. Petersburg, Russia*  
[amikhailidi@yahoo.com](mailto:amikhailidi@yahoo.com)

$\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) is a natural polymer with many unique properties and some shortcoming simultaneously.  $\beta$ -CD attracts attention due to the capacity to include inorganic-, organic- and chiral-molecules to form quest-host structures and super molecules [1].  $\beta$ -CD is the most readily available but one of the shortcoming properties is an anomalously low aqueous solubility, which is a limiting factor to study of inclusion compounds formed by this cyclic oligosaccharide. Natural polymer cellulose is biodegradable and can be tailor-made easily. Therefore, by combining the individual advantages of  $\beta$ -CD and cellulose,  $\beta$ -CD-based completely biodegradable polymers are potential for applications in biomedical and environmental fields [1]. This study aspired to elucidate preparation of the hybrid composites (HCs) by the combination of  $\beta$ -CD and microcrystalline celluloses (MCCs) occurred in a mutual solvent DMAA/LiCl. The microcrystalline celluloses have been previously manufactured from cotton and wood pulps. The conditions for dissolving of both  $\beta$ -CD and MCCs via physical blending in the solvent have been optimized. The hybrid gel-like composites successfully formed from the mutual solution of MCCs and  $\beta$ -cyclodextrin have been characterized with WAXS, SEM and FTIR spectroscopy methods. The results revealed the following:

- the prepared HSs were stable and could be kept an unlimited time without any changes;
- in spite of the different shape of the gel-like composites, the mixed structures of both components did not appear.
- interpenetrating networks were not formed in the body of the hybrid composites, however, strong bonds have formed at the interface of the two phases.

1. Y. Yong, L. Jiguang, S. Yan et. al. *Pet. Sci.*, 2008, **5**, 263-268.

## ELABORATION AND PROPERTIES OF PICKERING EMULSIONS FOR SYNTHESIS OF GRANULAR ORGANO-INORGANIC SORBENTS WITH SURFACE IMPRINTED LAYER

Polyakova I.V.<sup>1</sup>, Borovikova L.N.<sup>1</sup>, Osipenko A.A.<sup>1</sup>, Pisarev O.A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of macromolecular compounds of Russian academy of sciences, St. Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*Department of Medical Physics of Peter the Great St. Petersburg polytechnic university, St. Petersburg, Russia*  
[pol\\_irina\\_val@list.ru](mailto:pol_irina_val@list.ru)

The sorption properties of molecularly imprinted polymers (MIPs) can be improved by using suspension and emulsion polymerization. Particular attention is paid today to synthesis in Pickering emulsions, which allow the preparation of granular MIPs with surface imprinted layer. In contrast to common emulsions, the dispersion of phases in Pickering emulsions occurs due to stabilization of droplets with solid nanoparticles. At the same time, the introduction of biogenic nanoparticles into a polymer network can impart additional therapeutic properties to sorbents, which are supposed to be prepared for efferent therapy. According to recent data, the use of Se is promising in treatment of metabolic disorders leading to dyslipidemia and diabetes.

For synthesis of granular MIPs based on 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), the complex oil / water / oil Pickering emulsions were elaborated in which biogenic nanoparticles of zerovalent red amorphous selenium (Se) were stabilized with polyvinylpyrrolidone (Se/PVP) and played the role of emulsifier. Comonomers were introduced into the Se / PVP aqueous solution and then a hydrophobic liquid (such as n-butanol, n-decanol or linseed oil) was added to a simple emulsion at a time when the copolymerization of HEMA with EGDMA in droplets of water was already initiated.

The emulsifying effect of Se/PVP was studied depending on the nanocomplexes size. The unimodal size distribution of colloidal nanoparticles was observed at the Se concentration of 0.001 wt. %, 0.005 wt. % and 0.01 wt. % (Fig. 1a). The kinetics of the formation of complexes was significantly improved with an increase in the Se concentration (Fig. 1b).

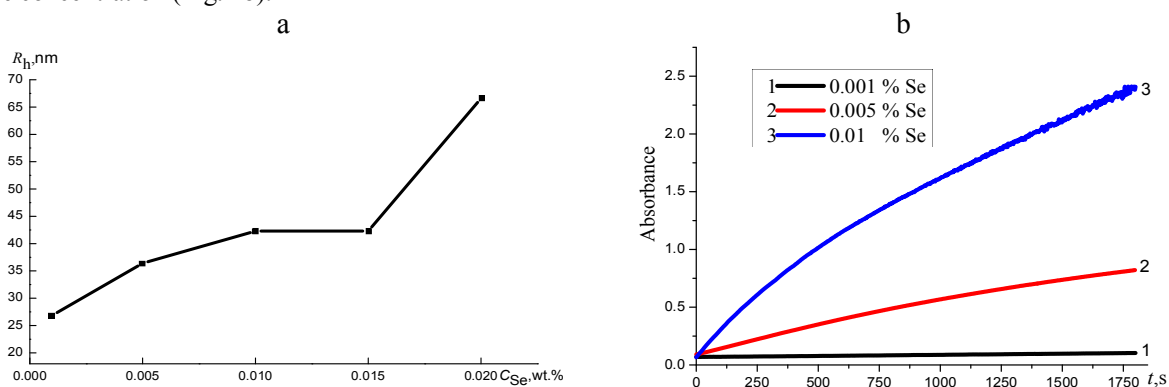


Fig.1. The effect of Se concentration on Se/PVP particles size (a) and on the kinetics of Se/PVP complexes formation

With a constant composition of the components of the polymerization mixture, the change in the hydrophobicity of the oil medium made it possible to synthesize hybrid sorbents with different structure and properties.

*The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-03-00835).*

## РАСЧЕТ КАТИОННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ В НАНОПОРЕ МЕТОДАМИ НЕЛОКАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОСТАТИКИ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА ВЫРЕЗАНИЯ ОБЪЕМА ИОНА ИЗ РАСТВОРИТЕЛЯ

Рубашкин А.А.<sup>1</sup>, Воротынцев М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт цитологии Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*  
[andrey.rubashkin@gmail.com](mailto:andrey.rubashkin@gmail.com)

Величина  $K^+/Na^+$  селективности в нанопоре рассчитывается как:

$$S_{K^+/Na^+}(\Lambda) = \exp\{[\delta W_{Na}(\Lambda) - \delta W_K(\Lambda)] / kT\}, \quad (1)$$

где  $\delta W(\Lambda) = [W(\Lambda_0) - W(\Lambda)]$  – разность между энергиями сольватации иона в свободном растворе и в нанопоре. Корреляционная длина воды  $\Lambda$  в нанопоре отличается от  $\Lambda_0$  в свободном растворе, а  $W(\Lambda)$  рассчитывается по нелокально-электростатической теории [1]:

$$W(\Lambda) = (1/\pi) \int_0^{\infty} [\rho(k)]^2 [1 - 1/\epsilon(k, \Lambda)] dk \quad (2)$$

Если не учитывается эффект вырезания объема иона (ЭВ), то  $\rho(k)$  в формуле (2) является Фурье образом плотности распределения заряда иона  $\rho_{KS}(r)$  в модели [1] (также см. [2]):

$$\rho_{KS}(r) = (eN_{SBS}/8\pi) \exp(-|r-a|/\eta), \quad 0 < r < \infty; \quad N_{SBS} = \left\{ \eta \left\{ a^2 + \eta^2 \left[ 2 - \exp(-a/\eta) \right] \right\} \right\}^{-1} \quad (3)$$

где:  $r$  – расстояние от центра иона;  $a$  – координата максимума плотности распределения заряда иона,  $\eta$  – ширина размытия заряда. Если учитывается ЭВ [3], то при расчёте энергии сольватации надо часть заряда иона  $eN_{int}$ , находящуюся внутри борновской сферы радиуса  $r_i$  перенести на саму сферу. Тогда  $\rho(k)$  в (2) является Фурье образом  $F[\rho_{VR}(r)]$ :

$$\rho_{VR}(r) = (eN_{int}/4\pi r_i^2) \delta(r-r_i) + \rho_{KS}(r) \theta(r-r_i), \quad \rho(k) = F[\rho_{VR}(r)], \quad (4)$$

$$N_{int} = N_{SBS} \left\{ N_{SBS}^{-1} - (\eta/2)(r_i^2 + 2\eta r_i + 2\eta^2) \exp[(a-r_i)/\eta] \right\} \quad (5)$$

На рисунке для кривой 1:  $a = 0.58 \text{ \AA}$  для  $\text{Na}^+$  и  $0.79 \text{ \AA}$  для  $\text{K}^+$ , для кривой 2:  $a = 0.63 \text{ \AA}$  для  $\text{Na}^+$  и  $0.97 \text{ \AA}$  для  $\text{K}^+$ ;  $\eta = r_i - a$ , где  $r_i$  – радиус иона. Функция  $\epsilon(k, \Lambda)$  в (2) рассчитана с учетом эффекта переэкранирования диэлектрической функции растворителя ( $\epsilon_s \approx 80$ ) [1, 2]:

$$\epsilon(k, \Lambda) = \left\{ 1 - (1 - 1/\epsilon_s) F(k, \Lambda) / [1 + (0.15k)^2] \right\}^{-1}; \quad F(k, \Lambda) = 1 + k^2 \left\{ (A + Bk^2) / G(k) - \Lambda^2 / [1 + (\Lambda k)^2] \right\}$$

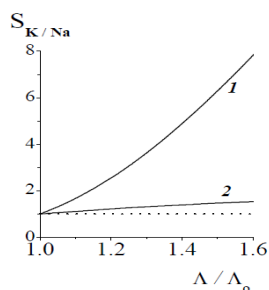


Рис.

Рис. Зависимость  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  селективности (1) в нанопоре от отношения корреляционных длин воды в нанопоре и свободном растворе ( $\Lambda_0 = 3 \text{ \AA}$ ). Кривая 1 рассчитана по формулам (1)-(2) и (4)-(5), учитывающим ЭВ, а кривая 2 по теории работы [1] (формулы (1)-(3)), не учитывающей ЭВ. Таким образом,  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  селективность в нанопоре, рассчитанная по нашей теории, значительно больше, чем определенная по теории [1].

1. A.A. Kornyshev, G. Sutmann. *J. Phys. Chem.*, 1996, **104**, 1524-1625.
2. A.A. Rubashkin, M.A. Vorotyntsev. *Curr. Phys. Chem.*, 2016, **6**, 120-129.
3. M.A. Vorotyntsev, A.A. Rubashkin. *Phys. Chem. Liquids*, 2017, **55**, 141-152.

### РАСЧЕТ ЗАРЯДОВОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ В НАНОПОРЕ С ЗАРЯЖЕННЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ МЕТОДАМИ НЕЛОКАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОСТАТИКИ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА ПЕРЕЭКРАНИРОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ

Рубашкин А.А.<sup>1</sup>, Исерович П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт цитологии Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Государственный университет центра медицины, Нью-Йорк, США

[andrey.rubashkin@gmail.com](mailto:andrey.rubashkin@gmail.com)

Величина  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  селективности в нанопоре, содержащей макромолекулы с относительной концентрацией отрицательно заряженных центров  $X_f$  ( $X_f = c_f/c_o$ , где  $c_o$  – концентрация  $\text{NaCl}$  в свободном растворе,  $D$  – коэффициенты диффузии ионов), рассчитывается как:

$$P_{Na}/P_{Cl} = (D_{Na}/D_{Cl}) \exp\left[ (\delta W_{Cl} - \delta W_{Na} - 2e\phi) / k_B T \right], \quad (1)$$

где  $D_{Na}/D_{Cl} = 0.66$ ,  $\delta W(\Lambda) = [W(\Lambda_0) - W(\Lambda)]$  – разность между энергиями сольватации иона в свободном растворе и в нанопоре. Корреляционная длина воды  $\Lambda$  в нанопоре отличается от  $\Lambda_0$  в свободном растворе. В [1] мы рассчитывали  $\delta W$  по нелокально-электростатической теории с полюсными моделями диэлектрической функции без учета эффекта переэкранирования (ЭП), а здесь приведен расчет с учетом ЭП по формуле (2) теории [2]:

$$W(\Lambda) = (1/\pi) \int_0^{\infty} [\rho(k)]^2 [1 - 1/\epsilon(k, \Lambda)] dk \quad (2)$$

Электростатический потенциал  $\phi$  в нанопоре определяется как:

$$\phi = -(kT/e) \ln \left\{ X_f / (2n_{Na}) + \left\{ [X_f / (2n_{Na})]^2 + n_{Cl} / n_{Na} \right\}^{1/2} \right\} \quad (3)$$

Коэффициенты распределения ионов рассчитываются по формуле  $n = \exp(-\delta W)$ . Функция  $\epsilon(k, \Lambda)$  в (2) с учетом ЭП рассчитывается как в теории [2] (см. также в [3]):  

$$\epsilon(k, \Lambda) = \{1 - (1 - 1/\epsilon_s)F(k, \Lambda) / [1 + (0.15k)^2]\}^{-1}; F(k, \Lambda) = 1 + k^2 \{(A + Bk^2) / G(k) - \Lambda^2 / [1 + (\Lambda k)^2]\}$$
  
 $\rho(k)$  в формуле (2) является Фурье образом плотности распределения заряда иона [2], в которой параметр  $a$  на рисунке:  $a = 0.63 \text{ \AA}$  для  $\text{Na}^+$ ,  $a = 1.21 \text{ \AA}$  для  $\text{Cl}^-$ .  $\eta = r_i - a$ , где  $r_i$  – радиус иона. При расчете не учитывался эффект вырезания объема иона из растворителя [4].

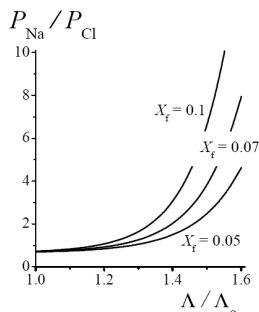


Рис.

Зависимость  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  селективности (1) в нанопоре от отношения корреляционных длин воды в нанопоре и свободном растворе ( $\Lambda_0 = 3 \text{ \AA}$ ), рассчитанная с учетом ЭП по формулам (1)-(3), для различных концентраций отрицательно заряженных центров в нанопоре, указанных на рисунке.

Таким образом,  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  селективность в нанопоре возрастает как с ростом корреляционной длины воды, так и с увеличением концентрации фиксированных отрицательных зарядов макромолекул, находящихся в нанопоре.

1. А.А. Рубашкин, П. Исерович. *Цитология*, 2018, **60**, 136-143.
2. А.А. Kornyshev, G. Sutmann. *J. Phys. Chem.*, 1996, **104**, 1524-1625.
3. А.А. Rubashkin, М.А. Vorotyntsev. *Curr. Phys. Chem.*, 2016, **6**, 120-129.
4. М.А. Vorotyntsev, А.А. Rubashkin. *Phys. Chem. Liquids*, 2017, **55**, 141-152.

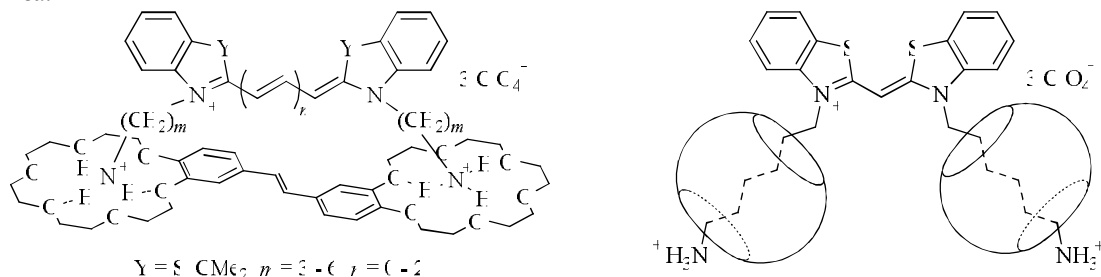
### ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ, СОДЕРЖАЩИЕ ТЕРМИНАЛЬНЫЕ АММОНИЙНЫЕ ГРУППЫ КАК КОМПОНЕНТЫ ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Фомина М.В.<sup>1</sup>, Никифоров А.С.<sup>1</sup>, Авакян В.Г.<sup>1</sup>, Курчавов Н.А.<sup>1</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>,  
Кузьмина Л.Г.<sup>2</sup>, Громов С.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
mv\_fomina@mail.ru

Одним из наиболее важных межмолекулярных взаимодействий, приводящих к формированию устойчивых супрамолекулярных систем, является водородная связь. В этом отношении представляют интерес цианиновые (полиметиновые) красители, содержащие амониоалкильные заместители при атомах азота гетероциклических остатков, что создает новые возможности для их самосборки в фотоактивные супрамолекулярные системы с участием водородных связей. С целью исследования возможности построения фотоактивных супрамолекулярных комплексов типа «гость-хозяин» на основе цианиновых красителей и изучения влияния структуры молекулы-«гостя» на свойства комплексов, мы синтезировали симметричные моно-, три- и пентаметиновые цианиновые красители ряда бензотиазола, 3*H*-индолена и 1*H*-бензо[е]индола, содержащие амониоалкильные заместители различной длины при атомах азота гетероциклических остатков [1]. Строение полученных соединений было установлено с помощью ЯМР <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-, ИК-, электронной спектроскопии, РСА и подтверждено данными элементного анализа.



Было исследовано комплексообразование полученных красителей с бис(18-краун-6)стильбеном [2] и кукурбит[5,7]урилами (CB[5,7]) [3]. Обнаружено образование супрамолекулярных комплексов различной стехиометрии, определены константы их устойчивости, найдена зависимость устойчивости комплексов от структуры красителя. Строение супрамолекулярных комплексов подтверждено квантово-химическими расчетами [3]. Найденные закономерности образования супрамолекулярных комплексов

цианиновых красителей с бис(18-краун-6)стильбеном и СВ[5,7] могут быть использованы при конструировании на их основе фотоактивных супрамолекулярных систем [2,3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (14-13-00076), РФФИ (18-03-00214), Программы президиума РАН №38.

1. S.P. Gromov, M.V. Fomina, A.S. Nikiforov, et al. *Tetrahedron*, 2013, **69**, 5898-5907.
2. M.V. Fomina, A.S. Nikiforov, A.I. Vedernikov, et al. *Mendeleev Commun.*, 2014, **24**, 295-297.
3. M.V. Fomina, A.S. Nikiforov, V.G. Avakyan, et al. *J. Photochem. Photobio. A.*, 2018, **353**, 34-45.

## САМООРГАНИЗОВАННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БИС-2ЭТИЛГЕКСИЛ-СУЛЬФОСУКЦИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ ДОСТАВКИ АМИНОКИСЛОТ

Саутина Н.В., Рыбакова А.И., Головешкина Д.Ю., Галяметдинов Ю.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия  
[n.sautina@mail.ru](mailto:n.sautina@mail.ru)

Инновационные системы доставки лекарственных и биологически активных веществ, такие как мицеллы, липосомы, микроэмульсии, жидкие кристаллы, находят применение в качестве наноразмерных средств направленного транспорта лекарственных веществ. Особый интерес вызывают обратные микроэмульсии и жидкие кристаллы. Эффективность и удобство микроэмульсий оценивается термодинамической агрегативной устойчивостью, размерами капель от 10 до 200 нм, оптической изотропностью. С другой стороны, жидкокристаллические системы имеют строение, подобное мембране кожи человека, что делает их физиологически приемлемой системой для трансдермальной доставки лекарственных препаратов и биологически активных веществ.

Целью данной работы являлось получение и исследование самоорганизованных систем вода /бис-2Этилгексил-сульфосукцинат натрия /изопропилмиририлат и оценка их применения в процессах доставки аминокислот.

Построена фазовая диаграмма исследуемой системы, выявлены области существования структур, образованных амфифильными молекулами. Определены размеры капель микроэмульсий при варьруемом соотношении АОТ/изопропилмиририлат. Показано, что при высоких концентрациях ПАВ образуется гексагональная фаза жидких кристаллов. Исследована сольubilизация аминокислоты L-лизина и глицина в полученных системах доставки. Методом УФ спектроскопии изучена динамика и кинетика высвобождения аминокислот из микроэмульсий и жидких кристаллов. Найдено, что аминокислоты взаимодействуют с молекулами АОТ и концентрируются на границе раздела фаз, тем самым способствуя пролонгированному высвобождению.

Таким образом, показано, что микроэмульсии и жидкие кристаллы могут успешно конкурировать среди перспективных систем доставки лекарственных средств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ в рамках научного проекта № 18-13-00112

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИТРОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ

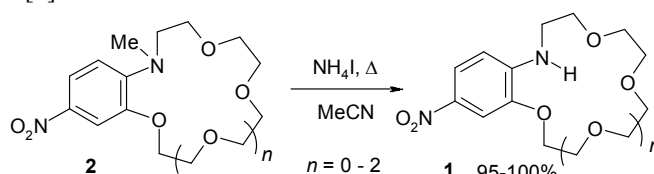
Дмитриева С.Н.<sup>1</sup>, Курчавов Н.А.<sup>1</sup>, Кузьмина Л.Г.<sup>2</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>, Сазонов С.К.<sup>1</sup>, Громов С.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

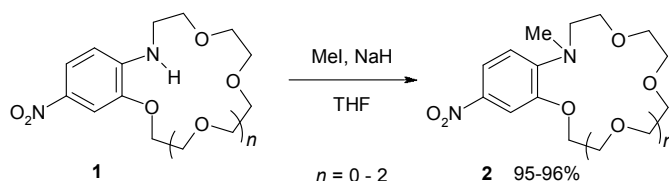
[dmitrieva@photonics.ru](mailto:dmitrieva@photonics.ru)

Разработан метод синтеза новых нитробензоазакраун-эфиров **1** реакцией N-деметилирования нитропроизводных N-метилбензоазакраун-эфиров **2** под действием иодида аммония при нагревании в MeCN. Исходные соединения **2** получены методом ступенчатой трансформации макроцикла нитробензоазакраун-эфиров [1].



Нитробензоазакраун-эферы **1** можно легко прометилировать по атому азота макроцикла с образованием **2** взаимодействием их с иодистым метилом под действием гидроксида натрия при нагревании в ТГФ. Эта

реакция демонстрирует возможность получения функциональных производных по атому азота макроцикла из **1**.



Изучена пространственная структура нитробензоазакраун-эфиров **1** методами ЯМР-спектроскопии и РСА. Найдена практически плоская геометрия атомов азота макроциклов, в которых протоны NH-групп ориентированы строго внутрь макроциклов.

Методом ЯМР <sup>1</sup>H-титрования исследованы комплексообразующие свойства нитробензоазакраун-эфиров **1** по отношению к катионам щелочных, щелочноземельных металлов, ионам аммония и аниону фтора в MeCN-*d*<sub>3</sub> и DMSO-*d*<sub>6</sub>. Установлено, что нитробензоазакраун-эфир **1** в качестве комплексообразователей на указанные катионы уступают *N*-алкильными производным, но способны связывать анион фтора за счёт образования водородных связей с NH-фрагментами макроциклов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 16-03-00267, Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) и программы президиума РАН № 38.*

1. С.Н. Дмитриева, А.И. Ведерников, Е.Н. Ушаков, Л.Г. Кузьмина, С.П. Громов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 1726-1745.

### СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА *N*-МЕТИЛАЗАКРАУНСОДЕРЖАЩИХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

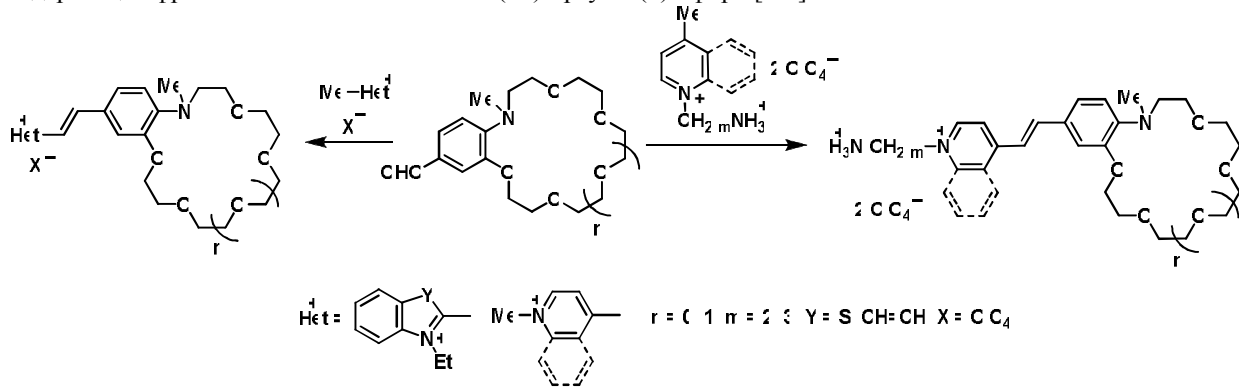
Дмитриева С.Н.<sup>1</sup>, Ушаков Е.Н.<sup>1,2</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>, Курчавов Н.А.<sup>1</sup>, Кузьмина Л.Г.<sup>3</sup>,  
Алфимов М.В.<sup>1</sup>, Громов С.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
dmitrieva@photonics.ru

Синтезированы новые стироловые красители рядов 2-бензотиазола, 2- и 4-хинолина, 4-пиридина, содержащие фрагмент *N*-метилбензоаза-15(18)-краун-5(6)-эфира [1-3].



Детальное исследование методами электронной спектроскопии выявило высокую эффективность полученных соединений, имеющих алкильные заместители у атома азота гетероциклического остатка, в качестве оптических молекулярных сенсоров для катионов щелочных и щелочноземельных металлов [2]. Красители демонстрируют сильные гипсохромные сдвиги в спектрах поглощения (до 136 нм) и катионзависимое разгорание флуоресценции до 61 раза. Методами ЯМР-спектроскопии и РСА изучены структурные особенности красителей и их металлокомплексов.

С помощью методов ЯМР <sup>1</sup>H- и электронной спектроскопии установлено, что красители, имеющие амониоалкильные заместители у атома азота гетероциклического остатка, образуют в растворе димерные комплексы псевдоциклического строения по типу «голова-к-хвосту» в результате спонтанной самосборки с участием водородных связей [3, 4].

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 16-03-00267.*

1. С.Н. Дмитриева, А.И. Ведерников, Е.Н. Ушаков, Л.Г. Кузьмина, С.П. Громов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 1726-1745.
2. S.P. Gromov, S.N. Dmitrieva, A.I. Vedernikov, N.A. Kurchavov, L.G. Kuz'mina, S.K. Sazonov, Yu.A. Strelenko, M.V. Alfimov, J.A.K. Howard, E.N. Ushakov. *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 9834-9847.
3. S.P. Gromov, A.I. Vedernikov, N.A. Lobova, L.G. Kuz'mina, S.N. Dmitrieva, Yu.A. Strelenko, J.A.K. Howard. *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 11416-11430.
4. E.N. Ushakov, A.I. Vedernikov, N.A. Lobova, S.N. Dmitrieva, L.G. Kuz'mina, A.A. Moiseeva, J.A.K. Howard, M.V. Alfimov, S.P. Gromov. *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 13025-13037.

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОБАЛАМИНА(II) С ПЕРИОДАТОМ**

Шпагилев Н.И., Деревеньков И.А., Макаров С.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[derevenkov@gmail.com](mailto:derevenkov@gmail.com)*

Кобаламины (Cbls, витамин B<sub>12</sub>) являются важнейшими биоконplexами кобальта. Они могут необратимо модифицироваться или разрушаться кислородными соединениями галогенов. Актуальным является поиск путей, позволяющих снизить деструктивное действие кислородных соединений галогенов, некоторые из которых образуются в ходе окислительного стресса [1]. Показано, в частности, что использование кобаламина(III) в комплексе с глутатионом повышает устойчивость Cbl(III) по отношению к гипохлориту [2].

Одним из оксогоалогенов, обладающих сильными окислительными свойствами, является периодат. Периодат является активным реагентом по отношению к C-H связям в углеводородах, участвует в окислительном иодировании аренов, сульфониловании ароматических соединений, азидоидировании и других реакциях. Реакция периодата с кобаламинами, однако, не изучена.

В настоящей работе исследованы кинетика и механизм реакции восстановленной формы кобаламина, Cbl(II), с периодатом в щелочной среде. Доказано отсутствие модификации корринового лиганда кобаламина при соотношении [Cbl(II)]:[IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 2:1. Определены кинетические и активационные параметры процесса. Показано, что механизм реакции включает стадии взаимодействия Cbl(II) с H<sub>4</sub>IO<sub>6</sub><sup>-</sup> и H<sub>3</sub>IO<sub>6</sub><sup>2-</sup>, приводящие к образованию аквакобаламина и радикалов I(VI), которые с высокой скоростью окисляют вторую молекулу Cbl(II) до аквакобаламина.

1. M.J. Davies, C.L. Hawkins, D.I. Pattison, M.D. Rees. *Antioxid. Redox Signal.*, 2008, **10**, 1199-1234.
2. I.A. Dereven'kov, S.V. Makarov, N.I. Shpagilev., D.S. Salnikov, O.I. Koifman. *Biometals*, 2017, **30**, 757-764.

### **СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОКСИМЕТАНСУЛЬФИНАТА И ГИДРОКСИАЦЕТАТОСУЛЬФИНАТА С АКВАКОБАЛАМИНОМ**

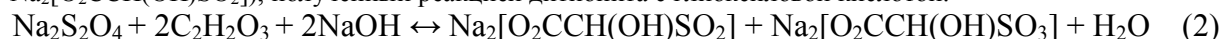
Ивлев П.А., Сальников Д.С., Макаров С.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[science.ivlev@yandex.ru](mailto:science.ivlev@yandex.ru)*

Гидроксиметансульфинат (ГМС, ронгалит, HOCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Na), наряду с дитионитом натрия и диоксидом тиомочевины, является наиболее известным и широко применяемым серосодержащим восстановителем. Широко известен метод его получения, основанный на реакции формальдегида с дитионитом [1].



Одним из основных недостатков ГМС является легкое высвобождение канцерогенного формальдегида, что затрудняет его применение. В настоящее время ведутся исследования по поиску более безопасного аналога ГМС. Так, например, в Германии был разработан свободный от формальдегида Bruggolite ®FF6 M [2], основным компонентом которого является гидроксиацетатосульфинат натрия (ГАС, Na<sub>2</sub>[O<sub>2</sub>CCH(OH)SO<sub>2</sub>]), полученный реакцией дитионита с глиоксиловой кислотой.



В настоящей работе проведено сравнительное исследование восстановительной активности ГМС и ГАС путем изучения кинетики их реакций с одним из важнейших природных металлокомплексов – аквакобаламином (H<sub>2</sub>OCbl), в котором атом кобальта может принимать различные степени окисления: III, II, I. Известно, что в присутствии сильных восстановителей наблюдается переход от Cbl(III) к Cbl(II) и затем Cbl(I) [3]. Изучено влияние концентрации реагентов, температуры и pH на скорость реакции. Определены кинетические и активационные параметры процесса.



Показано, что в обоих случаях восстановление кобаламина протекает по внутрисферному механизму с образованием промежуточного комплекса между кобаламином и восстановителем. Установлено, что конечным продуктом реакции является шестикоординационный  $\text{Cbl-SO}_2^-$ , образование которого характеризуется отрицательными значениями энтропии активации, что указывает на ассоциативный механизм реакции, т.е. скоростьопределяющей стадией является образование промежуточного комплекса, при этом скорость восстановления аквакобаламина ГМС выше, чем в случае с ГАС. На основании полученных данных предложен механизм реакций ГАС и ГМС с  $\text{H}_2\text{O}^+\text{Cbl}$ .

1. Makarov, S.V. Sodium Dithionite, Rongalite and Thiourea Oxides: Chemistry and Application, World Scientific Publishing Europe Ltd., 2017
2. M. Lubik, P. Fithian. *Paint and Coatings Ind.* 2012. **28**. 36-38.
3. Glod G., Brodmann U., Angst W. *Environ. Sci. Technol.* 1997. **31**. 3154-3160

### КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ПРОТОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА АРЕНДИСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ — ПЕРСПЕКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ПРОТОНОБМЕННЫХ МЕМБРАН

Федоров М.С., Иванов С.Н., Гиричева Н.И., Игнатова А.В., Лапыкина Е.А.  
*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия.*  
[fms1989@mail.ru](mailto:fms1989@mail.ru)

Ароматические дисульфоновые кислоты представляют практический интерес в качестве кислотных катализаторов, а также модификаторов свойств протонобменных полимерных мембран [1]. Так, известно, что водные растворы 1,3-бензолдисульфонової кислоты (1,3-БДСК) обладают более сильными кислотными свойствами по сравнению с серной кислотой при их равных концентрациях. Нами выполнено квантово-химическое исследование в газовой фазе (DFT/B3LYP/cc-pVTZ, пакет Gaussian 09) и водной среде (расчет PCM) структурных особенностей, конформационных и протондонорных свойств молекул 1,2-; 1,3-; 1,4- бензолдисульфонової кислот (БДСК), а также 5- $\text{CF}_3$ - и 5- $\text{NO}_2$ - замещенных 1,3-БДСК. С целью сравнения также проведены расчеты для молекул серной, пирсерной ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) и бензолсульфонової кислот. Для устойчивых конформеров рассчитаны энергии Гиббса депротонирования кислотных групп:  $\Delta_r G_{298}^0 = G_{\text{A},298}^0 - G_{\text{AH},298}^0 - 6.27$ , (ккал/моль).

Кислота	1,2-БДСК с ВВС*)		1,2-БДСК		1,3-БДСК		1,4-БДСК	
	газ	вода	газ	вода	газ	вода	газ	вода
$(\Delta_r G_{298}^0)_I$	299.7	256.1	304.6	257.0	303.2	258.9	302.3	258.4
$(\Delta_r G_{298}^0)_{II}$	405.0	277.2	383.4	264.7	371.3	262.5	367.7	263.8
$\Sigma(\Delta_r G_{298}^0)$	704.7	<b>533.3</b>	688.0	<b>521.7</b>	674.5	<b>521.4</b>	670.0	<b>522.2</b>
Кислота	$\text{H}_2\text{SO}_4$		$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$		5- $\text{CF}_3$ -1,3-БДСК		5- $\text{NO}_2$ -1,3-БДСК	
Среда	газ	вода	газ	вода	газ	вода	газ	вода
$(\Delta_r G_{298}^0)_I$	309.2	256.2	<b>283.1</b>	-	297.3	256.5	294.4	255.9
$(\Delta_r G_{298}^0)_{II}$	456.2	289.8	404.0	-	364.4	260.9	360.8	259.1
$\Sigma(\Delta_r G_{298}^0)$	765.4	<b>546.0</b>	687.1	-	661.7	<b>517.4</b>	655.2	<b>515.0</b>

\*) конформер с внутримолекулярной водородной связью.

Меньшее значение  $\Sigma(\Delta_r G_{298}^0)$  характеризует более сильные кислотные свойства. Поэтому, БДСК как в газовой фазе, так и в воде являются более сильными протонодонорами, чем серная кислота. Кислоты по уменьшению способности к депротонированию (по сумме  $\Sigma(\Delta_r G_{298}^0)$ ) располагаются в порядке: 5- $\text{NO}_2$ -1,3-БДСК > 5- $\text{CF}_3$ -1,3-БДСК > 1,3-БДСК > 1,2-БДСК > 1,4-БДСК > 1,2-БДСК(с ВВС) >  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Причина этого лежит в возможности ароматического остова делокализовать отрицательный заряд образующегося аниона, усиливающейся электроноакцепторными свойствами групп  $\text{CF}_3$  и  $\text{NO}_2$ .

Образование ВВС в 1,2-БДСК облегчает отрыв первого протона, но приводит к увеличению  $(\Delta_r G_{298}^0)_{II}$ , что в итоге понижает протондонорные свойства этой кислоты.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  является наиболее эффективным протондонором лишь в первой стадии.

5- $\text{NO}_2$ -1,3-БДСК может быть предложена в качестве компонента для модификации протонобменной мембраны из нафтона. Это позволит понизить энергию депротонирования сульфогрупп, повысить количество молекул воды у полимерного слоя мембраны [2], и тем самым увеличить ее протонную проводимость.

1. А.В.Писарева, Г.В.Шилов, А.И.Карелин, Ю.А.Добровольский. *ЖФХ*, 2008, **82**, 433.
2. T.Shimoaka, C.Wakai, T.Sakabe, S.Yamazakib, T.Hasegawa. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 8843.

## ГЕТЕРОЛИГАНДНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ХРОМА(III) С НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ И МАЛОНОВОЙ КИСЛОТАМИ

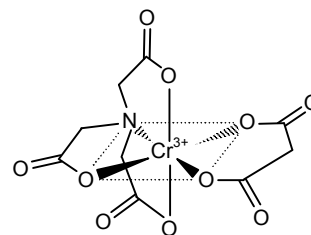
Щеглова Н.В.<sup>1</sup>, Уткина Д.Д.<sup>1</sup>, Попова Т.В.<sup>2</sup>, Смотрина Т.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

<sup>2</sup>Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия  
[ecoanalit@marsu.ru](mailto:ecoanalit@marsu.ru)

Для изучения возможности образования в поликомпонентных водных растворах гетеролигандных комплексных соединений хрома(III) проведено спектрофотометрическое исследование процессов хелатирования катионов хрома(III) с нитрилотриуксусной (H<sub>3</sub>Nta) и малоновой (H<sub>2</sub>Mal) кислотами. Сравнительным анализом электронных спектров поглощения растворов нитрата хрома(III) и комплексов хрома(III) с малоновой и нитрилотриуксусной кислотами установлено, для всех изучаемых соединений сохраняется дуплетная природа электронных спектров поглощения растворов с усиливающимся гипсохромным сдвигом максимумов полос светопоглощения относительного гексааквакоординированного хрома(III) ( $\lambda_{\max} = 415$  и  $575$  нм) при переходе от малонатных ( $\lambda_{\max} = 410$  и  $565$  нм) к нитролотриацетатным ( $\lambda_{\max} = 415$  и  $555$  нм) комплексам. Характеристические максимумы полос дуплетного спектра раствора хрома(III) при совместном присутствии малоновой и нитрилотриуксусной кислот расположены на длинах волн  $405$  и  $555$  нм, а светопоглощение растворов системы Cr(III)-Nta-Mal гиперхромно изменяется по сравнению с растворами гомолигандных комплексов. Оптимальные для существования гетеролигандных комплексных частиц хрома(III) условия ( $\Delta pH=1,0-5,6$ ) практически не отличаются от таковых для систем Cr(III)-Mal ( $\Delta pH=1,5-5,5$ ) и Cr(III)-Nta ( $\Delta pH=1,1-5,4$ ). Состав координационной сферы гомо- и гетеролигандных хелатов хрома(III) подтвержден с использованием метода серий насыщения. С применением метода Россотти проведено моделирование реакции комплексообразования хрома(III) с малоновой и нитрилотриуксусной кислотами и рассчитано численное значение константы устойчивости образующегося гетеролигандного комплекса состава [CrNtaMal]<sup>2-</sup>, логарифм которой составил  $20,91$ .

Внедрение анионов малоновой кислоты в координационную сферу нитролотриацетатного комплекса хрома(III) обеспечивает замыкание шестичленного цикла в соответствии со следующей схемой координации комплексообразующих реагентов катионом хрома(III) в гетеролигандном хелате:



Наличие дополнительного хелатного цикла в координационном полиэдре гетеролигандного комплекса хрома(III) с малоновой и нитрилотриуксусной кислотами определяет увеличение его термодинамической стабильности по сравнению с гомолигандными хелатами.

## ДИНАМИКА ПОЛИКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТОВ КОБАЛЬТА(II)

Щеглова Н.В.<sup>1</sup>, Дружинина А.В.<sup>1</sup>, Попова Т.В.<sup>2</sup>, Смотрина Т.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

<sup>2</sup>Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия  
[ecoanalit@marsu.ru](mailto:ecoanalit@marsu.ru)

Способность оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ, H<sub>4</sub>X) связывать катионы кобальта(II) в устойчивые водорастворимые комплексы составляет основу приготовления электролитов гальванического и химического кобальтирования, однако сведения о состоянии и составе фосфонатов кобальта(II) в поликомпонентных щелочных растворах крайне немногочисленны [1,2]. Исследованием влияния кислотно-основного состава раствора на процессы хелатирования кобальта(II) оксиэтилидендифосфоновой кислотой в условиях четырех кратного избытка комплексообразующего реагента установлено батохромное смещение характеристических полос светопоглощения относительно раствора аквакоординированного кобальта(II) ( $\lambda_{\max}=510$  нм) по мере понижения кислотности среды. Значения длин волн максимумов светопоглощения координационных частиц составляют  $525$  нм при  $\Delta pH=2,8-4,5$  и  $540$  нм при  $\Delta pH=7,5-8,0$ . В сильнощелочных средах ( $\Delta pH=10,3-11,4$ ) регистрируется расщепление синглетного электронного спектра поглощения с формированием триплета с низким разрешением полос, разложение которого с использованием функций Гаусса позволило выделить индивидуальные полосы светопоглощения комплексных частиц с  $\lambda_{\max}=535, 580$  и  $620$  нм. Наличие полос

светопоглощения в длинноволновой части спектра щелочных растворов системы  $\text{Co(II):OЭДФ}=1:4$  обусловлено формированием смешанолигандных гидроксид-ОЭДФ-хелатов кобальта(II). На основании спектрофотометрических данных исследования мольного соотношения катионов кобальта(II) и ОЭДФ в координационной сфере образующихся в щелочных растворах хелатов и после моделирования процессов комплексообразования с применением метода Россотти определены константы устойчивости комплексных частиц составов  $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{H}_2\text{X}]$ ,  $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{HX}]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{OH})\text{H}_3\text{X}]$ ,  $[\text{Co}(\text{OH})\text{H}_2\text{X}]^{2-}$  и  $[\text{Co}(\text{HX})_2]^{6-}$ , для которых  $\lg\beta$  составили соответственно 23,85; 31,45; 5,60; 10,19 и 15,56.

Исследование кинетической устойчивости ОЭДФ-комплексов кобальта(II) в водных растворах показало, что наибольшие изменения спектральных характеристик наблюдаются в щелочных растворах с избытком комплексообразующего реагента. По истечении более трех месяцев в растворах с  $\text{pH}=11,4$  системы  $\text{Co(II):OЭДФ}=1:4$  в длинноволновой области спектра не регистрируются полосы поглощения с максимумами на длинах волн 580 и 620 нм, а спектр становится синглетным с  $\lambda_{\text{max}}=535$  нм. Это обусловлено уменьшением содержания смешанолигандных комплексных ионов кобальта(II) с ОЭДФ и гидроксогруппами в координационной сфере, а в растворе доминирующими формами становятся нормальные оксиэтилидендифосфонаты кобальта(II).

1. D.M. Puri. *J. Indian Chem. Soc.*, 1984, **61**, 899–901.
2. В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, Н.М. Лазарев, Б.И. Петров, Л.Д. Варламова, Е.Ю. Гейгер, В.И. Титова, Е.Н. Ж. *Общ. химии*, 2017, **87**, 97-103.

### **ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОДУКТОВ РАСТВОРЕНИЯ КОЛЛАГЕНА**

Коваленко Г.М.<sup>1</sup>, Бокова Е.С.<sup>1</sup>, Стежка К.С.<sup>1</sup>  
*<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», Москва, Россия*  
*gregory84@mail.ru*

На протяжении последних лет одним из актуальных направлений химии и технологии полимеров является изучение процессов кооперативного взаимодействия между комплементарными макромолекулами с образованием полимер-полимерных комплексов (ППК) различного состава и строения. Уникальность этих соединений заключается в их особой структуре, где имеет место чередование комплементарно сочленённых и разобщённых звеньев, так называемых дефектов в виде петель и хвостов (структура типа «застёжка-молния»), соотношение между которыми можно менять, влияя тем самым на состав, структуру и свойства ППК.

Особое место занимают поликомплексы, стабилизированные кооперативной системой водородных связей, на основе поликарбоновых кислот, неионогенных и амфифильных полимеров. Именно эти ППК характеризуются простыми условиями получения (смешение водных растворов исходных полимерных компонентов при комнатной температуре); широкими вариациями химического состава; высокими сорбционными свойствами при избирательной (селективной) проницаемости; способностью к пластификации без растворения (увеличение эластомерных свойств); повышенной термостабильностью и термостойкостью по сравнению с исходными полимерами [1].

В работе синтезированы полимер-полимерные комплексы на основе полиакриловой кислоты (ПАК) с молекулярной массой  $2 \cdot 10^5$  (ФГУП «НИИ химии и технологии полимеров им. академика В. А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск, Россия) и продуктов растворения коллагена в уксусной кислоте (ПРК) с молекулярной массой  $3 \cdot 10^5$  (ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», г. Москва, Россия). Все комплексы получали путем смешения исходных водных растворов комплексообразующих веществ равной концентрации, выраженной в моль/л. Расчет концентрации растворов вели по содержанию в смеси поликислоты, ПРК вводили в соответствующих мольных отношениях к ПАК. Глубину протекания реакции комплексообразования регулировали изменением pH среды при помощи 2N раствора соляной кислоты (HCl).

Методом турбидиметрического титрования и вискозиметрии было доказано, что при критическом pH комплексообразования равном 3,4 между полиакриловой кислотой и продуктом растворения коллагена образуется нестехиометрический поликомплекс ПАК-ПРК состава 1:0,11. Методами дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа у образцов выявлено наличие одной температуры стеклования и увеличение энтальпии плавления на эндопиках, что подтверждает образование полимер-полимерного комплекса, стабилизированного водородными связями. С помощью метода ИК-спектроскопии показано увеличение интенсивности и формы полос поглощения, характерных для гидроксильных и карбоксильных групп, что также доказывает образования устойчивого поликомплекса.

1. Z.S. Nurkeeva, G.A. Mun, V.V. Khutoryanskiy, A.A. Zotov, R.A. Mangazbaeva. *Polymer*, 2000. **V. 41**. №21, 7647.

## ЗАМЕСТИТЕЛЬНАЯ КИСЛОТНАЯ ИНВЕРСИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДНО-СУЛЬФАТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Колесников А.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
СПб, Россия, [wisekaa@bk.ru](mailto:wisekaa@bk.ru)

При катодном получении порошковой металлической меди в водно-сульфатных гальванических ваннах (160 г/л  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 200 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  («ХЧ»), ванна 250 мл, разнесённые на 0.8 дм плоские катод (сталь 12Х18Н10Т) и медный анод (АМФ), соотношение их рабочих площадей 1:3, температура  $(16 \pm 2)^\circ\text{C}$ , катодная плотность тока  $18 \text{ A}/\text{дм}^2$ ) надёжно регистрируется побочная реакция образования в зоне католита  $\text{SO}_2$ . Однако в нейтральной, соляно- и уксуснокислой ваннах выделения последнего не обнаруживается [1]. И ни при каких режимах не происходит восстановления водорода.

В [2] и ряде других публикаций представлены материалы, аргументировано раскрывающие «тайнство» почти полусторавековой технологии гальванического хромирования катодов в водно-сернокислых растворах полихромовых кислот, где главная реакция – превращение  $\text{H}_2\text{O}$  в гремучий газ, а побочная – катодный (!) переход  $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^0$ . Объяснение механизма хромирования было найдено в ревизии традиционных моделей строения жидких электролитов, «поверхностных» электродных реакций с привлечением концепции эмиттированных электронов как агентов объёмных окислительно-восстановительных и транспортных процессов, что позволило согласовать все описанные в литературе параметризуемые эффекты этого «enfant terrible» электрохимии. Так что странность идеи восстановления якобы сульфат-аниона совместно с  $\text{Cu}^{2+}$  не одинока. Для выяснения природы поставщика реагента под массивную атаку интенсивным потоком эмиттированных катодом электронов была проведена замена штатной сернокислой добавки в электролит иных кислот (таблица) с различными комплексообразующими свойствами (рК) по отношению к атомам меди.

№	Кислота	рК <sub>1</sub>	рК <sub>1,2</sub>	рК <sub>1,2,3</sub>	рК <sub>1,2,3,4</sub>	Катодные продукты
1	Нет	–	–	–	–	$\text{Cu}\downarrow, \text{Cu}_2\text{O}\downarrow$
2	Соляная	0.07	–0.57*	–2.1	–	$\text{Cu}\downarrow$
3	Уксусная	2.24	3.30*	–	–	$\text{Cu}\downarrow$
4	Серная	2.36*	?	–	–	$\text{Cu}\downarrow, \text{SO}_2\uparrow$
5	D-винная	3.00*	5.11	5,76	6,20	$\text{Cu}\downarrow, \text{SO}_2\uparrow$
6	Малеиновая	3.80	6.13	–	–	$\text{Cu}\downarrow, \text{SO}_2\uparrow$
7	Сульфосалициловая	9.52	16.45	–	–	$\text{Cu}\downarrow, \text{SO}_2\uparrow$
8	Лимонная	14.21	–	–	–	$\text{Cu}\downarrow, \text{SO}_2\uparrow$
9	ЭДТА (4–)	18.80	–	–	–	$\text{Cu}\downarrow, \text{SO}_2\uparrow$

\* десятичный логарифм константы устойчивости электронейтрального комплекса.

Данные опытов показывают, что сернистый газ выделяется только в том случае, когда новый медный комплекс устойчивее сульфатного, что свидетельствует о восстановлении серы в составе именно молекул серной кислоты, а не сульфата меди.

1. А.А. Колесников, Н.С. Юдина, Д.В. Зарембо. *Изв. СПбГТИ(ТУ)*, 2016, **34**, 12-17.
2. А.А. Колесников, В.И. Зарембо, Д.В. Зарембо. *Альтернативная энергетика и экология*, 2015, **4(168)**, 86-101.

## МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ УРЕТАНОВ ИЗ ЦИКЛОКАРБОНАТОВ И АМИНОВ В РАСТВОРЕ МЕТАНОЛА

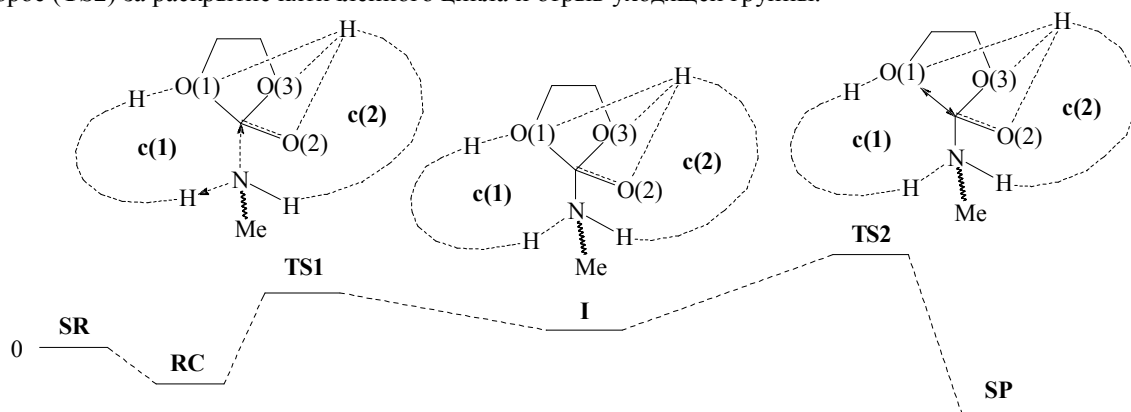
Забалов М.В., Левина М.А., Тигер Р.П.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия  
[zabalov@chph.ras.ru](mailto:zabalov@chph.ras.ru)

Интерес к механизму реакции циклокарбонатов с аминами был инициирован в последние годы появлением нового направления зеленой химии – поиском процессов создания полиуретанов без применения высокотоксичных изоцианатов и фосгена. Эта реакция в значительной степени подвержена влиянию среды и ускоряется в протонных растворителях.

Для расчета механизма реакции аминолита в метаноле был выбран метод супермолекулы (DFT PBE/TZ2P). В качестве урвной отсчета для энергий активации использована модель сольватированных

не взаимодействующих между собой реагентов (SR) [1]. Общая схема механизма реакции представлена на схеме. Первое переходное состояние (TS1) отвечает за присоединение амина к карбонильной группе, второе (TS2) за раскрытие пятичленного цикла и отрыв уходящей группы.



Снижение энергии активации возможно только при образовании вокруг реагентов циклов из водородных связей (с(1) и с(2)) с участием молекул растворителя. Сольватация одиночными молекулами растворителя без образования циклов не дает заметного снижения энергии TS. Цикл с(1) необходим для переноса протона от амина к атому кислорода для образования в продукте гидроксильной группы. Цикл с(2) необходим для экранирования нескомпенсированных зарядов на одном из атомов кислорода O(1)-O(3), возникающих в результате присоединения амина.

Экспериментально установлены кинетические закономерности модельной реакции этиленкарбоната с н-бутиламином в н-бутаноле и диоксане при различных температурах. Реакция протекает параллельно по двум каналам с участием одной и двух молекул амина с энергиями активации 7.5 и 2.5 ккал/моль в н-бутаноле и 14.0 и 3.7 ккал/моль в диоксане. Соотношение вкладов соответствующих каналов в наблюдаемую скорость реакции зависит от концентрации амина и температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00146).

1. M.V. Zabalov, R.P. Tiger. *Theor. Chem. Acc.*, 2017, **136**, Article 95.

## ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ РАСТВОРОВ МОЛЕКУЛ, СПОСОБНЫХ К ОБРАЗОВАНИЮ КОМПЛЕКСОВ ЗА СЧЕТ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Тарасов Д.Н., Тигер Р.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия  
[dmitry.tarasov@mail.ru](mailto:dmitry.tarasov@mail.ru)

Водородная связь между молекулами в растворах обладает достаточной энергией, чтобы приводить к образованию полимолекулярных комплексов – множества молекул, объединенных друг с другом. Структура таких растворов должна зависеть от концентрации, от прочности и геометрии связи, и это не может не отражаться на различных физических и химических процессах, происходящих в ассоциированных системах. Полимолекулярные комплексы таких молекул как вода, спирты, карбоновые кислоты, амины, по многим особенностям своего строения должны напоминать полимерные макромолекулы, образованные за счет ковалентных связей цепи, с тем лишь отличием, что они способны быстро распадаться и возникать вновь [1].

В настоящей работе была развита численная модель растворов, способных образовывать молекулярные комплексы больших размеров за счет межмолекулярных связей различной энергии и кратности. Энергия межмолекулярных связей была близка к энергии водородной связи. Моделирование осуществляли в трехмерном пространстве. В качестве основы использовали модель цепи с флуктуирующей длиной связей (Bond Fluctuation Model, BFM), применяемую для описания особенностей поведения макромолекул [2].

Установлено, что в зависимости от концентрации мономерных звеньев, энергий образования связи между мономерами и кратности связи система могла существовать в одном из трех состояний: 1) состоянии полуразбавленного раствора, 2) раствора клубков, 3) в виде расслоившихся фаз. В состоянии полуразбавленного раствора мономерные звенья в основном не участвовали в образовании крупных комплексов, а число димеров, тримеров и ассоциатов более высокой кратности было незначительным. Такое состояние системы было характерно для низких концентраций мономерных звеньев ( $A < 0.03$ ), при незначительной энергии образования связи между мономерами ( $\Delta E_H > -1kT$ ) и любой кратности связи.

Стан системи розколюваних фаз, коли всі мономерні зв'язки утворювали єдину, достатньо щільну структуру, локалізовану в просторі, спостерігалося при високих концентраціях мономерних зв'язків ( $A > 0.3$ ) при значущій енергії зв'язки між мономерами ( $\Delta E_H > -2kT$ ) і її кратності  $N > 3$ . При кратності зв'язки  $N=2$  і  $N=3$  розколювані фази в системі не спостерігалися. В стані розчину клубки мономерні зв'язки утворювали великі комплекси – рихлі клубки фрактальної розмірності, які займали все просторі. Таке стан спостерігалося, починаючи з концентрацій мономерних зв'язків  $A > 0.03$ . При кратності зв'язки  $N=2$  і  $N=3$ , таке стан спостерігалося при енергіях утворення зв'язки між мономерами ( $\Delta E_H < -1kT$ ), а при кратності зв'язки  $N > 3$  тільки в достатньо вузькому діапазоні енергій утворення зв'язки ( $-0.1kT < \Delta E_H < -0.5kT$ ). Обговорюється проявлення виявлених закономірностей в кінетиці молекулярних реакцій в асоційованих розчинах.

Робота виконана при фінансовій підтримці РФФІ, проект № 17-03-00146.

1. Р.П. Тигер, Д.Н. Тарасов, С.Г. Ентеліс. *Хім. фізика*. 1996, **15**, 11-17.
2. I. Carmesin, K. Kremer. *Macromolecules*. 1988, **21**, 2819-2823.

### NEW DITOPIC LIGAND 4-((PYRIDIN-4-YLMETHYLENE)AMINO)ANILINE - A USEFUL LINKER IN CRYSTAL DESIGN OF BINUCLEAR AND POLYMERIC Zn COORDINATION COMPOUNDS

Lozovan V.N.<sup>1,2</sup>, Kravtsov V.Ch.<sup>3</sup>, Coropceanu E.B.<sup>1,2</sup>, Fonari M.S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, Chisinau, Republic of Moldova

<sup>2</sup>Tiraspol State University, Chisinau, Republic of Moldova

<sup>3</sup>Institute of Applied Physics, Chisinau, Republic of Moldova

[lozovan\\_vasile@mail.ru](mailto:lozovan_vasile@mail.ru)

Together with the metal building blocks the rational design of organic ligands is crucial to provide the diversity of chemical structures and targeted functions of metal-organic materials. Careful selection of the organic ligand is important to tune the physical properties and, thus, realize various applications. Considerable efforts are devoted to the synthesis of new ligand systems [1,2]. The ligands used in the construction of coordination polymers have to bridge metal ions. This typically requires multidentate ligands with two or more donor atoms. Of special importance are rigid bridging ligands since they allow for a certain control of the steric sequences in the assembly process.

This work presents the new ditopic ligand 4-((pyridin-4-ylmethylene)amin)aniline (**L**) (Fig.1a) obtained by condensation of 4-pyridinecarboxaldehyde and p-phenylenediamine. The binding coordination abilities of **L** were proven by design of discrete dinuclear and polymeric Zn(II) coordination compounds,  $[Zn_2(L)_2(H_2O)_8](SO_4)_2$  (**1**) and  $[Zn(L)_2(NO_3)_2](H_2O)_n$  (**2**), where the ligand uses both N-pyridine and amino-coordination binding sites in mediating metal centers, and H-atoms of the terminal amino-group in hydrogen bonding to force the crystals' stability. Compound **1** (Fig.1a) was obtained by the reaction of zinc sulfate and **L**. For the synthesis of compound **2** (Fig.1b) the zinc nitrate salt was used.

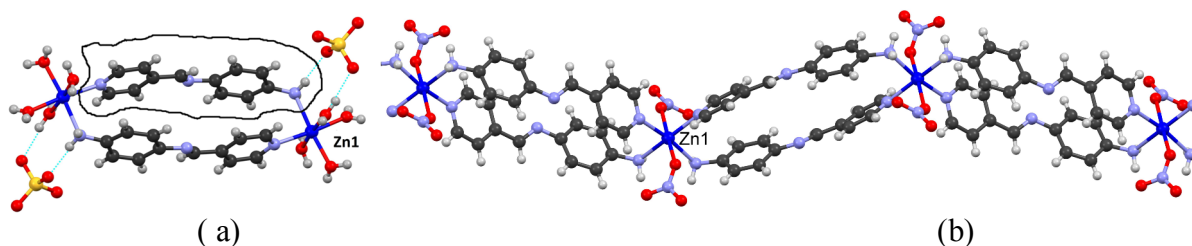


Fig.1. a) dimeric structure **1**; b) fragment of polymeric chain in **2**

Compound **1** crystallizes in the orthorhombic space group  $Pbca$ :  $a=9.6998(6)$ ,  $b=9.7516(6)$ ,  $c=36.092(2)$  Å,  $V=3413.9$  Å<sup>3</sup>. Each Zn(II) is hexacoordinated  $N_2O_4$  octahedral (Fig. 1a). The sulfate anions are found in the outer sphere of coordination linked by  $NH...O$  and  $OH...O$  hydrogen bonds. Compound **2** is one-dimensional coordination polymer with the linear double-chain structure, crystallizes in the monoclinic space group  $P2/c$ :  $a=13.7846(17)$ ,  $b=8.2108(8)$ ,  $c=11.7428(15)$  Å,  $V=1234.17$  Å<sup>3</sup>. The Zn(II)  $N_4O_2$  octahedral coordination core originates from four **L** ligands and two nitrate anions. The further extension of coordination motifs is possible by the replacement of the water and anionic ligands in the metal cores.

1. C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2003, 2781-2804.
2. D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 123-133.

## TWO THREE-DIMENSIONAL CD(II) COORDINATION POLYMERS BASED ON ISOMERIC BIDENTATE SCHIFF BASE LIGANDS

Lozovan V.N.<sup>1,2</sup>, Kravtsov V.Ch.<sup>3</sup>, Coropceanu E.B.<sup>1,2</sup>, Fonari M.S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, Chisinau, Republic of Moldova

<sup>2</sup>Tiraspol State University, Chisinau, Republic of Moldova

<sup>3</sup>Institute of Applied Physics, Chisinau, Republic of Moldova

[lozovan\\_vasile@mail.ru](mailto:lozovan_vasile@mail.ru)

Infinitely extended metal–organic frameworks (MOFs) with metal nodes and bridging organic ligands have attracted tremendous attention over the past years. This is due to the fact that they can be porous with tunable pore sizes and topologies and have large surface areas that leads to versatile architectures and promising applications such as ion exchange, adsorption, gas storage, separation processes, sensor technologies, heterogeneous catalysis, luminescence [1].

Herein we report two 3D Cd(II) coordination polymers,  $\{[\text{Cd}(\text{SO}_4)(4\text{-bphz})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**1**) and  $\{[\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_3(3\text{-bphz})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$  (**2**) derived from the rigid Schiff-base N,N'-type ligands R-CH=N-N=CH-R = 1,4-bis(4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene (4-bpdb) and 1,4-bis(4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene (3-bpdb), whose crystal structures were confirmed by single-crystal X-ray diffraction analysis. Compound **1** crystallizes in the monoclinic  $P2_1/n$  space group:  $a = 5.6803(3)$ ,  $b = 10.5055(7)$ ,  $c = 30.513(2)$  Å,  $\beta = 93.491(5)^\circ$ ,  $V = 1817.50$  Å<sup>3</sup>. Compound **2** crystallizes in the monoclinic  $I2/c$  space group:  $a = 27.0498(11)$ ,  $b = 5.2957(2)$ ,  $c = 30.7101(13)$  Å,  $\beta = 104.296(4)^\circ$ ,  $V = 4263.0$  Å<sup>3</sup>. Both coordination networks are built of the  $(\text{CdSO}_4)_n$  sheets with different topologies alternating with the pillared bidentate Schiff-based linkers (Figure). Only **1** appeared to be porous with the solvent accessible area of 21 % of the unit cell volume. Study of adsorption and luminescence properties is in progress.

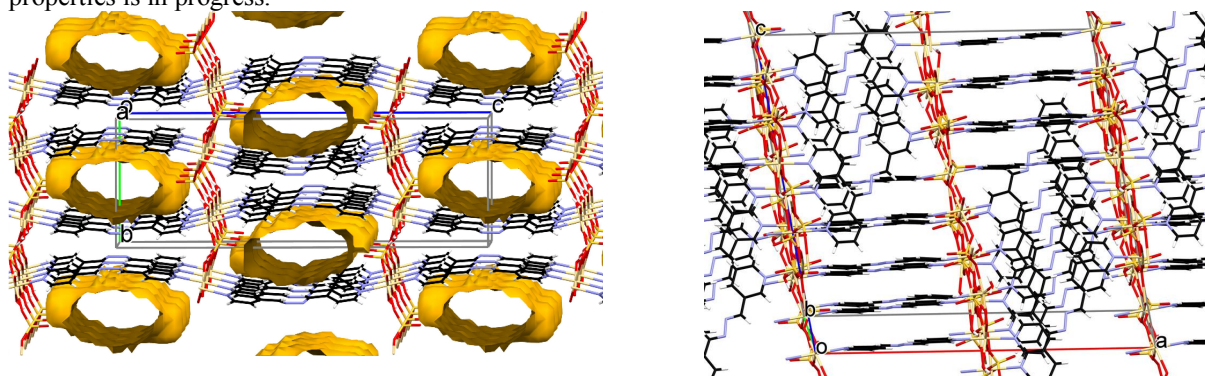


Figure. Crystal packing in **1** (left) and **2** (right). Solvent accessible area in **1** is shown by yellow.

1. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ–ГЕКСАФТОРФОСФАТОВ 3-МЕТИЛ-1-АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛПИРИДИНИЯ

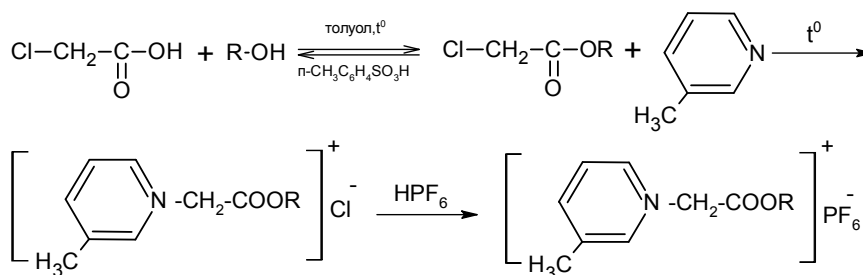
Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

[pifchem@mail.ru](mailto:pifchem@mail.ru)

В литературе достаточно большое внимание уделено синтезу и изучению свойств ионных жидкостей (ИЖ) производных 1,3-диалкилимидазолия. Напротив, свойства пиридиниевых ИЖ описаны гораздо в меньшей степени, хотя по своим физико-химическим свойствам они очень схожи с имидазолиевыми ИЖ. В особенно это касается ионных жидкостей с катионами пиколиния (наличие ароматической системы и двух алкильных заместителей). Пожалуй, самым важным и привлекательным свойством ИЖ является возможность управления их физическими и физико-химическими свойствами путем подбора структуры катиона и аниона. Например, в случае электрохимических процессов, важную роль играет такое свойство, как электропроводность (ЭП).

Поэтому, целью данной работы было получение ионных жидкостей на основе 3-метилпиридиния (β-пиколиния) с алкилоксикарбонилметильными заместителями у атома азота и изучение их электропроводности в растворе. На рисунке представлена схема синтеза ионных жидкостей. Структура всех синтезированных соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии.



где R: C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>.

Электропроводность ИЖ изучали в ацетонитриле в интервале концентраций 1-14\*10<sup>-3</sup> моль/л. Эквивалентная ЭП разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле монотонно возрастает при уменьшении концентрации ионной жидкости в растворе, затем следует резкий спад эквивалентной ЭП. По-видимому, это связано с ассоциацией молекул ИЖ, что приводит к резкому снижению переносчиков заряда в растворе и как следствие к резкому снижению ЭП. Из полученных результатов следует, что наименьшей ЭП из изученных соединений в данном диапазоне концентраций обладает гексафторфосфат N-(децилоксикарбонилметил)-β-пиколиния, а наибольшей – гексафторфосфат N-(бутилоксикарбонилметил)-β-пиколиния.

Показано, что удельная электропроводность разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле монотонно повышается при увеличении концентрации ионной жидкости. Установлено, что при уменьшении размера катиона происходит увеличение эквивалентной и удельной ЭП, что связано с ростом подвижности катиона.

## ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ФИБРОИНА ШЕЛКА ПРИ РАСТВОРЕНИИ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Сусанин А.И., Сашина Е.С., Новоселов Н.П.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,  
Санкт-Петербург, Россия

[drsusanin@yandex.ru](mailto:drsusanin@yandex.ru), [organika@sutd.ru](mailto:organika@sutd.ru)

Природный полипептид фиброин является основным компонентом шелковых волокон и паутины. Биополимер представляет собой белковый комплекс из тяжелых полипептидных цепей с массой 390 кДа и легких массой 26 кДа в соотношении 1:1 [1]. Шелкопрядильное производство сопряжено с образованием большого количества не утилизируемых отходов ценного сырья, которое может быть повторно использовано при условии подбора подходящего растворителя и способа формования. Такие материалы могут иметь спрос не только в текстильной отрасли, но в медицине, биоинженерии. При разработке технологического процесса необходим подбор растворителя и условий растворения, обеспечивающих максимально полное сохранение молекулярной массы и полезных свойств полимера. В большинстве известных растворителей макромолекулы фиброина сильно разрушаются, пленки и растворов получаются хрупкие и непрочные [2]. Перспективными растворителями в настоящее время считаются ионные жидкости, например на основе имидазола: в них можно растворить 30 и более % масс. фиброина.

Данное исследование посвящено изучению влияния условий подготовки фиброина к растворению и вида ионного растворителя на молекулярно-массовое распределение полимера в растворах. Для определения молекулярной массы фиброина использован метод ДСН-ПААГ-электрофореза.

В ходе исследований выявлено, что наибольшая деструкция полимера происходит не в процессе растворения, а в ходе отмывки сырья от серицина, жировых и минеральных примесей. Так, при щелочной обработке полимерная масса снижается до 50–150 кДа, в то время как при кипячении и pH 7 средняя молекулярная масса фиброина сохраняется в диапазоне 200–250 кДа. Легкая цепь практически полностью разрушается и вымывается при щелочной отмывке, при pH 7 сохраняется в незначительном количестве (узкая полоса 20 кДа на картине гель-электрофореза) [3].

Дальнейшее растворение в ионных жидкостях при температуре 90°C не приводит к дальнейшему существенному снижению молекулярной массы тяжелых цепей фиброина. В исследованных ионных жидкостях хлориде и ацетате 1-бутил-3-метилимидазолия молекулярно-массовое распределение фиброина находится в диапазоне 100-300 кДа, средняя молекулярная масса 150 кДа, при этом легкая цепь отсутствует.



Можно заключить, что в процессе подготовки к растворению и растворения фибрина в ионных жидкостях происходит полное разрушение легких цепей, N- и C-концевые участки тяжелых цепей подвергаются деградации.

Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ (Задание № 4.5718.2017/8.9)

1. Сафонова Л.А., Боброва М.М., Агапова О.И., и др. // СТМ. 2015. Т. 7. № 3. С. 6 – 13
2. Сашина Е.С. // Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. 2012. Т. 17. № 3. С. 75 – 79
3. Сусанин А.И., Сашина Е.С., Захаров В.В., и др. // Вестник СПГУПТД. 2017. № 4. С. 66 – 70.

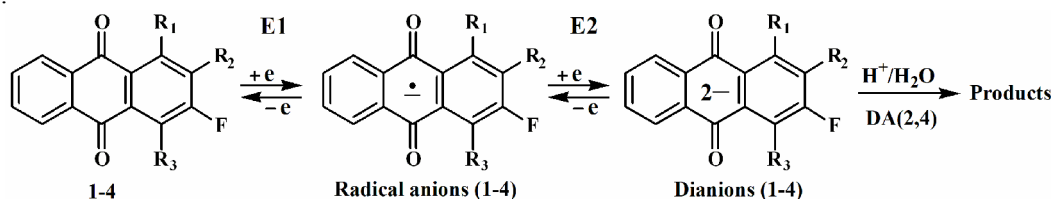
### EFFECT OF SOLVATION ON THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION POTENTIALS OF 1,2,3,4-TETRAFLUORO-9,10-ANTHRAQUINONE AND ITS N-PIPERIDYL DERIVATIVES IN DMF AND DMF-WATER MIXTURES

Irtegov I.G., Shundrin L.A.

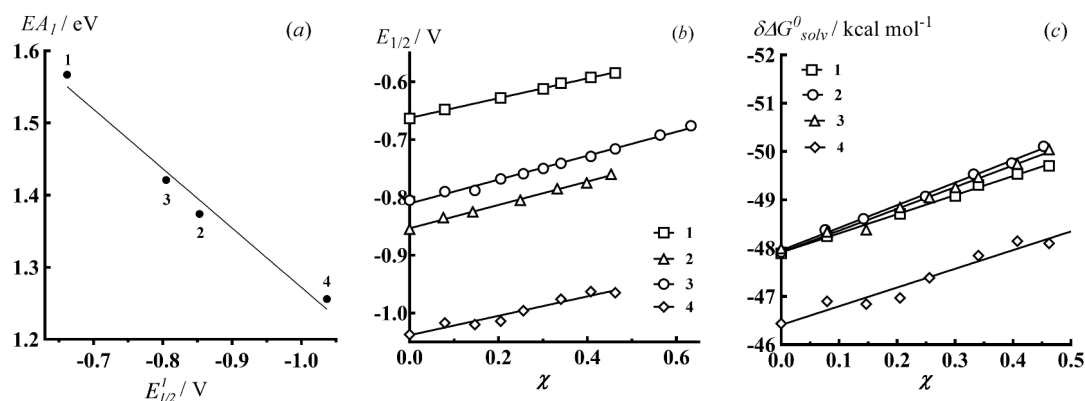
*N.N. Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,  
Russia, Novosibirsk*

*irteg@nioch.nsc.ru, shundrin@nioch.nsc.ru*

Electrochemical reduction of 1,2,3,4-tetrafluorinated AQ (**1**) and its *N*-piperidyl derivatives in positions 1 (**2**), 2 (**3**), 1,4 (**4**) in DMF and its mixtures with H<sub>2</sub>O represents an EE-process for compounds **1**, **3** and EEC-process for **2**, **4**.



Based on good correlation between DFT-calculated gas-phase electron affinities ( $EA_1$ ) and the first reduction half-wave potentials ( $E_{1/2}$ ) of **1-4** in DMF (a) along with the linear dependences of  $E_{1/2}$  on H<sub>2</sub>O molar content ( $\chi$ ) in DMF:H<sub>2</sub>O mixtures (b), the corresponding changes in free energies of solvation under electron transfer ( $\Delta\Delta G_{solv}^0$ ) have been calculated (c) according to the equation:  $\Delta\Delta G_{solv}^0 = -23.06E_{1/2} - \Delta G_{ad} + C$ , where  $\Delta G_{ad} \approx -EA_1 - \Delta EA$ .  $\Delta EA = 9.326 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  is a correction of  $EA_1$  values quoted with the reference of experimental electron affinity of 9,10-anthraquinone,  $C = -108.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  includes the potential of reference saturated calomel electrode.



Radical anions of **1-4** were obtained in DMF and characterized by EPR spectroscopy and DFT calculations. The reversibility of the first reductive wave of **1-4** in H<sub>2</sub>O and also low absolute  $E_{1/2}$  values prove studied fluorinated anthraquinones to be promising redox active labels for DNA detection in electrochemical biosensor technologies together with another types of quinones [1].

*We are grateful to RFBR for financial support of the study (Grant 17-03-00944-a).*

1. L.A. Shundrin, I.G. Irtegov et al, *Tetrahedron Letters*, 2016, **57**, 392-395.

## **ВЛИЯНИЕ СТАДИИ ФИЛЬТРОВАНИЯ С ЗАКУПОРИВАНИЕМ ПОР НА ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ В РАСТВОРАХ И РАСПЛАВАХ**

Таран Ю.А., Козлов А.В., Таран А.Л.  
*Московский технологический университет  
(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия  
[capsula2@mail.ru](mailto:capsula2@mail.ru)*

Фильтрация является распространенным процессом с разными типами фильтруемых суспензий, отличающихся размерами и формой твердой фазы, стабильностью, физико-химическими свойствами [1-3]. В зависимости от размера частицы могут не только задерживаться на поверхности, перекрывая вход в поры фильтровальной перегородки или намывного слоя, но и проходить сквозь них, двигаясь с потоком фильтрата по каналу пор [1-3]. Часть проникших в поры частицы откладываются на стенках, накапливаясь там, со временем перекрывая живое сечение каналов, увеличивая сопротивления перегородки. Снизить влияние этой составляющей процесса фильтрации на его динамику сложнее, чем влияние отложений осадка на поверхности фильтровальной перегородки [1-3], поэтому требуется описание механизма данного процесса.

Систему из частиц, находящихся в суспензии, и сплошной фазы, обладающей определенными свойствами, называем начальным состоянием системы. Систему с отложившимися на стенках фильтра частицами, обладающую другими свойствами, назовем конечным [4-6]. Имея два состояния одной системы и рассматривая превращения в ней (перестройку структур) за счет зарождения и роста центров отложения осадка на стенках пор, проводим формальную аналогию процесса фильтрации с закупориванием пор с такими процессами со структурной перестройкой системы (фазовым превращением), как кристаллизация, сублимация и другими. Под фазами подразумеваются состояния, рассматриваемой системы, отличающиеся друг от друга строением, энергией, физико-механическими свойствами и другими параметрами [4-6].

Динамику закупоривания пор можно выразить, как степень превращения  $\eta$  «старой» фазы в «новую», которая будет зависеть от скорости зарождения  $\omega_3$  и линейной скорости роста  $v_n$  центров превращения (образования бляшек, закупоривающих поры)  $\eta(\tau) = 1 - \exp\left(-\beta \frac{1}{n+1} \omega_3 v_n^n \tau^{n+1}\right)$  [4-6]. Эти скорости, в свою очередь, зависят от разности давлений  $\Delta P$ , создаваемой в системе на фильтровальной перегородке, и концентрации твердых частиц в суспензии  $\Delta C$ .

В работе изучена кинетика процесса закупоривания пор фильтровального блока и показана его формальная аналогия с другими процессами. Определены скорости закупоривания проточных пор фильтровального блока. Показано влияние концентрации твердых частиц суспензии и давления в системе на динамику процесса.

1. В.А. Жужиков. *Фильтрация. Теория и практика разделения суспензий*. – М.: Химия, 1971. – 440 с.;
2. С.В. Федосов, Ю.П. Осадчий, А.В. Маркелов, А.Т. Теленов. *Международный научно-исследовательский журнал*, 2015, **32**, 18-20.
3. Н.М. Самохвалов, Е.В. Скачков, С.А. Сенотова. *Вестник ИрГТУ*, 2009, **38**, 181-185.
4. Ю.А. Таран, А.Ю. Холин. *Теоретич. основы хим. технологии*, 2011, **45**, 289-300.
5. Ю.А. Таран, Т.И. Пынкова, А.Л. Таран. *Вестник МИХТ*, 2012, **7**, 38-42.
6. Ю.А. Таран, Т.И. Пынкова, А.Л. Таран. *Вестник МИХТ*, 2013, **8**, 51-55.

## **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ DFT-ИНДЕКСЫ КАК ДЕСКРИПТОРЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

Крылов Е.Н.<sup>1</sup>, Вирзум Л.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

<sup>2</sup> *Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д.К.Беляева, Иваново, Россия  
[enk2000S@yandex.ru](mailto:enk2000S@yandex.ru)*

Для исследования взаимодействия химических структур в последние два десятилетия используется теория [1], основанная на достижениях DFT в сочетании с количественной теорией ЖМКО [2]. В основе лежит расчет квантово-химических параметров, представляющих собой частные производные от энергии как функции числа электронов, получаемые решением уравнений Кона-Шэма и превращаемые в аналитически вычисляемые выражения методом конечных разностей [3]. Эти параметры коррелируют с различными параметрами межмолекулярных взаимодействий, в частности, с позиционной и субстратной селективностью химических реакций и эффектами сольватации. К числу таких глобальных параметров

(относящихся ко всей молекуле в целом) относятся электронный химический потенциал ( $\mu$ ), жесткость ( $\eta$ ), электрофильность ( $\omega$ ) [3] и их локальные (относящиеся к центрам взаимодействий) анаморфозы [4]. К последним относится также молекулярный электростатический потенциал в его локальной форме атомного потенциала [5] и функция Фукуи (FF). В частности, локальная электрофильность, иначе – электроемкость -  $\omega(\text{лок})$  - есть характеристика реакционного центра, равная  $\omega(\text{лок}) = FF \cdot \omega$ . Здесь  $\mu = 0.5 \cdot [E(\text{HOMO}) + E(\text{LUMO})]$ ,  $\eta = 0.5 \cdot [E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})]$ ,  $\omega = 0.5 \cdot \mu^2 / \eta$ ,  $E(\text{HOMO})$  – энергия ВЗМО,  $E(\text{LUMO})$  – энергия НСМО. Данный подход на основе квантово-химических DFT-индексов реакционной способности был использован при анализе реакционной способности тетразапорфина при бромировании [6], кислотной диссоциации ароматических сульфокислот [7], полиметилбензолов в реакции ароматического бромирования [8], при диагностике механизма ароматического гидрохлорирования [9]. Обзоры по приложениям этого подхода см. [1, 3, 4, 5, 10].

1. *Concepts and methods in modern theoretical chemistry.* / Ghosh S.K., Chattaraj P.K. Eds. 2013, N.-Y.: CRC Press, 2013, 450 p.
2. P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker. *Chem. Rev.* 2003, **103**, N 5, 1793 – 1873.
3. *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.
4. *Theoretical aspects of chemical reactivity.* / Toro-Labbe A., Ed. Amsterdam: Elsevier. 2007, 321 p.
5. P. Politzer, J.S. Murray. *Molecular electrostatic potentials.* / Ghosh S.K., Chattaraj P.K., Eds. N.-Y.: CRC Press, 2013, 450 p.
6. М.В. Ишуткина, О.Г. Хелевина, Е.Н. Крылов, В.В. Александрыйский, О.И. Койфман. *ЖОрХ*, 2015, **51**, вып. 11, 1681 – 1687.
7. Е.Н. Крылов, М.С. Груздев, Л.В. Вирзум. *Бутлеровские сообщения*, 2015, **42**, вып. 6, 117 – 123.
8. М.В. Белякова. Е.А. Зубанова. Е.Н. Крылов. *Известия вуз. Химия и хим. технология*, 2013, **56**, №.11, 23 - 28.
9. М.С. Груздев, Л.В. Вирзум, Е.Н. Крылов. *Бутлеровские сообщения*, 2015, **41**, Вып. 2, 115 – 120.
10. Е.Н. Крылов. *Вестник Ивановского государственного университета*, 2014, 39 – 53.

## ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Сашина Е.С.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,  
Санкт-Петербург, Россия  
organika@sutd.ru*

В ионных жидкостях (ИЖ) можно получить растворы целлюлозы и отходов целлюлозных материалов, бумаги, картона, в них растворим сопровождающий древесную целлюлозу лигнин, а также некоторые полипептиды [1, 2]. Эти растворители удовлетворяют самым жестким условиям термостабильности и легко выдерживают нагрев до 250 °С [3, 4].

Растворение целлюлозы и других природных полимеров в ионных жидкостях (ИЖ) сопровождается образованием прочных сольватных комплексов за счет взаимодействия между анионом ИЖ и гидроксильными группами полимера [5]. Квантово-химические расчеты показывают, что величина заряда на анионе растворителя напрямую связана с растворяющей способностью, поэтому на практике ИЖ с ацетат-анионами лучше растворяют природные полимеры чем галогениды. Для катионов величина заряда зависит от количества и размеров заместителей в гетероциклических кольцах. Достижение приемлемой для технологического процесса температуры плавления ИЖ достигается увеличением объема катиона за счет увеличения количества или длины алкильных заместителей, но при этом имеет место уменьшение заряда и снижение растворяющей способности. Взаимное положение заместителей также влияет на растворяющую способность: наибольшей растворяющей способностью обладают ИЖ с катионами где два заместителя находятся в *m*-положении, наименьшей соли с *o*-замещенными катионами. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать предположение, что эффект алкильных заместителей в кольце обусловлен индукционным смещением электронной плотности в кольцо, что приводит к уменьшению положительного заряда катиона. Кроме того, рост длины или количества алкильных радикалов влечет за собой уменьшение плотности полярного компонента в структуре растворителя и увеличение доли неполярного – возрастает гидрофобность растворителя.

Количественно оценить растворяющую способность ИЖ по отношению к целлюлозе можно по значениям параметра основности Камлета-Тафта, отражающего способность растворителя сольватировать протонсодержащие молекулы [6]. Этот сольватохромный параметр может быть

определен экспериментально и применен для прогнозирования растворяющей способности различных ионных жидкостей относительно целлюлозы и других природных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (гос. задание № 4.5718.2017/8.9)

1. A. Mishud, M. Tonttu, S. Asaadi, H. Sixta. *Textile Research Journal*, 2015, **86**, 545-552.
2. A.I. Susanin, E.S. Sashina, N.P. Novoselov, M. Zaborkskii. *Fibre Chemistry*, **49**, 88-94.
3. E.S. Sashina, D.A. Kashirskii, G. Janowska, M. Zaborski. *Thermochimica Acta*, 2013, **568**, 185-188.
4. U. Domanska. *Thermochimica Acta*, 2006, **448**, 19-23.
5. E.S. Sashina, D.A. Kashirskii, S. Jankowski. *Fibre Chemistry*, 2014, **45**, 268-273.
6. E.S. Sashina, D.A. Kashirskii, K.N. Busygin. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2016, **50**, 199-211.

## СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Яхно Т.А., Яхно В.Г.

*Институт прикладной физики Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*  
[yakhta13@gmail.com](mailto:yakhta13@gmail.com)

Проблема структурной самоорганизации растворов обычно рассматривается на молекулярном уровне [1] с широким привлечением методов компьютерного моделирования. В то же время с помощью ИК-спектроскопии [2], лазерной интерферометрии [3] и малоуглового светорассеяния [4] доказано существование в воде гигантских кластеров размерами от 10 до сотен микрон. Для исследования мезоструктуры воды и водных растворов мы использовали обычную световую микроскопию водной пленки толщиной ~ 8 мкм, размещенной между предметным и покровным стеклами (Рис.1), а также осадки от высохших на стекле каплей дистиллированной воды (Рис. 2).

Водные кластеры представляют собой сферические структуры, сформированные вокруг одной центральной микрочастицы. Кипячение приводит к разрушению упорядоченной кластерной структуры воды, повышение ионной силы - к объединению ряда кластеров в более крупные сферические ассоциаты. После испарения из капли жидкой воды на подложке остается рыхлый структурированный осадок. Обсуждаются возможные механизмы феномена.

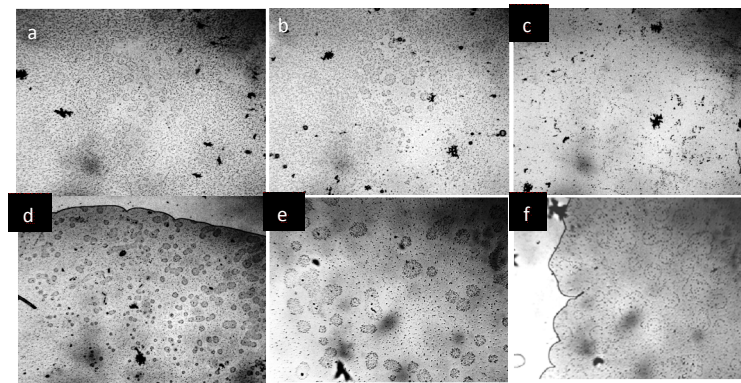


Рис. 1. Структуры в жидких средах:  
а – дистиллированная вода;  
b – водопроводная вода;  
c – кипяченая водопроводная вода;  
d, e – 3%(в) водный раствор NaCl; - f – 4%(в) водный раствор NaCl.  
Ширина снимков a-d – 3 мм, e, f – 1 мм.

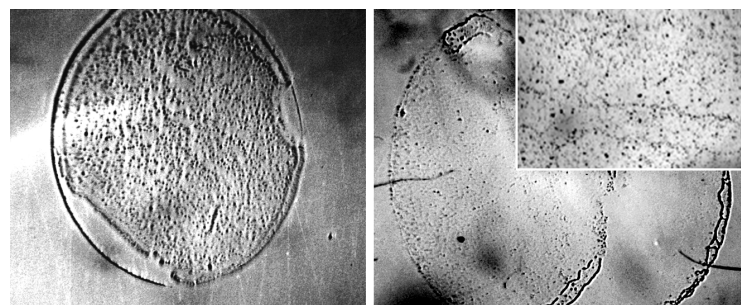


Рис. 2. Следы от высохших на подложке капель дистиллированной воды. Ширина левого рисунка – 1 мм, правого – 3 мм. Врезка: увеличенный фрагмент осадка.

Водные кластеры представляют собой сферические структуры, сформированные вокруг одной центральной микрочастицы. Кипячение приводит к разрушению упорядоченной кластерной структуры воды, повышение ионной силы - к объединению ряда кластеров в более крупные сферические

ассоциаты. После испарения из капли жидкой воды на подложке остается рыхлый структурированный осадок. Обсуждаются возможные механизмы феномена.

1. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз (ред. А.Ю. Цивадзе). М: ЛКИ, 2008, 544 с.
2. Е.Е.Фесенко, Е.Л. Терпугов. *Биофизика*, 1999, **44**, 1, 5-9.
3. А.Н.Смирнов, В.Б. Лапшин, А.В. Балышев и соавт. *Химия и технология воды*, 2005, 2, 11-37.
4. M.J. Sedláč. *Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 9, 4329–4338.

### **ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ N,N'-ДИАЛКИЛИМИДАЗОЛИЙ БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИД С КОРОТКОЦЕПНЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

Раменская Л.М., Гришина Е.П., Кудрякова Н.О.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[lmr@isc-ras.ru](mailto:lmr@isc-ras.ru)*

Ионные жидкости (ИЖ) с катонном N,N'-диалкилимидазолия и анионом бис(трифторметилсульфонил)имид, C<sub>n</sub>Mim[NTf<sub>2</sub>], относятся к низкотемпературным ионным жидкостям. При температуре окружающей среды эти соли находятся в расплавленном (жидком) состоянии и обладают незначительным давлением паров. Эти так называемые дизайнерские растворители могут заменять летучие органические соединения в реакциях синтеза в лабораториях и на производстве. Среди вышеуказанных ИЖ особый интерес представляют соли с n от 1 до 4, которые могут оставаться в жидком (переохлажденном) состоянии в области отрицательных температур.

В данной работе методом DSC анализа исследовали фазовое поведение трех ионных жидкостей: 1-этил-3-метилимидазолия, 1-пропил-3-метилимидазолия и 1-бутил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид (C<sub>2</sub>Mim-, C<sub>3</sub>Mim- и C<sub>4</sub>Mim[NTf<sub>2</sub>]), которые содержали воду, абсорбированную при обычных условиях из атмосферы, в количестве 0.242, 0.251 и 0.242 масс.%, соответственно. Для получения дополнительной информации о фазовых превращениях проводили моделирование гауссианами пиков DSC термограмм, полученных при медленном и быстром охлаждении образцов ионных жидкостей.

Установлено подобие фазового поведения ионных жидкостей C<sub>3</sub>Mim- и C<sub>4</sub>Mim[NTf<sub>2</sub>]: при охлаждении они не кристаллизуются, при температуре –88 °С образуют полиморфное стекло, которое при нагреве переходит в вязко-эластичное, а затем жидкое состояние. Ионная жидкость C<sub>2</sub>Mim[NTf<sub>2</sub>] кристаллизуется при температуре ниже –45 °С в форме четырех кристаллических мезофаз и плавится при температуре около –19 °С. Вода, абсорбированная из окружающей среды, замерзает при температуре около –40 °С и практически не влияет на фазовое поведение исследуемых ионных жидкостей.

Таким образом, способность ионных жидкостей к кристаллизации уменьшается в ряду C<sub>2</sub>Mim- >> C<sub>3</sub>Mim-, C<sub>4</sub>Mim[NTf<sub>2</sub>], что обусловлено понижением симметрии катиона.

### **ГИДРАТАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИАКРИЛАМИДА, ОГРАНИЧЕННАЯ СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРОЙ ХИМИЧЕСКИ СШИТЫХ СЕТОК ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИАКРИЛАМИДА**

Антипинская С.А., Сафронов А.П., Терзиян Т.В.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия  
[Tatiana.terzian@urfu.ru](mailto:Tatiana.terzian@urfu.ru)*

Гидрогели на основе синтетических полимеров остаются актуальными объектами исследования, несмотря на большое число публикаций проясняющих природу и свойства таких систем. Известно, что практическое использование гелей полиакриламида (ПАА) ограничивается их неудовлетворительными механическими свойствами. Одним из способов управления деформационным поведением гелей может рассматриваться подход, направленный на структурирование гелей по типу полувзаимопроникающих сеток. Такие структуры формируются на основе матрицы химически сшитого полимера и линейного полимера, включенного в трехмерную набухшую в воде сетку. Причем химическая природа сетчатого и линейного полимеров может быть одинаковой и разной, что дает высокую вариабельность по составу и структуре гидрогелей синтетических полимеров.

Целью данной работы стал синтез гелей на основе сеток полиакриловой кислоты (ПАК) и ПАА, содержащих линейные макромолекулы ПАА, и изучение деформационных характеристик полученных гелей.

Линейный ПАА был предварительно синтезирован в водном растворе на основе мономера акриламида реакцией свободнорадикальной полимеризации под действием пероксодисульфата аммония (ПСА). Молекулярная масса полученного полимера составила  $2,7 \times 10^5$  по данным вискозиметрических измерений.

Для проведения синтеза гелей со структурой полувзаимопроникающих сеток готовили реакционную смесь, содержащую акриловую кислоту или акриламид и сшивающее вещество метиленадиакриламид (МДАА). Концентрация мономера в реакционной смеси во всех образцах составляла 2,7 М. Были получены гели с плотностью сшивки 1 моль МДАА по отношению к 100, 200, 300 и 400 молям мономера акриловой кислоты или акриламида. В реакционную смесь вводили рассчитанные количества базового 9% раствора линейного ПАА. Полимеризацию сшитых гелей проводили в полиэтиленовых формах при температуре 80 °С в течение 1 часа, инициатором полимеризации был ПСА. После полимеризации гели промывали в течение двух недель в дистиллированной воде.

Гели на основе сетчатой ПАК, содержащие макромолекулы ПАА, были прозрачные при любой полученной плотности сшивки и содержании линейного полимера, что свидетельствует об отсутствии фазового разделения в гелях. Гели на основе сетки и линейного ПАА, демонстрировали фазовое разделение. Различие в фазовом поведении гелей обсуждается с точки зрения сильного комплексообразования ПАК и ПАА, с одной стороны, и затруднением процесса гидратации ПАА в условиях ограничения подвижности линейных макромолекул в сетчатой структуре, с другой стороны.

Для всех гелей определены значения степени набухания и модуля Юнга процесса сжатия геля.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 16-08-00609.*

### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИДНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

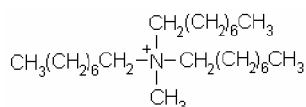
Раменская Л.М., Кудрякова Н.О., Гришина Е.П.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

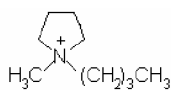
*lmr@isc-ras.ru*

Ионные жидкости (ИЖ) состоят из крупных органических катионов и органических или неорганических анионов. Их физико-химические свойства в значительной степени зависят от природы, размера, структуры ионов, внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Анион бис(трифторметилсульфонил)имид  $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$  (бистрифлат  $[\text{NTf}_2]^-$ ) связан с катионом  $[\text{Kat}]^+$ , в основном, силами электростатического взаимодействия, не образуя при этом заметных водородных связей из-за стерических затруднений.

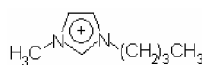
В данной работе изучали влияние природы катиона на физико-химические свойства ионной жидкости с анионом  $[\text{NTf}_2]^-$ . В качестве противоиона были выбраны азот содержащие метилтриоктиламмоний  $[\text{m}(\text{ok})_3\text{am}]^+$ , бутил-метилпирролидиний  $[\text{bmpro}]^+$  и бутил-метилимидазолий  $[\text{bmim}]^+$  катионы:



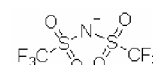
$[\text{m}(\text{ok})_3\text{am}]^+$



$[\text{bmpro}]^+$



$[\text{bmim}]^+$



$[\text{NTf}_2]^-$

Физико-химические характеристики такие, как плотность ( $\rho$ ), вязкость ( $\eta$ ), температура плавления ( $T_m$ ), стеклования ( $T_c$ ), кристаллизации ( $T_g$ ) и разложения ( $T_d$ ) определены методами денсиметрии (Anton Par DMA 4500), вискозиметрии (Brookfield DVII+), DSC и TG анализа (DSC 204 F1 и TG 209 F1 фирмы NETZCH) приведены в таблице.

Таблица.

Физико-химические свойства ионных жидкостей  $[\text{Kat}][\text{NTf}_2]$

Катион $[\text{Kat}]^+$	$\rho^{20}$ , г см <sup>-3</sup>	$\eta^{20}$ , мПа с	$T_m$ , °C <sup>a</sup>	$T_c$ , °C <sup>a</sup>	$T_g$ , °C <sup>o</sup>	$T_d$ , °C <sup>a</sup>
$[\text{m}(\text{ok})_3\text{am}]^+$	1.106	726.5	Нет	Нет	-86.57	379.5
$[\text{bmpro}]^+$	1.399	88.1	-11.26	-57.48	-87.09	432.3
$[\text{bmim}]^+$	1.438	56.4	-6.54	-48.57	-87.71	440.9

<sup>a</sup> Начальная температура эндотермического пика ( $T_m$ ), экзотермического пика ( $T_c$ ) на DSC кривых и потери массы образца ( $T_d$ ) на TG кривых; <sup>o</sup> Температура середины скачка теплоемкости на DSC кривых (первый цикл, скорость охлаждения/нагрев 10 К мин<sup>-1</sup>)

Установлено, что значения плотности линейно уменьшаются с увеличением температуры и увеличиваются с уменьшением размера катиона в ряду  $[m(ok)_3am]^+ \ll [bmim]^+ < [bmpro]^+$ . Вязкость уменьшается с увеличением температуры по логарифмическому закону Вогеля-Фулчера-Таммана. В зависимости от природы катиона вязкость изменяется в ряду  $[m(ok)_3am]^+ \gg [bmpro]^+ > [bmim]^+$ . Ионная жидкость  $[m(ok)_3am]^+$  находится с вязко-эластичном состоянии во всем диапазоне температур, при  $-86.57$  °С переходит в стекло. Ионные жидкости  $[bmpro]^+$  и  $[bmim]^+$  при  $T < T_m$  не кристаллизуются, показывая переохлаждение ( $\Delta T = T_m - T_c$ ) 46.22 и 42.03 °С, соответственно. Ионные жидкости с гетероциклическим катионом термически более устойчивы, чем ИЖ с гетеро-алифатическим катионом.

## **ПРОБЛЕМЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА В ЭКОЛОГИЧНОМ КРАШЕНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Ташмухамедов Ф.Р., Кугжанова А.Ж.

*Алматинский технологический университет, г. Алматы, Казахстан*

[Tfarhod88@mail.ru](mailto:Tfarhod88@mail.ru)

На сегодняшний день в практике колорирования текстильных материалов в подавляющем большинстве используются синтетические красители. Это объясняется их наименьшей стоимостью, широкой цветовой гаммой и способностью давать устойчивые и яркие цвета, однако немаловажен тот факт, что такой тип красителей является вредным для окружающей среды, а некоторые их виды, в особенности класс активных и кубовых красителей, являются канцерогенами [1]. Кроме того, используемые вспомогательные вещества для фиксации красителей, (к примеру технология печатания и крашения пигментами) такие как полимерное связующее и загустители являются бионеразлагаемыми, что также не является плюсом. Решение проблемы экологических рисков лежит в поиске новых методов фиксации красителя на волокне, а также за счет использования натуральных красителей, получаемых из животных, растений, микроорганизмов, некоторых видов грибов и лишайников, а также минералов. Авторами предложена технология крашения хлопчатобумажных тканей с использованием золь-гель метода фиксации. Известен ряд работ по применению золь-гель метода фиксации красителя на поверхности волокна [2-4]. Недостатком предложенных методов является использование предыдущими исследователями органических растворителей, так как прекурсором золь-гель процесса были выбраны алкосиланы (TEOS, GMPTS, APTES, TESP-SA).

Суть предлагаемого метода состоит в использовании в качестве прекурсора водорастворимого силиката натрия. Предварительно промытые и высушенные образцы хлопчатобумажной ткани пропитывали в ванне с красильным раствором, приготовленным на основе водного экстракта *Rubia tinctorum* (Марена красильная) с добавлением жидкого стекла, пропитка проходила при температуре 65-70 °С в течение одной минуты, после чего следовал отжим на лабораторной плюсовке. После плюсования окрашенные образцы пропитывали водным раствором лимонной кислоты. Пропитка проходила при температуре 70-80 °С в течение 5 минут, затем термообработка на термопрессе при температурах 160 °С. После термообработки осуществляли промывку в растворе содержащем ПАВ 2 г/л при 50 °С с последующим полосканием. С использованием данной модификации золь-гель метода, образование оксида кремния происходит на границе волокно-раствор, а не в пропиточной ванне, как предлагается в предыдущих работах. Именно, преждевременное образование геля в пропиточной ванне является ограничивающим фактором при использовании силиката натрия в качестве прекурсора золь-гель процесса. Данный метод позволяет получить достаточную прочность окраски к сухому и мокрому трению, а так же уменьшить модуль красильной ванны до 5. Кроме того, используемые расходные материалы являются экологически безопасными и безвредными для человека.

1. S.V. Zvezdina, M.B. Berezin. *Rus. J. of coord. chem.*, 2010, **vol. 36, No. 9**, 711–714.
2. V.Mahlting, T.Textor. *Sol-gel sci.techn. journal*, 2006, **39**, 111-118.
3. V. Mahltig, H. Bottcher, D. Knittel, E. Schollmeyer. *Textile res. j.*, 2004, **74**, 521-528.
4. C.Schramm, B. Rinderer. *Fibers and polymers*, 2011, **Vol.12, No.2**, 226-232.

## **МЕТОД УЧЕТА ХИРАЛЬНОСТИ ДЛЯ РАВНОВЕСНЫХ ВОДНЫХ СТРУКТУР**

Градобоева О.Н., Хахалин А.В.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

[ongradoboeva@mail.ru](mailto:ongradoboeva@mail.ru)

Хиральностью обладают объекты, которые не могут быть совмещены со своим зеркальным образом произвольной комбинацией вращений и перемещений. Хиральные растворы влияют на формирование макромолекулярных биологических систем [1]. Необходимым условием хиральности равновесной

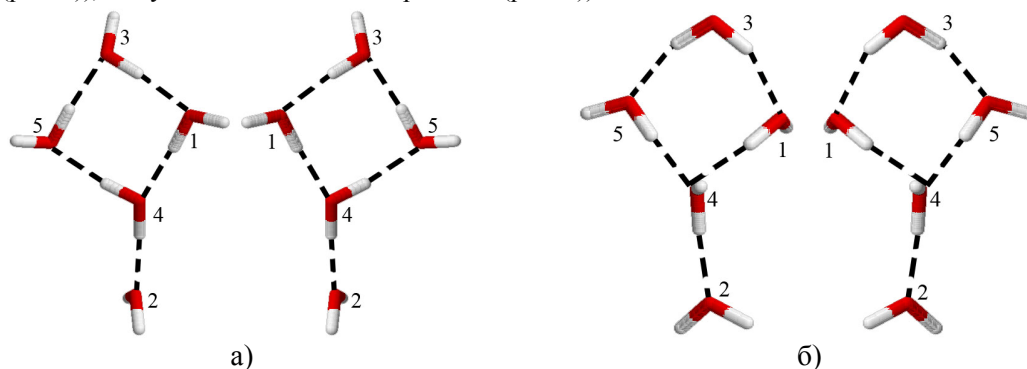
водной структуры является наличие в ней четырех связанных водородными связями молекул воды, расположенных не в одной плоскости.

Метод учета хиральности водной системы [2] основан на представлении ее в виде ориентированного графа: вершины – атомы кислорода, ребра – линии, соединяющие атомы кислорода взаимодействующих молекул воды, направление ребер – от атома кислорода молекулы акцептора к атому кислорода молекулы донора электрона, участвующих в водородной связи.

Затем проводится анализ взаимного расположения атомов кислорода и сетки водородных связей. Для этого в системе выделяются элементарные структуры из четырех связанных молекул воды (наименьшие возможные хиральные структуры). После чего, для начальной водной системы и ее зеркального образа строится матрица. В ней учитывается:

- 1) количество связанных молекул с первой молекулой из элементарной структуры;
- 2) номер молекулы из элементарной структуры, связанной с четвертой молекулой воды из элементарной структуры;
- 3) принадлежность элементарной структуры к правой или левой структуре.

В случае несовпадения матриц для исходной водной системы и для ее образа, структура считается хиральной (рис. а)), в случае совпадения – ахиральной (рис. б)).



Описанным методом проводился анализ водных систем без примесей (до 10 молекул воды) и с примесными центральными ионами  $K^+$  или  $Na^+$  при температуре 1 и 300 К. А так же наиболее вероятные водные оболочки (толщиной до 10 Å) молекулы валина ( $C_5H_{11}NO_2$ ), глицеральдегида ( $C_3H_6O_3$ ) и эритрозы ( $C_4H_8O_4$ ). Выявлено, в выборках для них отсутствие преобладания правых или левых структур. Кроме того, обнаружено увеличение количества хиральных структур с увеличением количества молекул воды, входящих в систему.

1. В.И. Голданский, В.В. Кузьмин. *УФН*, 1989, **157**, 3-50.
2. А.В. Хахалин, О.Н. Градобоева. *Ж. структур. химии*, 2016, **57**, № 5, 971-977.

## ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПРИДАНИЯ ОГНЕСТОЙКОСТИ ТЕКСТИЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИЛИКАТА НАТРИЯ

Такей Е., Таусарова Б.Р.

*Алматинский технологический университет, г.Алматы, Казахстан*

Разработка материалов, обладающих качественно новыми свойствами, позволяющими реализовывать новые, недостижимые с позиций традиционной технологии показатели, является актуальной задачей. Качественный прорыв в данной области связан с развитием методов массового синтеза наноматериалов, обладающих необходимыми для практического применения свойствами. Наиболее интересным и перспективным подходом к созданию функциональных и умных наноматериалов является золь-гель технология. Данная технология базируется на реакциях гидролиза, полимеризации и поликонденсации в растворах с формированием системы золя и последующим ее переходом в гель. Золь-гель технология в настоящее время широко развивается и внедряется в производство получения огнестойких покрытий, волокон и других неорганических материалов [1-3].

Целью настоящего исследования является получение текстильных материалов с огнезащитными свойствами с применением золь-гель технологии.

В качестве объекта исследования в работе являлась: хлопчатобумажная ткань артикула 1030 и химические вещества, способные снизить горючесть текстиля и дымообразования токсичных продуктов горения.

Образцы хлопчатобумажной ткани полотняного переплетения обрабатывают водным раствором силиката натрия, катализатор гидролиза  $CH_3COOH$  (70%) пропитка при 25-30°C в течении 1 минуты, далее на двух вальной плюсовке с последующим отжимом со степенью 90%. Затем ткань подвергали



сушке при температуре 75<sup>0</sup>С в течении 8-10 минут. Далее обработанная ткань подвергалась термообработке при 110, 130, 150<sup>0</sup>С в течении 1 минуты, на второй стадии пропитывают водным раствором антипирена, после отжима 90%, высушивание при 75<sup>0</sup>С в течении 3 мин в термошкафу, с последующей промывкой в дистиллированной воде и высушивался при комнатной температуре.

Исследования показали, что используемые составы в оптимальных концентрациях обеспечивают высокий эффект огнезащиты ткани. Длина обугленного участка предлагаемой композиции варьируется 98-136мм, так когда длина обугленного участка необработанной ткани составляет 220 мм. Согласно электронно-сканирующей микроскопии и проведенному энергодисперсионному микроанализу чистая хлопковая ткань содержит С - 69.95% О – 30.05%. После модификации на поверхности обработанной ткани образуются частицы: Si- 6.91%, P – 4.25%, S-2.26% которые распределены достаточно неравномерно. Показано, что с повышением концентрации антипирена в модифицирующем составе в обработанных образцах содержание фосфора и серы возрастает до 6.16% и 3.73.% соответственно.

Разработан состав на основе силиката натрия, и антипирена для придания текстильным материалам огнезащитных свойств. Показано, что у целлюлозных материалов, модифицированных предлагаемыми композициями, повышаются огнезащитные свойства.

1. WanNorfazilahWanIsmail. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2016. 78. 698–707.
2. YuanlinRen, Yue Zhang, YetongGu, Qian Zeng. *Progress in Organic Coatings.* 2017. 112. 225–233.
3. D. Zhang et al. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2017. 505. 892–899

### ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА НА СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ Zr-O-F И Al-O-F

Воробьев А.С., Галашев А.Е., Суздальцев А.В.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*  
*alex2006-91@mail.ru*

В настоящее время, широкое распространение получили сплавы алюминия со многими металлами, в том числе и цирконием. Одним из способов получения сплавов Al-Zr является восстановление оксида ZrO<sub>2</sub> алюминием в условиях электролиза оксидно-фторидного расплава [1]. Для полного представления необходимы данные относительно ионного состава таких расплавов. Ранее [2] было показано, что циркониевые комплексы обладают меньшей энергией связи нежели аналогичные алюминиевые комплексы. Однако рассмотренная в работе [2] модель не учитывает присутствие в системе свободных катионов, например Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>.

В данной работе рассмотрен случай добавления положительно заряженных катионов в ряд наиболее стабильных соединений X<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>y</sub><sup>z-</sup>, где X – Al или Zr, а z – заряд получившегося соединения, y – количество атомов фтора. Расчеты были выполнены в программном пакете Siesta. Геометрическая оптимизация была проведена с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Perdew-Burke-Ernzerhof, без закрепления координат.

В результате, можно сделать несколько выводов: добавление катионов уменьшает энергию связей алюминиевых и циркониевых комплексов; энергия связей циркониевых комплексов меньше энергии связей алюминиевых комплексов для аналогичных соединений; наименьшей энергией связи в соединении M<sub>2</sub>X<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, где M – атом Li, Na, K обладают соединения содержащие литий.

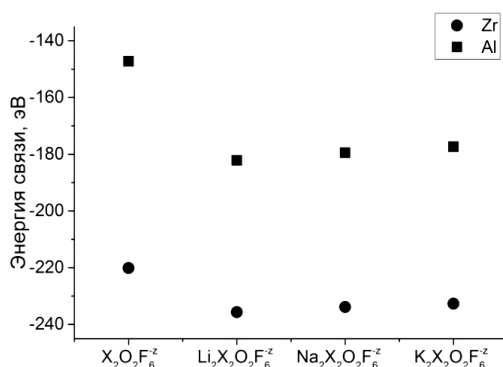


Рис. Энергия связи комплексов X<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>y</sub><sup>z-</sup> при добавлении катионов Li, Na, K, взятая в эВ, где X – Zr или Al, z – заряд комплекса

1. Filatov A.A., Pershin P.S., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. J. Electrochemical Society, 2018, Vol.165(2) E28-E34.
2. Воробьев А.С., Галашев А.Е., Суздальцев А.В. Тезисы XI-ой Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)», 2017, с. 56-57.

## ВЛИЯНИЕ $\text{Al}_2\text{O}_3$ НА КАТОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ В РАСПЛАВАХ $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Филатов А.А., Зайков Ю.П.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
[suzdaltsev\\_av@mail.ru](mailto:suzdaltsev_av@mail.ru)

Расплавы  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  рекомендованы в качестве легкоплавких электролитов для получения алюминия и его сплавов ( $\text{Al-Sc}$ ,  $\text{Al-Zr}$  и др.) [1]. Благодаря пониженной температуре при электролизе данных расплавов могут быть использованы кислород-выделяющие аноды и смачиваемые катоды [2], что кардинальным образом улучшает экологическую безопасность технологии. К настоящему моменту уже показана принципиальная возможность получения алюминия и его сплавов, однако остаются вопросы, связанные с влиянием ионного состава расплавов  $\text{KF-AlF}_3$  с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на механизм и перенапряжение катодного процесса в них. В настоящей работе при помощи стационарной поляризации исследовано влияние содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1, 3 и 5 мас.%) в расплаве на перенапряжение выделения алюминия на стеклогуглероде и вольфраме.

На Рис. показано влияние содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и материала катода на катодное перенапряжение при  $750^\circ\text{C}$ . При повышении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве для стеклогуглерода и вольфрама при прочих равных условиях наблюдается общая тенденция снижения катодного перенапряжения, указывающая на участие кислород-содержащих комплексных ионов в катодном процессе. При этом меньшие значения перенапряжения выделения алюминия на вольфраме обусловлены деполаризацией при сплавообразовании.

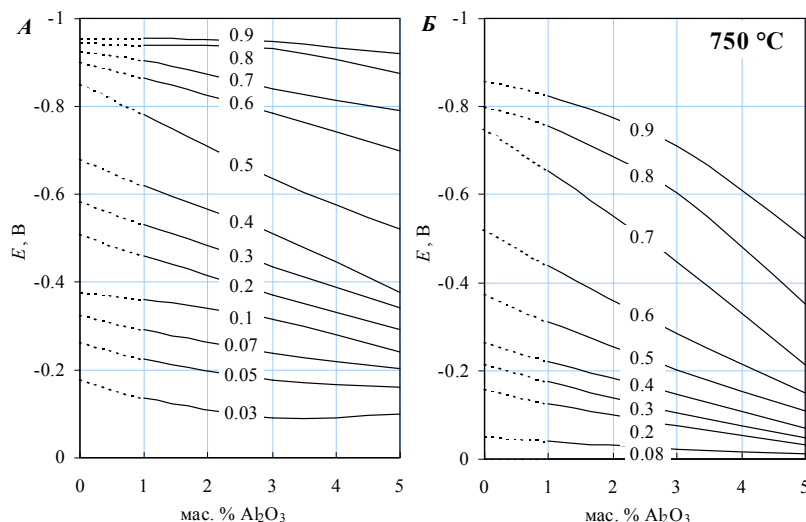


Рис. Катодное перенапряжение на стеклогуглероде (А) и вольфраме (Б) в расплавах  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве. Цифры на графиках – катодная плотность тока ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ). Пунктир – экстраполяция

1. Суздальцев А.В., Филатов А.А., Николаев А.Ю., Панкратов А.А., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П. Расплавы, 2018, №1(1), с. 5-13.
2. Yang J., Hryn J.N., Davis B.R., Roy A., Krumdick G.K., Pomykala Jr. J.A. Light Metals, 2004, pp. 321-326.

## СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПЛАВА $\text{PbBr}_2$ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Закирьянов Д.О., Ткачев Н.К.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
[dmitry.usu.ph@yandex.ru](mailto:dmitry.usu.ph@yandex.ru)

В ряду расплавленных галогенидов свинца внимание исследователей сосредоточено, в основном, на хлориде свинца  $\text{PbCl}_2$ ; данное соединение рассматривается в контексте ряда промышленных применений. Расплавы  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{PbI}_2$  становились предметом изучения как экспериментальных, так и теоретических работ сравнительно реже. Так, до сих пор бромид и йодид не моделировались в жидком состоянии точными теоретическими методами высокого уровня (Хартри-Фок, теория функционала

плотности). Представляется актуальным провести расчет структурных и термодинамических свойств данных расплавов.

В данной работе был проведен расчет молекулярной динамики расплавленного бромида свинца при температурах 750, 825 и 900 К. Силы, действующие на атомы в системе, моделировались с использованием теории функционала плотности с функционалом PBE. Электронные орбитали описывались посредством базисных наборов с дополнительным набором поляризационных функций TZVP-MOLOPT-SR-GTH [1]. Расчеты проводились в программе CP2K [2]. 72 неэквивалентных атома (24\*Pb и 48\*Br) были помещены в периодическую ячейку объемом, соответствующим экспериментальной плотности при заданной температуре. Система моделировалась в ансамбле NVT с шагом 7.5 фс. Время моделирования составляло 30 пс, из которых первые 15 пс использовались для приведения системы в равновесие, а последующие 15 пс использовались для анализа структуры.

На рисунке приведены полученные функции радиального распределения  $g_{PbBr}(r)$  для температур 750, 825 и 900 К.

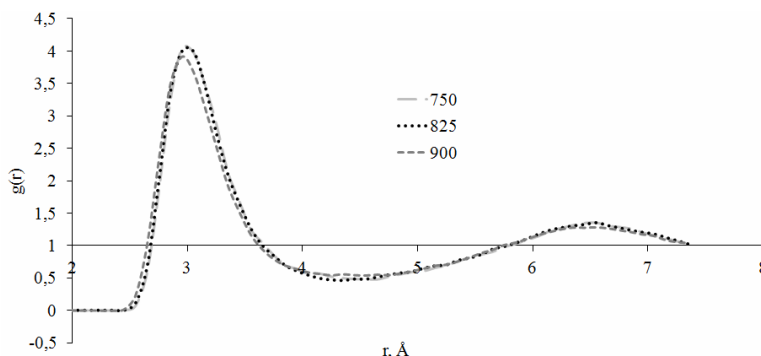


Рис. Функции радиального распределения  $g_{PbBr}(r)$  при различных температурах

Видно, что структура расплавленной системы слабо изменяется с ростом температуры. Повышение температуры до 900 К приводит к незначительному сдвигу первого максимума радиальной функции.

1. J. VandeVondele J. Hutter *J. Chem. Phys.*, 2007, 127, 114105.
2. J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, J. VandeVondele *WIREs Comput Mol Sci*, 2014, 4, 15–25.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ОКСИДНО-ХЛОРИДНЫХ ИОННЫХ ГРУППИРОВОК [GdO<sub>n</sub>Cl<sub>m</sub>]

Закирьянов Д. О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
[dmitry.usu.ph@yandex.ru](mailto:dmitry.usu.ph@yandex.ru)

Оптимизация современных высокотемпературных химических производств, связанных с электролитическим получением редкоземельных металлов, утилизацией отработанного ядерного топлива, повышение их экологической безопасности требует сведений о физико-химических свойствах оксидно-хлоридных расплавов, содержащих ионы РЗМ. Такие сведения основываются на исследовании особенностей строения и ионного состава расплавов.

Для интерпретации экспериментально зарегистрированных колебательных спектров оксидно-солевых расплавов и идентификации присутствующих в них комплексов используют различные методы, включая спектроскопию комбинационного рассеяния. При этом необходимо знать характеристические колебательные частоты возможных структурных группировок. В рамках настоящей работы, с использованием теории функционала электронной плотности с функционалом PBE0 [1] было проведено моделирование структуры и колебательных спектров оксидно-хлоридных группировок типа [GdO<sub>n</sub>Cl<sub>m</sub>]. Для описания электронной структуры атомов использовались базисные наборы гауссова типа def2-SVP [2]. Расчеты выполнялись в программе ORCA [3].

Получены параметры геометрии и колебательные спектры изолированных группировок GdO<sup>+</sup>, GdO<sub>2</sub><sup>-</sup>, GdCl<sub>3</sub>, GdCl<sub>6</sub><sup>3-</sup>, GdOCl и GdO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>2-</sup>. В частности, установлено, что группировка GdO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>2-</sup> имеет геометрию равнобедренного треугольника с вершинами O, Cl и O; угол O-O-Cl при основании равен 69°. Атом Gd находится внутри треугольника, расстояния Gd-O и Gd-Cl составляют 1.93 и 2.96 Å соответственно. Спектр комбинационного рассеяния имеет наиболее интенсивные линии 137 см<sup>-1</sup> и 687 см<sup>-1</sup>. Колебание с частотой 137 см<sup>-1</sup> является суперпозицией валентного вдоль линии связи Gd-Cl и ножничного с изменением валентного угла O-Gd-O, а колебание с частотой 687 см<sup>-1</sup> – валентным антисимметричным колебанием. Аналогичные данные, позволяющие идентифицировать оксидно-хлоридные группировки

типа  $[GdO_nCl_m]$  с использованием экспериментальных спектров комбинационного рассеяния, получены для всех объектов моделирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-03-00561).

1. J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 9982–9985.
2. K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs. *Theor. Chem. Acc.*, 1997, **97**, 119-124.
3. F. Neese. *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci*, 2012, **2**, 73–78.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНА С ГИДРОКСИПРОПИЛ- $\beta$ - И $\gamma$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Сурсякова В.В.<sup>1</sup>, Левданский В.А.<sup>1</sup>, Рубайло А.И.<sup>1,2,3</sup>

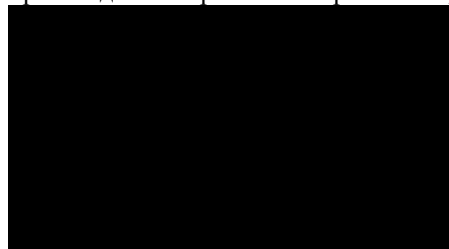
<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup>ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия

[viktoria\\_vs@list.ru](mailto:viktoria_vs@list.ru)

Бетулин (рис.) и его производные, относящиеся к пентациклическим тритерпеноидам лупанового ряда, в последние десятилетия привлекают внимание исследователей благодаря ряду полезных свойств, таких как антибактериальная, противовирусная, противораковая и анти-ВИЧ-активность [1], и широкой распространенности в природе. Одним из основных источников бетулина является кора березы, содержание бетулина во внешней части коры находится в диапазоне от 10 до 35 %. Также бетулин и его производные встречаются в растениях, но в гораздо меньшей концентрации.



Биодоступность и фармакологическая активность бетулина и его производных может быть повышена путем получения комплексов с циклодекстринами (ЦД) – макроциклами, построенными из остатков  $\alpha$ -1,4 связанных D-глюкопираноз. Термодинамические свойства ЦД комплексов с производными бетулина недостаточно исследованы. Ранее было исследовано взаимодействие ряда производных бетулина с  $\beta$ -ЦД [2] и бетулиновой и бетулиновой кислотами (нерастворимы в воде) с 2-гидроксипропил- $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринами [3-4].

Рис. Структурная формула бетулина

Целью данной работы являлось определение термодинамических характеристик комплексообразования 2-гидроксипропил- $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринов с растворимыми производными бетулина методом капиллярного зонного электрофореза (КЭ). Все измерения проводили на приборе КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН – системе КЭ с диодно-матричным детектором Agilent <sup>3D</sup>CE G1600A (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany).

1. Т.Г. Толстикова, И.В. Сорокина, Г.А. Толстиков, А.Г. Толстиков, О.Б. Флехтер. *Биоорг. химия*, 2006, **32**, 42-55.
2. О.В. Попова, В.В. Сурсякова, Г.В. Бурмакина, В.А. Левданский, А.И. Рубайло. *Доклады Академии наук*, 2015, **461**, 41-43.
3. О.В. Попова, В.В. Сурсякова, Г.В. Бурмакина, Н.Г. Максимов, В.А. Левданский, А.И. Рубайло. *Журн. Сибирск. Федер. Ун-та. Химия*, 2016, **9**, 171-176.
4. V.V. Sursyakova, N.G. Maksimov, V.A. Levdanskyy, A.I. Rubaylo. *J. Chromatogr. A*, in press.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА (I) С 18-КРАУН-6 ЭФИРОМ В СМЕШАННЫХ ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ

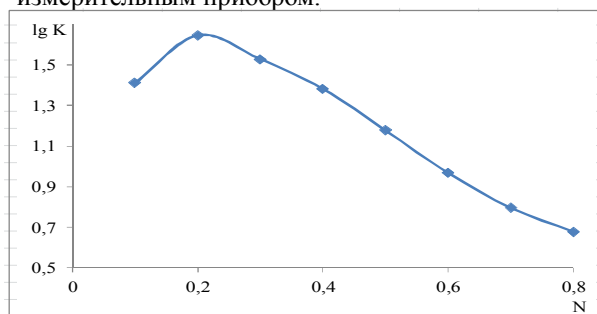
Феофанов Д.А., Эпов О.А., Пенин М.Ю., Фабинский П.В.

Сибирский государственный университет науки и технологии им. М.Ф. Решетнёва, Красноярск, Россия  
[chem@sibgtu.ru](mailto:chem@sibgtu.ru)

Растворы – системы, без которых не обходится ни одна производственная сфера. Полярные органические растворители позволяют создавать комбинации с водой и другими веществами, способные влиять на протекание конкретной химической реакции в заданных условиях эксперимента. Нами в качестве растворителя для изучения процесса комплексообразования выбран диметилсульфоксид. Его апротонные свойства дают возможность вводить неорганические компоненты в систему с образованием

комплексных соединений различных по устойчивости [1,2]. Подобными свойствами обладают и краун-эфиры. Изучение комбинации ДМСО и краун-эфира при разных температурах может дать толчок к развитию теории растворов и обнаружению новых областей применения водно-органических растворителей.

В данной работе определены константы устойчивости комплекса  $[Ag(18K6)]^+$  методом прямого потенциометрического титрования с металлическим индикаторным электродом первого рода из серебра «осч» и стеклянным электродом сравнения ЭСЛ-45-11. Выбор данного метода дает возможность исключить влияние диффузионного потенциала на конечные результаты эксперимента. Измерение ЭДС электродной системы осуществлялось при помощи рН-метра-термометра типа НТРОН – рН с погрешностью  $\pm 1$  мВ. Постоянство температурного режима потенциометрического титрования достигалось выдерживанием измерительной ячейки при  $35 \pm 0,1^\circ\text{C}$  в жидкостном термостате KRIOVIST 05. Контроль температуры осуществлялся термометром сопротивления в паре с основным измерительным прибором.



На графике видно уменьшение значений констант устойчивости с повышением мольной доли органического растворителя в составе смешанного раствора. Перегиб в точке 0,2 мольной доли ДМСО может быть связан со сменой состава комплекса. Для детального же изучения необходимо провести исследование сольватации ионов серебра (I) другими методами.

1. В. Я. Фиалков. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л. : Химия, 1990. 240 с.
2. Ю. Н. Кукушкин. *Соросовский образовательный журнал*, 1997, **9**, 54–59.
3. А. А. Белюстин. Потенциометрия: физико-химические основы и применения: Учеб. пособие. – СПб. : Лань, 2015. 336 с.

### СОЛЬВАТОХРОМИЯ В ФАЗЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ НОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Михайлова А.В.<sup>1</sup>, Мазильников А.И.<sup>2</sup>, Давлетбаева И.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия  
[xemafiltra@ya.ru](mailto:xemafiltra@ya.ru)

Развитие одного из направлений аналитической химии – синтез гетерогенных органических сред – включает изучение новых аналитических систем, особенно на микро- и наноуровнях. В этой связи основной целью работы является получение устойчивых слоев органических реагентов (красителей) на поверхности полимеров, исследование их свойств и сорбционной способности для увеличения чувствительности определения элементов в жидких средах методом спектроскопии диффузного отражения.

В качестве сорбирующей подложки в КФУ синтезированы гидрофильные полимерные пленки. Исследованы полимеры на основе макроинициатора анионной природы (калий-замещенные блок-сополимеры оксидов этилена и пропилена, ППЭГ, ММ=4200 D), октаметилциклотетрасилоксана (Д<sub>4</sub>) и 2,4-толилендиизоцианата (ТДИ), содержащего карбоксильные группы. Раньше установлено [1], что в ходе формирования ячеистой надмолекулярной структуры в объеме полимера образуются пустоты переходных размеров (20-70 нм). Показано, что такие мезопористые полимеры проявляют способность сорбировать полярные молекулы углекислого газа и воды и пропускать неполярные молекулы метана, а также с высокой эффективностью адсорбировать функциональные органические реагенты, например арсазен для определения ионов свинца. Арсазен по чувствительности не уступает дитизону, но более светостойчив и превосходит дитизон по избирательности.

В отличие от растворов иммобилизованный на пленке арсазен образует комплексы с ионами свинца при рН 5. При этом его окраска не накладывается на окраску комплекса, что повышает точность определения. Характеристики реакции в классическом варианте экстракционной спектрофотометрии известны: максимальная длина волны поглощения реагента – 420 нм, а комплекса – 480-485 нм. На пленке максимальная длина волны поглощения комплекса, как оказалось, равна 560 нм, что раньше не отмечалось. В среде полимера наблюдается bathochromный сдвиг на 75-80 нм. Такие практически предельно возможные величины контрастности цветных реакций для участка видимой области спектра

были достижимы только для реагентов *o*-фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда в присутствии поверхностно-активных веществ.

Таким образом, можно предположить, что на комплексообразование на твердой фазе новых блок-сополимеров с ТДИ оказывает влияние микросреда полимера подобно тому, как это наблюдается в органических растворителях, например, абсолютном этаноле, ацетоне, что приводит к аналогичным сольватохромным эффектам.

1. И.М. Давлетбаева, А.И. Ахметшина, Р.С. Давлетбаев, И.И. Зарипов, А.М. Гумеров, Р.Р. Шарифуллин. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, 2014, **56**, 6, 543-551.

## СИНТЕЗ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР Al-Zr В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Филатов А.А., Першин П.С., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*  
[fill.romantic@yandex.ru](mailto:fill.romantic@yandex.ru)

Существующие технологии получения сплавов и лигатур алюминия с цирконием (Zr) подразумевают смешение чистых металлов, либо алюминотермическое восстановление соответствующих фторидных солей [1] под соевым флюсом. Наиболее энергоэффективным представляется использование в качестве источника циркония его оксида [2].

Целью данной работы являлось определение влияния состава расплавов KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> и параметров синтеза на извлечение циркония из его оксида в алюминий. Для синтеза выбраны солевые системы на основе KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, являющиеся хорошими растворителями ZrO<sub>2</sub> и продукта алюминотермической реакции Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3, 4] в диапазоне температур 750-800 °С.

Показано, что алюминотермическое восстановление ZrO<sub>2</sub> протекает менее чем за 60 мин (Рис. 1). При этом повышению извлечения циркония способствуют:

- механическое перемешивание алюминия (Рис. 1 и 2);
- повышение температуры;
- уменьшение доли NaF в расплаве при сохранении мольного отношения  $([KF]+[NaF])/[AlF_3]$  (Рис. 2).
- электролиз расплава KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Полученные результаты указывают на то, что основными факторами, определяющими извлечение циркония из его оксида в алюминий, являются отвод циркония вглубь алюминия, и отвод образующегося Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из зоны реакции в объем расплава.

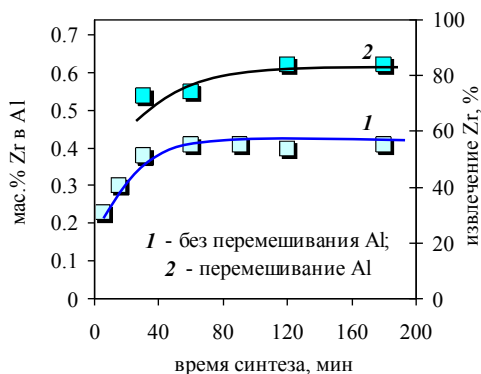


Рис. 1 – Изменение концентрации циркония в сплаве после введения 1 мас. % ZrO<sub>2</sub> в расплав KF-AlF<sub>3</sub> при 750 °С в условиях естественной конвекции.

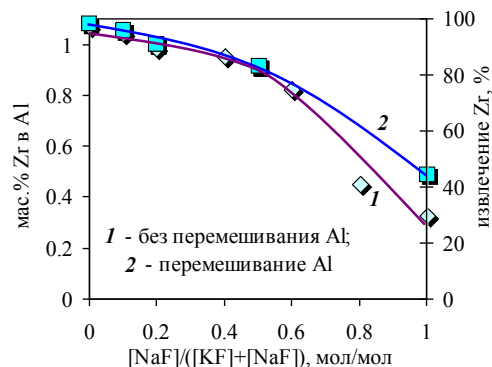


Рис. 2 – Влияние доли NaF в расплаве KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> на содержание и извлечение циркония в алюминий. Температура – 800 °С.

1. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. - М.: МИСиС, 2002, 375 с.
2. Чумарев В.М., Мансурова А.Н., Гуляева Р.И., Трубочев М.В., Ларионов А.В. *Металлы*, 2015, **5**, 52-59.
3. Yan H., Yang J., Li W. *Met. & Mat. Trans. B*, 2011, **42**, pp. 1065-1070.
4. Филатов А.А., Молчанова Н.Г., Першин П.С., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Тезисы докладов XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения), г. Иваново, 30 окт. - 4 нояб. 2017, с. 76-77.

### МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ $ZrO_2$ В РАСПЛАВАХ $KF-AlF_3$

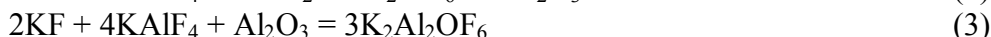
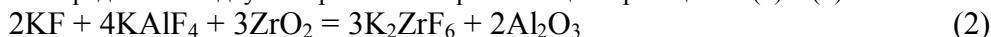
Першин П.С., Филатов А.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.  
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
[fill.romantic@yandex.ru](mailto:fill.romantic@yandex.ru)

Легкоплавкие ионные расплавы  $KF-AlF_3-ZrO_2$  перспективны для получения сплавов и лигатур Al-Zr [1]. Важными и необходимыми представляются экспериментальные данные, касающиеся механизма взаимодействия  $ZrO_2$  с расплавами  $KF-AlF_3$ .

Расплавы  $KF-AlF_3-ZrO_2$  с мольным соотношением  $[KF]/[AlF_3] = 1-2$  мол/мол могут быть представлены в молекулярном виде соединениями  $KF$  и  $KAlF_4$ . Известно, что растворение  $Al_2O_3$  в подобных расплавах протекает преимущественно с образованием комплексных анионов  $[Al_2OF_6]^{2-}$  [2]. Таким образом, растворение  $ZrO_2$  в расплаве  $KF-AlF_3$  может быть представлено в виде реакции, например:



Реакция (1) может быть представлена двумя параллельно протекающими реакциями (2) и (3):



Можно предположить, что константа скорости реакции (1) будет определяться скоростью реакции (3) и будет протекать до тех пор, пока расплав не будет насыщен по  $Al_2O_3$ .

Предложенный механизм подтверждают данные рентгено-дифракционного анализа застывших смесей  $KF-AlF_3-ZrO_2$ , приведенные на Рис.

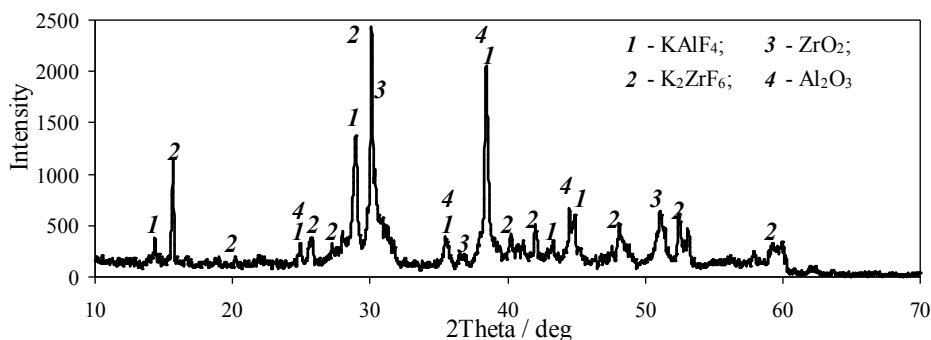


Рис. Рентгенограмма застывшей смеси  $KF-AlF_3-ZrO_2$

Предложенный механизм был подтвержден результатами спектрального анализа состава газовой фазы над расплавом в ходе термогравиметрических исследований (ДСК и ТГ). По результатам ТГ, летучих соединений, содержащих цирконий при температурах до 900 °С не обнаружено. При нагреве от 600 до 900 °С обнаружена частичная потеря массы расплава  $KF-AlF_3-ZrO_2$  в количестве 1.3 мас.% вследствие частичного испарения  $KAlF_4$ .

1. Filatov A.A., Pershin P.S., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. J. Electrochemical Society, 2018, Vol.165(2) E28-E34.
2. Robert E., Olsen J.E., Danek V., Tixhon E., Ostvold T., Gilbert B. J. Phys. Chemistry B., 1997, Vol. 101, pp. 9447–9451.

### THE STUDY OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY MIXTURES DIETHYLSULFOXIDE -ACETONITRILE (OR PROPIONITRILE)

Ghazoyan H.H., Grigoryan Z.L., Sargsyan H.R., Markarian S.A.  
Yerevan State University, Yerevan, Armenia  
[heghine@ysu.am](mailto:heghine@ysu.am)

The study of thermodynamic properties such as volumetric and rheological properties of solutions of diethylsulfoxide (DESO) with nitrile group containing compounds (acetonitrile and propionitrile) has fundamental interests. Fundamental importance is caused by the fact that the components of these systems are capable both to self-association, and to interact with each other. On the other hand, among organic solvents, DESO like dimethylsulfoxide (DMSO) has unique physicochemical properties and could find biomedical applications [1].

The volumetric and rheological properties for binary mixtures DESO-acetonitrile (or propionitrile) have been investigated by density and viscosity measurements at temperatures from (298.15 to 323.15) K.

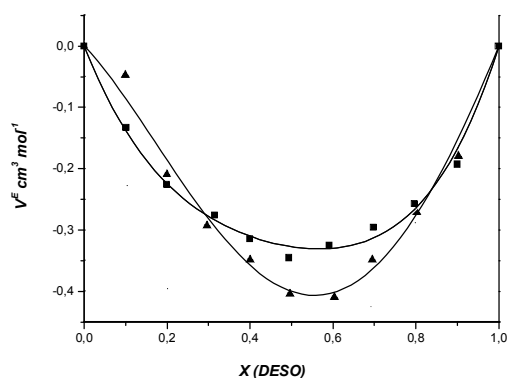


Fig. Excess molar volumes,  $V_m^E$ , plotted against  $x(\text{DESO})$  for DESO-acetonitrile (■) and DESO-propionitrile (▲) mixtures at  $T=298.15\text{K}$ .

The densities of solutions have been measured on a DMA 4500 vibrating-tube densimeter and viscosity measurements were carried out with an Ubbelohde-type suspended-level viscometer.

Excess molar thermodynamic quantities such as excess molar volumes,  $V_m^E$ , and viscosities,  $\eta^E$ , were calculated and described by the Redlich–Kister equation. Correlation parameters and standard deviations were calculated as well. The obtained negative values of excess molar thermodynamic parameters testify that very strong molecular interactions take place in mentioned binary systems mainly by dipole-dipole interaction between  $-\text{S}=\text{O}$  group of sulfoxides and  $-\text{C}\equiv\text{N}$  group of nitriles [2].

1. S.A. Markarian, A.M. Asatryan, K.R. Grigoryan, H.R. Sargsyan. *Biopolymers*, 2006, **82**, 1-5.
2. H.H. Ghazoyan, Z.L. Grigoryan, S.A. Markaryan. *Proceedings of the YSU, Chemical and Biological Sciences*, 2017, **51**, 147-155.

### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БЕЗВОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ВИДЕ ПОЛИИОДИДОВ

Савинкина Е.В.<sup>1</sup>, Голубев Д.В.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский технологический университет, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия.

[savinkina@mirea.ru](mailto:savinkina@mirea.ru)

В последние годы всё больше исследований посвящено исследованию безводных комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) с нейтральными N- и O-донорными лигандами в связи с их применением в гомогенном катализе, в качестве магнитных и оптических материалов, а также прекурсоров для получения новых координационных и металлоорганических соединений [1]. Однако удаление воды из соединений РЗЭ является непростой задачей. Ранее было отмечено, что полииодиды комплексов РЗЭ с мочевиной (Ur) никогда не содержат во внутренней сфере молекулы воды, несмотря на то, что они кристаллизуются из водных растворов, в то время как в отсутствие иода образуются  $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_3$  [2].

Аналогичное явление было обнаружено для комплексов РЗЭ с биуретом (BU). Описан комплекс иодида гадолиния с биуретом  $[\text{Gd}(\text{BU})_4]\text{I}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [3]. В присутствии иода из водного раствора кристаллизуется полииодид состава  $[\text{Gd}(\text{BU})_4]\text{I}_3$ . Монокристаллы данного полииодида исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Соединение кристаллизуется в моноклинной ячейке  $a = 16.1089(13)$ ,  $b = 19.9191(15)$ ,  $c = 12.2367(9)$  Å,  $\beta = 124.291(2)^\circ$ , пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 4$ . В кристаллах присутствуют комплексные катионы состава  $[\text{Gd}(\text{BU})_4]^{3+}$ , некоординированные иодид-ионы и полииодид-ионы. В отличие от иодидного соединения, полииодид не содержит внешних сферных молекул воды и биурета. Комплексные катионы, объединенные водородными связями типа N–H...O, образуют трехмерную сетку. Один иодид-ион является изолированным; он связан короткими контактами типа N–H...I с четырьмя соседними катионами  $[\text{Gd}(\text{BU})_4]^{3+}$ . Остальные атомы иода образуют сильно разупорядоченные почти линейные бесконечные полииодидные цепи, которые располагаются в пустотах между колонками комплексных катионов и стабилизированы водородными связями типа N–H...I. В длинноволновом ИК спектре полииодидного комплекса гадолиния наблюдаются полосы поглощения при 70, 94 и 143  $\text{cm}^{-1}$ , которые можно отнести к деформационным, валентным симметричным и валентным ассиметричным колебаниям искаженного иона  $\text{I}_3^-$ , входящего в состав полииодидной цепи. С учетом стехиометрического состава соединения, ему можно приписать координационную формулу  $[\text{Gd}(\text{BU})_4]_2\text{I}_3[\text{I}_3]_3[\text{I}]$ .

Как и в случае соединений с мочевиной, решающую роль в стабилизации структуры данного полииодида играет формирование системы водородных связей типа N–H...I. Молекул воды не способны образовывать водородные связи с полииодид-ионами, поэтому им не находится места в кристаллической структуре полииодидных соединений.

1. S. Mishra. *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 1996–2025.
2. E.V. Savinkina, D.V. Golubev, M.S. Grigoriev. *J. Coord. Chem.*, 2015, **68**, 4119–4129.
3. Л.Ю. Аликберова, Т.А. Антоненко, Д.В. Альбов, *Тонкие химические технологии*, 2015, **10**, 66–71.



## FT-IR ATR STUDY OF URACIL IN DIMETHYLSULFOXIDE SOLUTIONS

Zatikyan A.L., Markarian S.A.

*Department of Chemistry, Yerevan State University, Yerevan, Armenia  
ashkhen@ysu.am*

In this work the solutions of uracil in pure DMSO as well as in DMSO/water mixtures have been studied by virtue of FT-IR ATR spectroscopy. The remarkable changes were observed in C=O and N-H stretching ranges ( $1745\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ ) and in S=O stretching range ( $1100\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ ) as well.

The changes of the aforementioned frequencies are explained by the destruction of self-associates of DMSO in the presence of uracil through formation of uracil-DMSO complexes. It can be assumed that the low-frequency component observed for uracil-DMSO solutions ( $1017\text{ cm}^{-1}$  in DMSO solutions and  $1015\text{ cm}^{-1}$  in DMSO/H<sub>2</sub>O mixed solvent) results from formation of an uracil-DMSO complex via interaction of the uracil N-H group with the DMSO S=O group. The formation of the complex uracil/H<sub>2</sub>O/DMSO is due to the interaction of the water molecule, on the one hand with uracil N-H group, and on the other hand to the S=O group of the DMSO molecule.

These results conform with theoretical calculations (fig.):

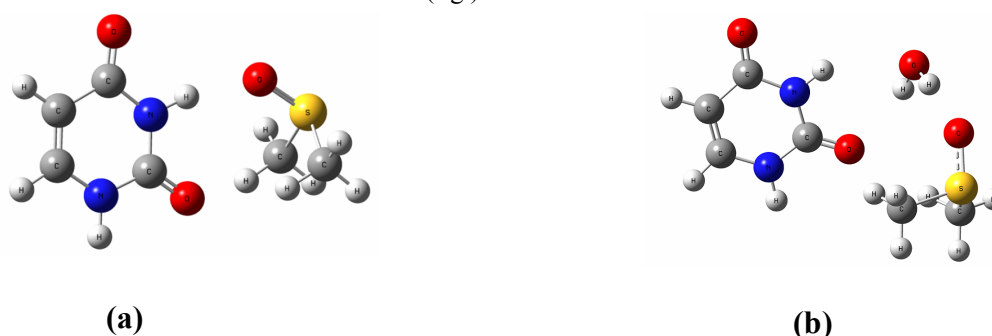


Fig. Optimized structure of uracil/DMSO (a), and uracil/H<sub>2</sub>O/DMSO (b) complexes in solution at RHF/6-311++G(d,p) basis level

Structure, energy and vibrational characteristics (vibrational frequencies, infrared intensities and Raman activities) for the hydrogen-bonded molecular complex of uracil/DMSO and uracil/H<sub>2</sub>O/DMSO have been studied by *ab initio* MO theory. The RHF with 6-311++G(d,p) basis set was used to predict the geometries of pure uracil, DMSO and their respective complexes. All the quantum chemical calculations were performed using GAUSSIAN 09 program package.

Geometrical parameters, charges and the energy values of the intermolecular interaction of stable uracil/DMSO and uracil/H<sub>2</sub>O/DMSO complexes in gas phase and in DMSO, DMSO/water binary solvent mixtures were estimated. Solvent effects were modeled by the Onsager reaction field method, using dielectric constants ( $\epsilon_{(\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O})} = 58.38$  and  $\epsilon_{(\text{DMSO})} = 46.7$ ).

## ПОВТОРНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДЕ И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Рублева Н.В.<sup>1</sup>, Лебедева Е.О.<sup>2</sup>, Воронова М.И.<sup>1</sup>, Суров О.В.<sup>1</sup>, Кочкина Н.Е.<sup>1</sup>, Захаров А.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

[miv@isc-ras.ru](mailto:miv@isc-ras.ru)

Для создания композитов с водонерастворимыми полимерами необходимо получение суспензий НКЦ в органических растворителях. Самый простой способ получения таких суспензий – прямое диспергирование высушенной НКЦ в органическом растворителе. В работе было исследовано влияние pH водных суспензий НКЦ, подвергнутых сублимационной сушке, на способность повторного диспергирования в воде и полярных органических растворителях.

Водные дисперсии НКЦ были получены сернокислотным гидролизом МКЦ. Полученная таким способом целлюлоза представляет собой кислую форму НКЦ (pH водной дисперсии 2,2). При нейтрализации кислой формы НКЦ 0,1 М раствором NaOH до pH 4,0; 6,6; 9,5 получали нейтрализованную форму НКЦ. Сушку водных дисперсий НКЦ концентрацией 10-14 г/л проводили методом сублимации.

Высушенная НКЦ повторно диспергировалась в дистиллированной воде и ряде полярных органических растворителей при интенсивном перемешивании в течение 2-х часов и 30 минут обрабатывалась ультразвуком. (Sonorex DT100 Bandelin). Распределение частиц по размерам в водных и органических дисперсиях НКЦ определяли методом динамического рассеяния света.

Полученные данные показывают, что лучшая повторная диспергируемость высушенной НКЦ достигается в воде и ДМСО. В этом случае нейтрализация суспензий НКЦ приводит к уменьшению размеров частиц до 100-110 нм, увеличивается доля частиц менее 100 нм. Поверхностный заряд частиц НКЦ при повторном диспергировании в воде оставался неизменным (около -40 мВ).

Найдено, что при повторном диспергировании лиофилизированных образцов НКЦ в метаноле функция распределения частиц по размерам сохраняет бимодальный характер, а размеры частиц НКЦ остаются неизменными. При диспергировании в этаноле наблюдается только одна фракция с размером частиц 308 нм. В ДМФА распределение частиц полидисперсное. При этом увеличение рН приводит не только к появлению мелких частиц (менее 100 нм), но и к образованию агрегатов с размерами 2.5-3.0 мкм. В ацетонитриле распределение частиц по размерам аналогично распределению частиц в исходной (невысушенной) водной суспензии НКЦ. Найдено, что максимальной коллоидной устойчивостью обладает суспензия НКЦ в этиленгликоле, которая не расслаивается в течение месяца. В пропанол, ацетоне, хлороформе и толуоле суспензии НКЦ крайне неустойчивы.

Найдено, что в целом нейтрализация НКЦ способствует увеличению повторной диспергируемости в воде и органических растворителях. Кроме того, обнаружено, что для каждого изученного растворителя существует оптимальное значение рН водной суспензии НКЦ, подвергающейся сублимационной сушке, которое соответствует максимальной диспергируемости лиофилизированных образцов в конкретном растворителе.

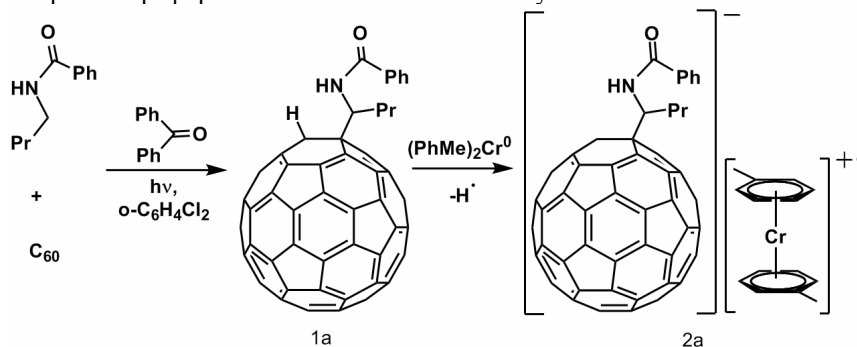
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-13-01240. Данные получены с использованием оборудования центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

### 1-(1-БЕНЗАМИДОАЛКИЛ)-1-ГИДРОФУЛЛЕРИДЫ БИСАРЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА В РАСТВОРЕ ТГФ

Маркин Г.В., Кетков С.Ю., Лопатин М.А., Шавырин А.С., Куропатов В.А.

ФБГУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
Нижний Новгород, Россия  
[mag@iomc.ras.ru](mailto:mag@iomc.ras.ru)

1-(1-бензамидобутил)-1,2-дигидро[60]фуллерен (**1a**) реагирует с бис(толуол)хромом в растворе PhMe при 293 К, образуя соль - 1-(1-бензамидобутил)-1-гидро[60]фуллерид бис(толуол)хрома (**2a**). Фуллерид **2a** нерастворим в гексане, слабо растворим в толуоле, хорошо растворим в ТГФ. Электронный спектр поглощения в растворе ТГФ при 293 К содержит полосы с максимумами при 1003, 644 и 610 нм, относящиеся к аниону 1-(1-бензамидобутил)-1-гидро[60]фуллерена. Фуллерид **2a** устойчив в растворе ТГФ при 293 К и начинает разрушаться выше 393 К (в дегазированной запаянной ампуле). Фуллерен **1a** был получен облучением C<sub>60</sub>, N-бутилбензида и бензофенона в мольном соотношении 1:30:86 в растворе орто-дихлорбензола с концентрацией C<sub>60</sub> равной 3.1 мг/мл люминесцентной ультрафиолетовой лампы при 303 – 309 К с последующим удалением растворителя в вакууме, отмывкой остатка гексаном, затем ацетоном и хроматографированием на силикагеле с толуолом в качестве элюента.



Фуллерен **1a** элюируется вторым, после непрореагировавшего C<sub>60</sub>. Фуллерен **1a** нерастворим в гексане, слабо растворим в декалине и хлороформе. Фуллерен **1a** значительно труднее, чем C<sub>60</sub> растворим в толуоле (около 0.2 мг/мл), что обусловлено присутствием в молекуле **1a** полярной амидной группы. Электронный спектр поглощения **1a** в растворе декалина содержит полосы с максимумами при 704, 692,

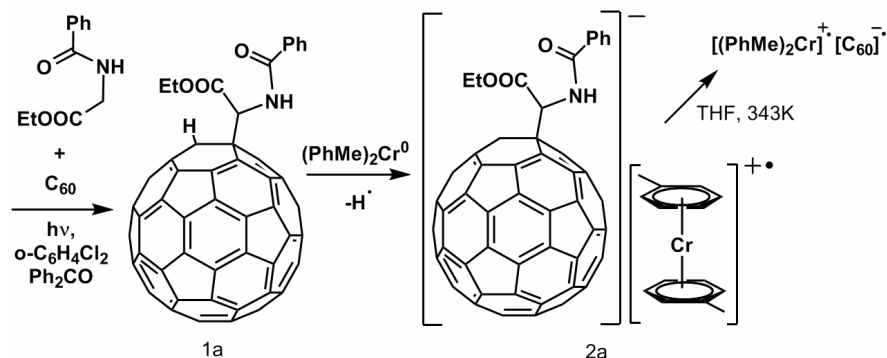
638, 432, 327, 309, 256, 210 нм, что характерно для продуктов 1,2 присоединения к  $C_{60}$ . Фуллерен **1a** устойчивее фуллерида **2a** и не разрушается в растворе ТГФ при 393 К (в дегазированной запаянной ампуле). Все работы по синтезу и исследованию свойств фуллерена **1a** и фуллерида **2a** выполнены в инертной атмосфере в отсутствие следов влаги. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-03-01109, 18-43-520013, 18-43-520015) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН».

### УСТОЙЧИВОСТЬ БИСАРЕНХРОМОВЫХ СОЛЕЙ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 2-(1-ГИДРОФУЛЛЕРЕНИЛ)-N-БЕНЗОИЛГЛИЦИНА В РАСТВОРЕ ТГФ

Маркин Г.В., Кетков С.Ю., Лопатин М.А., Шавырин А.С., Куропатов В.А.

ФБГУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
Нижний Новгород, Россия  
[tag@iomc.ras.ru](mailto:tag@iomc.ras.ru)

Этиловый эфир 2-(1,2-дигидрофуллеренил)-N-бензоилглицина (**1a**) образует с бис(толуол)хромом в растворе PhMe при 293 К соль - 1-(1-бензамидо-2-этокси-2-оксоэтил)-1-гидрофуллерид бис(толуол)хрома (**2a**). Фуллерид **2a** нерастворим в гексане, слабо растворим в толуоле, хорошо растворим в ТГФ. Электронный спектр поглощения в растворе ТГФ при 293 К содержит полосы с максимумами при 994, 637 и 608 нм, относящиеся к аниону этилового эфира 2-(1-гидрофуллеренил)-N-бензоилглицина. Фуллерид **2a** устойчив в растворе ТГФ при 293 К. Нагревание фуллерида **2a** в растворе ТГФ выше 343 К в дегазированной запаянной ампуле приводит к отщеплению 1-бензамидо-2-этокси-2-оксоэтильного фрагмента и образованию простого фуллерида бис(толуол)хрома.



Фуллерен **1a** был получен облучением  $C_{60}$ , этилового эфира гиппуровой кислоты и бензофенона в мольном соотношении 1:28:68 в растворе орто-дихлорбензола с концентрацией  $C_{60}$  равной 2 мг/мл люминесцентной ультрафиолетовой лампой при 303 – 309 К с последующим удалением растворителя в вакууме, отмывкой остатка гексаном, затем ацетоном и хроматографированием на силикагеле. В качестве элюента использовался толуол. Фуллерен **1a** элюируется вторым, после непрореагировавшего  $C_{60}$ . Фуллерен **1a** нерастворим в гексане, слабо растворим в декалине, растворим в толуоле, хорошо растворим в хлороформе. Электронный спектр поглощения **1a** в растворе декалина содержит полосы с максимумами при 704, 690, 639, 433, 326, 311, 256, 211 нм, что характерно для продуктов 1,2 присоединения к  $C_{60}$ . Все работы по синтезу и исследованию свойств фуллерена **1a** и фуллерида **2a** выполнены в инертной атмосфере в отсутствие следов влаги.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИМХ РАН тема 44.2 (Рег. № АААА-А16-116122110053-1) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН».

### SOLVATE STRUCTURE IN 1-OCTANOL / BRODIE GRAPHITE OXIDE SYSTEM

Avramenko N.V., Rebrikova A.T., Ivanova N.I., Parfenova A.M., Senyavin V.M., Korobov M.V.  
Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia  
[natali@td.chem.msu.ru](mailto:natali@td.chem.msu.ru)

Graphite oxides provide enormous possibilities for chemical modification, e.g. with the aim to prepare materials with porous structures using pillaring molecules. The properties of GO very strongly on synthesis method. Several types of GO are most commonly studied at the moment. However, Brodie GO (B-GO) was recently demonstrated to exhibit some unique properties absent in Hummers GO (H-GO), e.g. selective sorption of alcohols from water-alcohol mixtures, distinctly different solvation and hydration properties.

Insertion and de-insertion of solvent at the point of phase transition can be demonstrated using analysis of DSC traces recorded from GO samples loaded with different amount of 1-octanol expressed as molar ratio  $n_{\text{oct}}/n_{\text{B-GO}}$ . The trace (a) was recorded the sample with the molar ratios  $n_{\text{oct}}/n_{\text{B-GO}} = 0,17$  which provides significant excess of solvent as evidenced by detection of endothermic feature at 257 K (melting of 1-octanol) and second peak at  $\sim 265$  K due to de-insertion of some 1-octanol from GO structure. This phase transition corresponds to the incongruent melting of low temperature phase (L-solvate) with the formation of the ambient temperature solvate (A-solvate). The traces (b, c) were recorded using samples with the amount of 1-octanol that is close to the composition of saturated L-solvate. Analysis of traces b and c ( $n_{\text{oct}}/n_{\text{B-GO}} = 0,14$  and  $0,12$ , respectively) provides evidence for existence of some solvates with composition intermediate between L- and A-solvate. However, peaks observed for traces (b) and (c) are weak and poorly resolved. When  $n_{\text{oct}}/n_{\text{B-GO}}$  ratio are below  $0,11$  no peaks could be observed in the DSC traces since all the 1-octanol present in the system was sorbed by B-GO already at ambient temperature. A DSC 30 TA from Mettler was used for measurements. The quantitative measurements rely on heating traces with scanning rate  $5$  K/min. The composition of L- and B-solvates was determination using DSC method as  $n_{\text{oct}}/n_{\text{B-GO}} = 0,15$  and  $n_{\text{oct}}/n_{\text{B-GO}} \geq 0,10$ , respectively. The enthalpy of the transition was calculated from the area of the peak at  $265$  K  $25$  J/g. The composition of A-solvate was directly verified using isopiestic method. Sorption of 1-octanol vapor at ambient conditions is slow but eventually saturated at  $n_{\text{oct}}/n_{\text{B-GO}} = 0,12$  composition.

*This work was supported by the RFBR grant 15-03-02168.*

### **СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ "АНИОН $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТЫ – РАСТВОРИТЕЛЬ" И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ В *N*-АЦИЛИРОВАНИИ**

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П.

*ФГБОУ ВО "Ивановский государственный университет", Иваново, Россия*

*kochetova\_lb@mail.ru*

В ряду форм  $\alpha$ -аминокислот, существующих в водно-органических средах, наиболее реакционноспособной в *N*-ацилировании, как показали наши исследования, является анионная. Изучены структура и свойства ион-молекулярных комплексов глицинат-иона с компонентами растворителей вода-1,4-диоксан и вода-2-пропанол:  $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O})$  (I),  $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  (II),  $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$  (III),  $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  (IV),  $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{Diox})$  (V),  $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{Diox})_2$  (VI),  $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{Diox})$  (VII),  $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{i-PrOH})$  (VIII),  $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{i-PrOH})_2$  (IX),  $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{i-PrOH})$  (X),  $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{i-PrOH})$  (XI) путем их квантово-химического моделирования методом HF/6-31G(d). Результаты моделирования сопоставлены с экспериментальными данными по кинетике взаимодействия анионов глицина с пикрилбензоатом, 4-нитрофенилбензоатом и 4-нитрофенилацетатом в бинарных системах вода – 1,4-диоксан и вода-2-пропанол в широком диапазоне составов. Установлено, что эффекты среды в реакциях глицинат-иона обусловлены специфической сольватацией как аминогруппы, так и карбоксильной. Во всех сольватных комплексах, кроме (X, XI), аминогруппа является Н-донором. В водном 2-пропаноле анион глицина может образовывать Н-комплексы по аминогруппе с обоими компонентами бинарного растворителя, а в водном диоксане – только с водой, о чем свидетельствуют положительные величины энергии комплексообразования структур (V) и (VII) в случае 1,4-диоксана. В комплексе (VII) водородные связи образуются между молекулой воды и карбоксильной группой глицинат-иона.

Установлено, что обнаруженные более высокие значения констант скорости реакций глицинат-иона с фенилбензоатами в водном диоксане по сравнению с водным 2-пропанолом обусловлены тем, что анионы глицина не образуют Н-связей с диоксаном, а гидраты, образующиеся в водном диоксане, более реакционноспособны, чем смешанные комплексы в растворителе вода-2-пропанол. Конкурентный характер сольватации глицинат-иона молекулами воды и 2-пропанола может приводить к уменьшению концентраций наиболее реакционноспособных частиц – три- и тетрагидратов по сравнению с водным диоксаном, где такая конкуренция отсутствует. Обнаружено, что дескриптором реакционной способности комплексов в *N*-ацилировании может служить квадрат вклада  $2p_z$ -АО азота аминогруппы в ВЗМО  $C_{2pz}(N)^2$ . Вследствие более высоких величин  $C_{2pz}(N)^2$ , гидраты глицинат-иона должны быть более реакционноспособны в *N*-ацилировании, чем комплексы с 2-пропанолом (VIII, IX) или смешанные (X, XI). Увеличение числа молекул воды от 1 до 4 в гидратах (I-IV), и от 1 до 2 в смешанных комплексах (X, XI) ведет к увеличению реакционной способности глицинат-иона, на что указывает происходящее при этом увеличение величин  $C_{2pz}(N)^2$ . Эти изменения согласуются с ростом констант скорости реакций анионов глицина с эфирами при увеличении доли воды в растворителях вода – 1,4-диоксан и вода – 2-пропанол. В связи с определяющим характером сольватации амино- и карбоксильной групп на

реакционную способность  $\alpha$ -аминокислот в *N*-ацилировании можно полагать, что установленные закономерности характерны и для других  $\alpha$ -аминокислот.

*Выражаем признательность Министерству образования и науки Российской Федерации за финансовую поддержку наших работ.*

### AB INITIO STUDY OF LITHIUM CHLORIDE SOLVATION BY SULFONES

Gabrielyan L.S., Mkhitaryan A.S., Papanyan Z.K., Markarian S.A.  
*Chair of Physical Chemistry, Yerevan State University, Yerevan, Armenia*  
[lgabriel@ysu.am](mailto:lgabriel@ysu.am)

Nowadays lithium-ion batteries are widely applied for portable electronic devices such as cellular phones and personal computers. Solutions of lithium salts in various aprotic dipolar solvents are considered as a media for transferring of charges between two electrodes. Particularly, sulfone-based electrolytes are especially interesting because of their high chemical resistance to electrode materials and ability to ensure high speed of electrode process.

The main aim of this study was to reveal the ion-solvent interactions in lithium chloride/sulfone systems at the microscopic level [1]. *Ab initio* calculations of LiCl/dimethyl sulfone and LiCl/diethyl sulfone systems have been performed by the restricted Hartree-Fock (RHF) method with extended 6-311++G(d,p) basis set with Gaussian 09 program package.

The results obtained indicate that LiCl in sulfones forms two different species (Fig.1): contact ion pair (I structure) and solvent-separated ion pair (II structure), which were identified and characterized by analysis of experimental and calculated IR spectra, both in CH and SO stretching regions. It was shown that sensitivity of the CH and SO stretching vibrations to the interaction between LiCl and sulfone strongly depends on the structure of the complex, which can be explained in the frame of vibrational Stark effect (i.e. the action of electric field generated by  $\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^-$  ion pairs on the solvent molecule), rather than by specific solute-solvent interactions only.

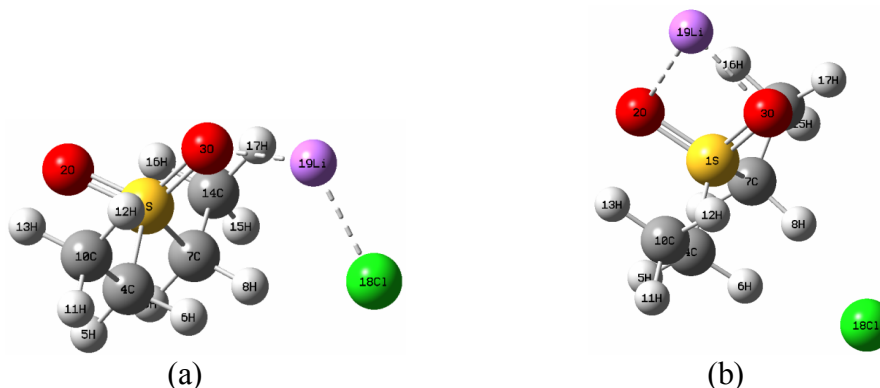


Fig. 1. Optimized structures of 1:1 LiCl:diethyl sulfone stable complexes:  
I structure (a), II structure (b).

1. A.S. Mkhitaryan, Z.K. Papanyan, L.S. Gabrielyan, *Proceedings of the YSU, Chemistry and biology*, 2018, **52**, N 1, 3-11.

### INTERACTION OF POLYETHYLENE GLYCOL MACROMOLECULES WITH WATER MOLECULES IN THE PRESENCE OF SODIUM HYDROXIDE

Abbasov H.F.<sup>1</sup>, Masimov E.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>"OilGasScientificResearchProject" Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

<sup>2</sup>Baku State University, Baku, Azerbaijan,

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

Polyethylene glycols (PEG) due to their specific properties such as good solubility in water, low toxicity, flexibility are widely used in various fields of industry. In most of such applications the aqueous solutions of PEG are mainly used, the thermodynamic state of which is determined through intermolecular interactions of macromolecules with water molecules. In order to find out the nature of macromolecules interactions with an aqueous medium the rheological properties of dilute water solutions of polyethylene glycols with different molecular mass (1000, 3000, 6000, 8000, 20000) were investigated in the temperature range 293-323°K in the presence of sodium hydroxide (0.1mol/l). The intrinsic viscosities, Huggins constants, mean-square distance

between the ends of the macromolecular chain, crossover concentrations and activation energies of viscous flow have been determined vs. temperature and molecular mass of polymers. It was found that the sizes of macromolecular coils increase with an increase in molecular mass of PEG that leads to the increase of intrinsic viscosity. Flow of coils becomes easy with an increase in temperature owing to weakening of an interaction between water molecules and macromolecular coils. It has been established that the macromolecular coils in the presence of sodium hydroxide (0.1 mol/l) in aqueous solutions of polyethylene glycols accept the unperturbed state as in theta solutions and the intrinsic viscosity becomes very sensitive to the molecular mass of polymers. The adding of NaOH to the water solution of PEG leads to the weakening of solubility of PEG at any temperatures, including the room temperatures also, that is caused by decreasing of free water molecules number in solution, owing the hydration of  $Na^+$  and  $OH^-$  ions with free water molecules proportionally to their concentration in solutions. The presence of NaOH in water solutions of PEG also leads to the increase of activation energies of viscous flow that happens because the sizes of macromolecular coils increase with adding the sodium hydroxide and thereby the displacement of macromolecular coils becomes difficult. The new model for estimating the interaction energy per volume fraction between the macromolecule and solvent molecules has been proposed.

### СОЛЬВАТАЦИЯ ХЛОРИДА ТРИГЕКСИЛТЕТРАДЕЦИЛФОСФОНΙΑ В АЦЕТОНИТРИЛЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
[shcherb@muctr.ru](mailto:shcherb@muctr.ru)

Ионные жидкости (ИЖ) в настоящее время уже находят практическое применение, однако их природа в жидком состоянии окончательно не изучена. Полный диапазон концентраций растворов ИЖ в полярных растворителях, который может варьироваться от бесконечного разбавления до чистых ИЖ, должен дать представление о том, в каком состоянии – в виде ионов, разделенных растворителем, ионных пар или кластеров находятся ИЖ в растворе. Важнейшим свойством ИЖ является их способность проводить электрический ток. Поэтому изучение электропроводности (ЭП) растворов ИЖ может дать информацию о состоянии ИЖ в растворах. В настоящей работе в интервале частот 0,5 – 10 кГц в диапазоне температур 20 – 65 °С измерена удельная ЭП растворов хлорида тригексила(тетрадецил)фосфония ( $[P_{66614}]Cl$ ) в ацетонитриле (АН) и диметилсульфоксиде (ДМСО). рис.

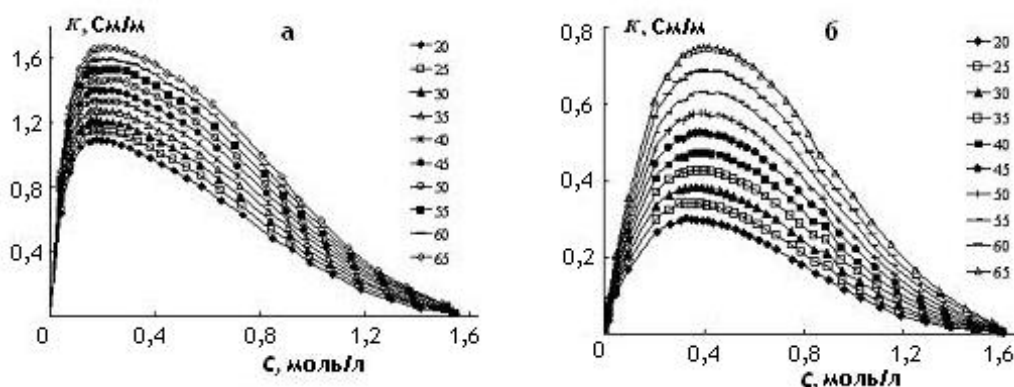


Рис. Зависимость удельной электропроводности растворов  $[P_{66614}]Cl$  в АН (а) и ДМСО (б) от концентрации; значения температур (°С) указаны на графике

В исследованном интервале температур при повышении концентрации  $[P_{66614}]Cl$  удельная ЭП проходит через максимум. Следует отметить, что ЭП растворов  $[P_{66614}]Cl$  в АН в 2 – 4 раза больше, чем в ДМСО, при этом это различие уменьшается с повышением температуры. Проведенные нами оценки показали, что слева от максимума удельной ЭП (рис.) расстояние между ионами ИЖ больше суммы радиусов катиона, аниона и диаметра молекулы растворителя. Ионы в растворе в этой области концентраций разделены молекулами растворителя и проводимость возрастает за счет увеличения числа ионов в растворе. В максимуме удельной ЭП расстояние между ионами становится равным сумме радиусов ионов и диаметра молекулы растворителя. При дальнейшем повышении концентрации ИЖ молекулы растворителя уже не разделяют ионы. В результате резко усиливается их ассоциация, что приводит к уменьшению удельной ЭП с ростом концентрации. В этой области концентраций (справа от максимума удельной ЭП) наблюдается также и существенное увеличение вязкости концентрированных растворов ИЖ.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕНАТУРАЦИЯ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА В РАСТВОРАХ ВОДА – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД В ПРИСУТСТВИИ LiCl И LiClO<sub>4</sub>**

Григорян К.Р., Шиладжян А.А., Затибян А.Л.  
Ереванский государственный университет, Ереван, Армения  
[kara@ysu.am](mailto:kara@ysu.am)

Методами электронной абсорбции в УФ области и ИК спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR ATR) изучена термическая денатурация (25-85°C) бычьего сывороточного альбумина (БСА) в водно-диметилсульфоксидных (3.53 М) растворах в присутствии LiCl и LiClO<sub>4</sub>. УФ - профили денатурации БСА приведены на рис. 1. В случае LiClO<sub>4</sub> кривая плавления смещается еще больше в сторону высоких температур по сравнению с LiCl. Это можно объяснить тем, что в случае больших однозарядных ионов (например, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) вследствие диффузного распределения заряда и связанной с этим малой напряженности электрического поля, поляризация молекул растворителя за пределами первой сольватной оболочки иона уменьшается. Это приводит к уменьшению структурирования растворителя, что отражается на термической стабильности белка. В основе денатурации белка при изменении внешних условий в основном лежат конформационные превращения типа α-спираль→β-структура, α-спираль→случайный клубок, β-структура → случайный клубок. Количественный анализ вторичной структуры БСА проведен с использованием разложения FTIR спектров полосы амид I (рис. 2).

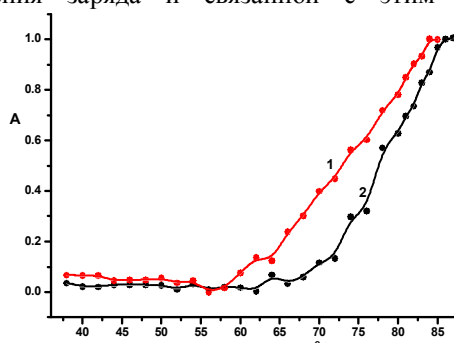


Рис.1 UV/vis профили термической денатурации БСА в присутствии солей лития. 1. LiCl-0.9%, 2. LiClO<sub>4</sub>-0.9%, БСА-0.4 мг/мл.

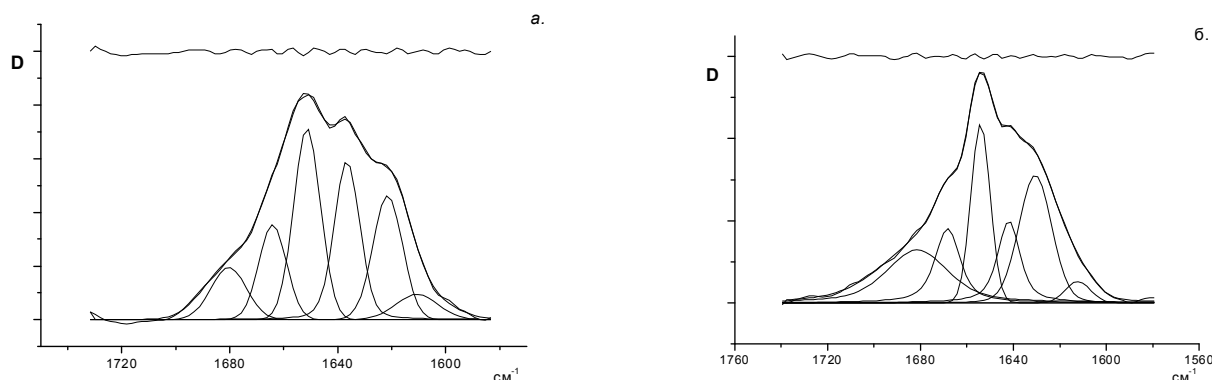


Рис. 2 Разложенные колебательные ИК полосы БСА. T=85 °C. а. LiCl-0.9%, б. LiClO<sub>4</sub>-0.9%.

Доля каждого типа вторичной структуры БСА до и после термической денатурации оценена по вкладу соответствующего контура в разложенном спектре (см. таблица).

Вторичная структура БСА	LiCl				LiClO <sub>4</sub>			
	T=25 °C		T=85 °C		T=25 °C		T=85 °C	
	v, см <sup>-1</sup>	%	v, см <sup>-1</sup>	%	v, см <sup>-1</sup>	%	v, см <sup>-1</sup>	%
β-структура антип.	1679.56	4.69	1680.43	9.95	1686.28	12.40	1681.41	22.10
Случайный клубок	1667.42	17.10	1664.12	14.20	1663.47	9.77	1668.38	12.70
α - спираль	1654.94	40.70	1651.37	27.80	1649.14	44.60	1654.19	22.20
β - структура	1638.80	37.00	1636.59	42.30	1638.21	26.52	1642.03	39.60
	1623.19		1621.52		1626.74		1630.64	

В результате термической денатурации БСА в случае LiClO<sub>4</sub> изменение количеств α-спиралей и антипараллельных β-структур более значительно, чем в случае LiCl.

## THERMODYNAMIC PARAMETERS OF CONFORMATIONAL STABILIZING EFFECT CAUSED BY INTERNAL HYDROGEN BOND IN $\beta$ -PHOSPHORYLATED NITROXIDES IN APROTIC APOLAR SOLVENTS

L.A. Shundrin<sup>1</sup>, V.I. Pastukhov<sup>1,4</sup>, A. Rockenbauer<sup>2</sup>, S.R.A. Marque<sup>3</sup>

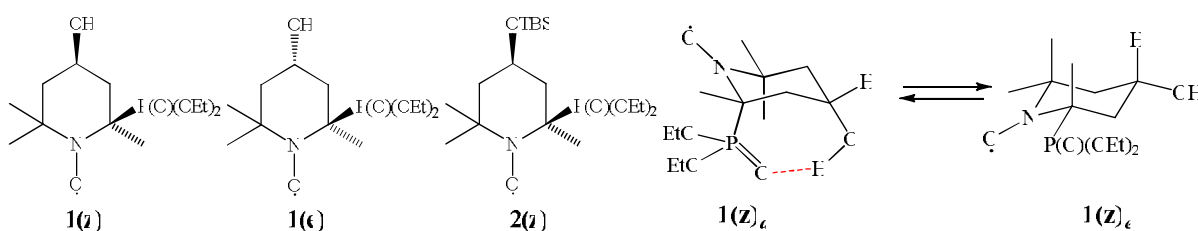
<sup>1</sup>N.N. Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia, shundrin@nioch.nsc.ru

<sup>2</sup>Institute of Materials and Environmental Chemistry, Research Centre for Natural Sciences, Hungarian Academy of Sciences, 1117 Budapest, Hungary

<sup>3</sup>Aix-Marseille Université, CNRS, ICR, UMR 7273, case 551, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France, sylvain.marque@univ-amu.fr

<sup>4</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia,

Previously it was shown, that among diastereoisomeric nitroxides (NR) **1(z)** and **1(e)**, NR **1(z)** has the largest sensitivity towards solvation due to conformational flexibility of the NR **1(z)** [1]. The structure of NR **1(z)** assumes the formation of internal hydrogen bond between hydroxyl and diethoxyphosphoryl groups. This bond stabilizes one of the canonical forms **1(z)<sub>a</sub>** or **1(z)<sub>e</sub>** depending on the solvent: nonpolar solvents reveal **1(z)<sub>a</sub>** form, whereas polar solvents result in **1(z)<sub>e</sub>** form.



We have found, that the equilibrium  $\mathbf{1(z)_a} \rightleftharpoons \mathbf{1(z)_e}$  in toluene and hexane results in drastic temperature dependence of the EPR spectra of NR **1(z)**. The NR **1(z)** is predominant in the form **1(z)<sub>a</sub>** at high temperatures of the range studied ( $193 < T < 293$  K) (the corresponding hyperfine coupling constants are  $a_N = 14.36$  G,  $a_P = 39.12$  G) and in the form **1(z)<sub>e</sub>** at low temperatures (the corresponding hyperfine coupling constants are  $a_N = 15.23$  G,  $a_P = 32.49$  G). Based on simulations of the EPR spectra temperature dependences of NR **1(z)**, the corresponding thermodynamic parameters of the equilibrium  $\mathbf{1(z)_a} \rightleftharpoons \mathbf{1(z)_e}$  were determined:  $\Delta H = -18$  kJ·mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S = -75$  J/K·mol. The corresponding correlation time of two-positional conformational transition is in the range of slow exchange ( $28.5 < \tau < 158$  ns) in the studied range of temperatures.

Temperature studies of EPR spectra of NRs **1(e)**, **2(z)** showed no dynamic effects caused by the NR's conformational flexibility.

The authors thank Russian Foundation for Basic Researchers (Grant 18-03-00596) and Hungarian National Research, Development and Innovation Office (NKFIH), Grant (K119442) for financial support.

1. G. Audran, L. Bosco, P. Bremond, T. Butscher, S.R.A. Marque // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2016, V. 14, P. 1288-1292.

## ACQUISITION AND INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF COPPER(I) THIOSTANNATES

Huseynov G.M., Imanov H.A.

Institute of Natural Resources of Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan  
qorxmazhuseynli@rambler.ru

Binary and complex chalcogenides of copper are among the most important functional materials of modern technology. Many of these class compositions are semiconductor, photo-, p-n and thermoelectric materials, solid superionic conductors etc are widely used or perspective for the application [1, 2]. Aqueous solutions (pH=6, N<sub>2</sub> condition) of CuCl, SnCl<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>-CS-NH<sub>2</sub> compounds were used to obtain Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>7</sub> compounds. The obtained sediments were thermally processed in vacuum ( $\sim 10^{-2}$  Pa) quartz bulbs at 673 K for 2 hours. According to X-ray results, it has been established that the Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> compound cube (lattice. par.:  $a = 0,5438$  nm), the Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> compound is orthorhombic (lattice. par.:  $a = 1,3487$  nm,  $b = 0,7656$  nm,  $c = 0,6388$  nm), and the Cu<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>7</sub> compound is crystallized in the monoclinic (lattice. par.:  $a = 1,2676$  nm;  $b = 0,7346$  nm,  $c = 1,2759$  nm,  $\beta = 109,60^\circ$ ). According to DTA results (pyrometer HTP-70, device Термоскан-2,



inert condition), the  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  compound at 1107 K and the  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  compound are melting congruently at 1128 K. The  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  combination is decompose over the  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7 \rightarrow \text{Cu}_2\text{SnS}_3 + 2\text{SnS}_2$  reaction above 946 K. Micromorphology of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  compounds was studied by HITACHI TM3000 brand microscope (fig. ).

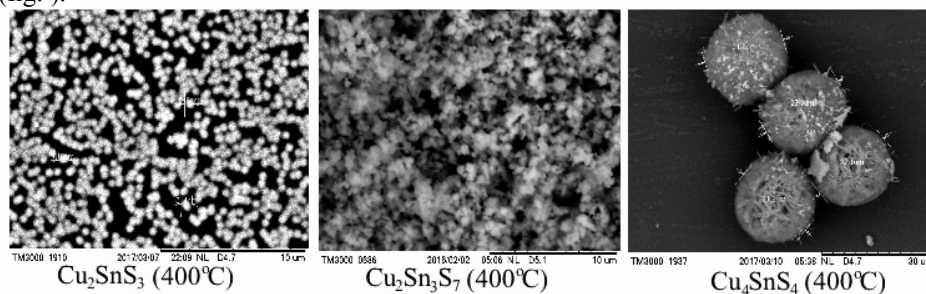


Figure. Microphotos of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  compounds

(-)Cu| $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ | $\text{Cu}_2\text{SnS}_3(\text{Cu}_4\text{SnS}_4, \text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7)$ (+) [2] density element has been assembled to conduct EMF measurements and EMF measurements has been performed with compensation method at a temperature range of 300-430 K. The corresponding linear equations were obtained by the least squares method, the partial thermodynamic functions of the copper compounds were calculated and integral thermodynamic functions were calculated for each of the  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  combinations.

Table. Integral thermodynamic functions of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  compounds

Compounds	$-\Delta_f G^0$	$-\Delta_f H^0$	$S^0$
	$kC / mol$		$C / mol \cdot K$
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	236,65±1,6	203,22±6,5	204,58±11,8
$\text{Cu}_4\text{SnS}_4$	279,75±2,1	246,97±10,1	321,65±9,2
$\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$	623,75±1,2	542,16±4,3	335,83±6,6

1. Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993, 342 с.
2. Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку, Элм, 2011, 306 с.

### **ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ПОЛИ-3,3-БИС(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНЫ – АКТИВНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ**

Ильясова А.Н., Лебедева Т.Н., Баско А.В., Юров М.Ю., Голованов Р.Ю., Почивалов К.В.  
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[anna.nik.ilyasova@mail.ru](mailto:anna.nik.ilyasova@mail.ru)

В данной работе приводятся результаты исследования поведения при различных температурах смеси поли-3,3-бис(азидометил)оксетана (ПБАМО) различной молекулярной массы с двумя пластификаторами: 2,4-динитро-2,4-диазапентаном (ДНАП) и тройной смесью (ТС), состоящей из 2,4-динитро-2,4-диазапентана, 3,5-динитро-3,5-диазагептана и 2,4-динитро-2,4-диазагексана.

Впервые получены оригинальным оптическим методом и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) полные диаграммы состояния этих систем, содержащие в отличие от всех имеющихся в литературе дополнительную пограничную кривую, отражающую температурную границу превращения исходной двухфазной системы частично кристаллический (ЧК) полимер – низкомолекулярный пластификатор в однофазную – раствор низкомолекулярного пластификатора в аморфных областях полимера.

Появление этой линии позволяет дать новую трактовку фазового и физического состояния систем в различных областях температурно – концентрационного поля диаграммы, а данные о ее положении – определить составы смесей, при которых исключается «выпотевание» пластификатора (фазовый распад системы) при требуемых температурах эксплуатации (в том числе в условиях Крайнего Севера) энергетических систем, то есть решить проблему рецептурострoения.

Показано, что методом ДСК из-за неразделимости процессов растворения низкомолекулярного компонента в полимере и термомеханической аморфизации последнего указанную линию невозможно построить в принципе.

**ОСОБЕННОСТИ НЕСТАЦИОНАРНОГО ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА ПРИ МИГРАЦИИ  
ПЛОСКИХ ПРОСЛОЕК ЖИДКОЙ ФАЗЫ В КРИСТАЛЛЕ В СЛУЧАЕ УЧЕТА ТЕПЛОТЫ  
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И НЕЛИНЕЙНОЙ МЕЖФАЗНОЙ КИНЕТИКИ**

Гармашов С.И.<sup>1</sup>, Карпенко А.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*  
[garmashov@sfedu.ru](mailto:garmashov@sfedu.ru)

Как известно [1-4], миграция жидких включений в неоднородно нагретом кристалле вызвана действием градиента температуры и происходит за счет процессов растворения и кристаллизации на межфазных границах и массопереноса в жидкой фазе. В свою очередь сами процессы кристаллизации и растворения протекают с выделением и поглощением скрытой теплоты фазового перехода (ТФП), что может оказывать влияние на величину градиента температуры.

Как показано в работе [2], скорость миграции включений (в виде плоских прослоек жидкой фазы) в кристалле, рассчитанная с учетом ТФП и межфазной кинетики, оказывается меньше, чем в случае, когда этими факторами пренебрегают. В стационарных тепловых условиях относительно высокая степень снижения скорости термомиграции за счет ТФП характерна для более толстых прослоек, когда межфазная кинетика слабо ограничивает массоперенос в жидкой фазе и режим термомиграции близок к диффузионному. Напротив, при достаточно малых толщинах прослоек их скорость снижается (вплоть до нулевой) из-за межфазных ограничений, и влияние ТФП в таких условиях ослабевает.

В настоящей работе проведен анализ степени влияния ТФП на скорость термомиграции в нестационарных условиях. Путем компьютерного моделирования показано, что при наличии колебаний температуры влияние ТФП на массоперенос в прослойке оказывается сильнее, чем в стационарных тепловых условиях, если механизм межфазных процессов описывается нелинейной зависимостью скорости от пересыщения. При этом относительное уменьшение скоростей прослоек за счет учета ТФП выше при толщинах прослоек, режим миграции которых соответствует не диффузионному (как в стационарных условиях), а кинетическому или смешанному, т.е. когда межфазная кинетика полностью или частично ограничивает массоперенос. Причина возникновения такого эффекта, по-видимому, связана с уменьшением амплитуды колебаний температуры в случае учета ТФП, которое при нелинейной межфазной кинетике, согласно [4], заметно сказывается на снижении средней (за период колебаний) скорости прослойки. Это следует из того факта, что при замене граничных условий для уравнения массопереноса на линейные (или соответствующие диффузионному режиму), эффект усиления влияния ТФП на скорость термомиграции исчезает. В докладе приводятся и обсуждаются результаты проведенного компьютерного моделирования, делаются оценки величины эффекта.

1. W.G. Pfann. *J. Metals*, 1955, 961-964.

2. W.A Tiller. *J. Appl. Phys.* 1963, **34**, 2757-2767.

3. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. *Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов*. М.:Металлургия, 1987.

4. В.Ю. Гершанов, С.И. Гармашов. *Нелинейные нестационарные эффекты в процессах массопереноса*. Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2014.

**МОДЕЛЬ ФОРМЫ СЕЧЕНИЯ ЖИДКОГО ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО ВКЛЮЧЕНИЯ,  
МИГРИРУЮЩЕГО В КРИСТАЛЛЕ В СТАЦИОНАРНЫХ ТЕПЛОВЫХ УСЛОВИЯХ,  
И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕЖФАЗНОЙ КИНЕТИКИ**

Гармашов С.И.<sup>1</sup>, Проценко В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*  
[garmashov@sfedu.ru](mailto:garmashov@sfedu.ru)

Один из способов исследования кинетики кристаллизации из растворов в расплавах основан на явлении миграции жидких включений в неоднородно нагретом кристалле [1-6]. Жидкое включение представляет собой раствор вещества кристалла в некотором растворителе. При неоднородном нагреве кристалла условия равновесия на межфазной границе оказываются нарушенными, что может приводить к растворению вещества кристалла на более нагретых участках границы и массопереносу его через жидкую фазу к менее нагретым участкам, где происходит процесс кристаллизации. В результате, жидкое включение может перемещаться по кристаллу в направлении градиента температуры. При этом форма включения, как правило, отклоняется от равновесной (симметричной) формы. Причина такого изменения формы связана, как было показано в [5, 6], с межфазной кинетикой, т.е. с конечными величинами пересыщений (недосыщений), которые требуются для протекания кристаллизации (растворения) с

заданной скоростью. Поэтому установившаяся во время миграции форма включения является источником информации о кинетике межфазных процессов. Вместе с тем, форма включения в кристалле, как известно, зависит также и от анизотропии межфазной поверхностной энергии. Так что модель, описывающая формы мигрирующих включений должна учитывать, помимо межфазной кинетики, межфазную энергию и ее анизотропию.

В докладе представлены методики, разработанные на основе модели формы сечения цилиндрического включения [5-7], и приведены формулы, с помощью которых могут быть рассчитаны пересыщения (недосыщения) на межфазных границах и степень анизотропии межфазной энергии, заданной в виде  $\gamma(\varphi) = \gamma_{\min} + (\gamma_{\max} - \gamma_{\min})|\sin\varphi|$ , где  $\gamma_{\max}$ ,  $\gamma_{\min}$  – максимальное и минимальное значения межфазной энергии,  $\varphi$  – угол наклона нормали к грани кристалла с удельной межфазной энергией  $\gamma$ .

1. W.G. Pfann. *J. Metals*, 1955, 961-964.
2. W.A Tiller. *J. Appl. Phys.* 1963, **34**, 2757-2762.
3. H.E. Cline, T.R. Anthony. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**, 5096–5104.
4. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. *Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов*. М.:Металлургия, 1987.
5. S.I. Garmashov, V.Yu. Gershanov. *J. Cryst. Growth*, 2009, **311**, 413–419.
6. В.Ю. Гершанов, С.И. Гармашов. *Журн. техн. физ.*, 2015, **85**, 61–65.
7. Garmashov S.I., Prikhodko Y.V.// Abstracts of Lecturers and Young Scientists of Fourth China-Russia Conference on Numerical Algebra with Applications (CRC-NAA'15), 26-29 June 2015, Rostov-on-Don, 2015, 99–103.

## **ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ-СУПЕРПРОТОНИКОВ**

Коморников В.А., Гребенев В.В., Тимаков И.С., Зайнуллин О.Б.  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва  
v.a.kom@mail.ru

Одним из направлений развития экологически безопасных энергетических технологий является разработка топливных элементов на водороде (водородная энергетика). Наиболее важным компонентом любого водородного топливного элемента является протонообменная мембрана, к свойствам которой предъявляются определенные технические требования: высокая ионная проводимость при температуре эксплуатации, низкая газопроницаемость, низкий коэффициент диэлектрических потерь. Необходимо отметить, что параметр проводимости для материала мембраны является ключевым и напрямую влияет на энергоэффективность топливного элемента.

Перспективными для указанных применений материалами являются соединения семейства с общей формулой  $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2} \cdot nH_2O$  ( $M=K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $XO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$ ). Одним из уникальных свойств кристаллов этого семейства, названного суперпротониками, является аномально высокая протонная проводимость при относительно невысокой температуре, проявляющаяся в следствие фазового перехода. Причем суперпротонная проводимость в них связана только со структурными особенностями данных соединений и не зависит от влажности, дефектов реальной структуры или влияния легирующих добавок.

Технологически важным является вопрос о получении и исследовании новых кристаллов, структурной обусловленности их уникальных свойств, возможности расширения температурного диапазона существования суперпротонной фазы.

С применением специальной методики препаративного синтеза получены композиционные материалы  $xCsH_2PO_4 - (1-x)AlPO_4$ ;  $xCs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4) - (1-x)AlPO_4$ ;  $xCs_6(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4 - (1-x)AlPO_4$  в широком интервале составов. Особенностью применяемого при синтезе подхода является образование протонпроводящей фазы и армирующей полиалюмофосфатной добавки *в одном объеме*. Применение данной методики на макроуровне позволяет получать упомянутые материалы в виде сравнительно тонких прозрачных пленок с заданной геометрией.

При этом на микроуровне применение такого подхода приводит к получению материалов с большей плотностью и большей площадью межфазной границы (в сравнении с протонпроводящими композиционными материалами на оксидных добавках типа  $xM_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2} - (1-x)SiO_2/TiO_2/SnO_2$ , ( $M=K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $XO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$ )). Эта особенность реализована за счет заполнения пространства между образующимися в первую очередь кристаллитами проводящей фазы в значительной степени аморфной фазой полиалюмофосфата (условно -  $AlPO_4$ ).

Сравнительный анализ температурной зависимости проводимости для исследуемых материалов выявил повышенные в сравнении с однофазным кристаллом-суперпротоником показатели, при этом за счет

собственной проводимости полиалюмофосфатной добавки происходит снижение энергии активации проводимости.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента МК-3403.2017.3. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62114X0005).*

### **ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА РАСТВОРА СОЛИ МЕТАЛЛА С ГАЗООБРАЗНЫМ АММИАКОМ И ФОРМИРОВАНИЕ ИХ МИКРОТУБУЛЯРНЫХ СТРУКТУР**

Гулина Л.Б.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*[l.gulina@spbu.ru](mailto:l.gulina@spbu.ru)*

На границе раздела раствор-газ, формируются уникальные неравновесные условия для синтеза новых неорганических материалов. В частности, возможность управления скоростью диффузии реагентов к месту их взаимодействия на границе раздела позволяет получать не только 1D [1] и 2D [2] кристаллы неорганических соединений, но и тонкие слои твердых веществ, способные к скручиванию с образованием микротрубок с морфологией роллов или других тубулярных структур. Возможность простого синтеза неорганических микротрубок ранее была продемонстрирована на примере синтеза сульфидов [3], оксидов [4] и фторидов неорганических соединений [5].

В настоящем сообщении на примере синтеза тубулярных неорганических микроструктур впервые систематически рассматриваются условия получения наноматериалов путем кристаллизации неорганических оксидов на поверхности водного раствора соли металла в результате взаимодействия с газообразным аммиаком. При изучении условий протекания данных процессов экспериментально варьировали широкий круг параметров синтеза, включая концентрацию и pH растворов реагентов, их состав, длительность обработки, температурный режим и атмосферу термообработок и пр. Исследование синтезированных материалов проводили методами оптической и электронной микроскопии, термического анализа, рентгеновской дифракции, рентгеноспектрального микроанализа, ИК-Фурье спектроскопии и др. Полученные результаты дали возможность определить для каждого индивидуального неорганического оксида из следующего ряда гидратированных оксидных (гидроксидных) соединений  $MnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Sn_3O_2(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $La(OH)_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Co(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$  условия синтеза, при которых на границе раздела происходит образование слоя с плотностью, которая изменяется в направлении перпендикулярно границе раздела. Причем, варьируя условия синтеза, например, состав растворов реагентов или температуру последующей обработки, возможно управлять морфологией синтезированного слоя, и, вследствие этого, – строением и геометрическими характеристиками микротубулярных структур, образующимися в процессе высушивания синтезированного градиентного слоя. На основе экспериментальных результатов впервые определены закономерности образования аморфного или кристаллического слоев в условиях межфазного синтеза на границе раздела водный раствор соли металла – газообразный аммиак и формирование микротубулярных структур на их основе. Исследование морфологии синтезированных материалов методом СЭМ проведено в ресурсном центре «Нанотехнологии» СПбГУ, исследование состава – в ресурсном центре СПбГУ «Физические методы исследования поверхности».

*Работа выполнена в соответствии с грантом РФФИ № 16-13-10223.*

1. L.B. Gulina, V.P. Tolstoy, I.A. Kasatkin, I.V. Murin, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 5412-5416.
2. L.B. Gulina, V.P. Tolstoy, E.V. Tolstobrov. *Mendeleev Commun.*, 2017, **27**, 634-636.
3. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina. *J. Nano- Electron. Phys.*, 2013, **5**, 01003.
4. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina. *Langmuir*, 2014, **30**, 8366–8372.
5. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, **84**, 1472–1475.

### **ЗАКОНОМЕРНОСТИ РОСТА ИЗ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОПРЯЖЕННЫХ ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

Постников В.А.<sup>1</sup>, Сорокина Н.И.<sup>1</sup>, Кулишов А.А.<sup>1</sup>, Лясникова М.С.<sup>1</sup>, Борщев О.В.<sup>2</sup>, Пономаренко С.А.<sup>2</sup>,  
Волошин А.Э.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова [postva@yandex.ru](mailto:postva@yandex.ru)  
ФНИИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия*

В настоящее время интенсивно развивается новое междисциплинарное направление – органическая электроника. Среди широкого спектра органических полупроводниковых веществ особое место

занимают сопряженные олигомеры по причине возможности более глубокой очистки от примесей и хорошо кристаллизующиеся в сравнении с полимерными материалами. Для достижения максимальных значений подвижности зарядов в активных слоях оптоэлектронных устройств необходимы монокристаллические плёнки с высоким структурным совершенством. Для решения данной задачи наиболее привлекательными представляются методы роста из растворов. Однако для линейных олигомеров с числом ароматических звеньев  $n \geq 4$  в структуре сопряженного ядра имеет место низкая растворимость при комнатных температурах, что является серьёзным препятствием в выращивании монокристаллических слоев требуемых масштабов. Данную проблему удается преодолеть путем добавления в структуру олигомера концевых групп заместителей (алкильных, триметилсилильных, перфторированных и пр.), что значительно улучшает растворимость и, как следствие, ростовые характеристики. В силу специфичности строения сопряженных линейных олигомеров, обуславливающей значительную анизотропию межмолекулярных взаимодействий, в процессе кристаллизации, как правило, наблюдается тенденция к формированию одно- и двумерных структур (иглы, пленки), что обусловлено характером упаковки молекул в кристалле. Эффект образования и роста тонкопленочных кристаллов на границе раздела фаз жидкий раствор – воздух является весьма привлекательным с точки зрения технологии изготовления планарных структур полевых и светоизлучающих транзисторов, поскольку при оптимизации условий среды и выборе соответствующих олигомеров можно создавать непосредственно на подложке протяженные монокристаллические слои толщиной в несколько мономолекулярных слоев. Настоящий доклад посвящен обсуждению закономерностей роста из растворов и структуры кристаллов линейных сопряженных олигомеров (тиофен-фенилены, олигофенилы и др.).

*Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-02-00931-а)*

#### **DEVELOPMENT OF COMPLEX PREPARATIONS BASED ON TEBUCONAZOLE FOR PROTECTION OF PLANTS BY CREATION OF INNOVATIVE DELIVERY SYSTEMS BY MECHANOCHEMICAL METHODS**

<sup>1</sup>Khalikov S.S., <sup>2</sup>Malyuga A.A., <sup>2</sup>Vlasenko N.G.

<sup>1</sup>*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (RAS), Moscow, Russia (119991, Moscow, Vavilov str., 28); e-mail: [salavatkhalikov@mail.ru](mailto:salavatkhalikov@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Siberian Research Institute of Agriculture and Chemicalization of Agriculture SFSCA RAS, Krasnoobsk, Russia (630501, Novosibirsk Region, Novosibirsk District, Krasnoobsk River, PO Box 356; e-mail: [vlas\\_nata@ngs.ru](mailto:vlas_nata@ngs.ru)*

he report will present the results of studies on the creation of effective delivery systems of tebuconazole(TBC) through the development of original formulations of protectants for the treatment of cereals and potato tubers. As an original of delivery system of TBC to plant objects, the Laminariawas used. In this case, a solid dispersion (SD) of TBC with the Laminariawas obtained based on co-mechanochemical treatment on a roller mill. The composition of this SD was TBC:Laminaria = 1: 10 (conditionally designated "TL"). By the method of rolls it was shown that TL effectively reduced the infection of wheat seeds with pathogens of ordinary root rot in comparison with the control and the standard-RaxilSC. Infection of barley seeds *B. sorokiniana* in the control reached 33%. In this culture, TL was effective against helminthosporium infection (biological efficiency (BE) = 93.6%, RaxilSC= 75.8%). In the field, plants with a more healthy root system developed from the seeds treated with TL. Protected by a complex of TL plants in both phases of development intensified the biomass of the aboveground part of plants. Unlike the standard (Raxil SC), TL did not have a retardant effect on the cultures studied. The TL complex ensured better survival of wheat plants (by 9.7%) and barley (by 17.8%) in comparison with the control. From the seeds treated with the TL complex, taller plants were formed (wheat by 11.3%, barley by 15%). The collection of wheat and barley grain in experimental variants (2.73 and 2.81 t / ha) exceeded the control (2.45 and 2.51 t / ha). The yield of wheat increased by 11.4% or 0.28 t / ha, barley - by 11.9% or 0.3 t / ha. Similar increments in the variant with protected seed by RaxilSC were lower - in 1,7 (wheat) and 3,9 times (barley). Among the various techniques to protect potatoes from common diseases, the most economical and environmentally safe is the protecting of tubers. Based on TBC, suspension formulations of protectants for use on potato have been developed. The analysis of quality indicators of the obtained suspension preparations allowed selecting the most promising preparations for their biological treatment. Biological field trials of these preparations showed high efficacy against dry rot in storage and potato rhizoctonia during the growing season, as well as increasing the productivity of the crop. Effective protectanswere found that reduced the weight percentage of tubers of dry rot in comparison with the control variant, and were more effective than the standart (Colfugo Super, SC). The new preparations significantly reduced the development of the disease in the period of emergence in 5,8-7,3 times or the plants were completely healthy, and in the budding-flowering phase it was 2.7-5.5 times. The complex effect of the protectants developed by us on the development of the disease, the development and growth of potato plants determined the crop yield. The preparations provided a reliable yield

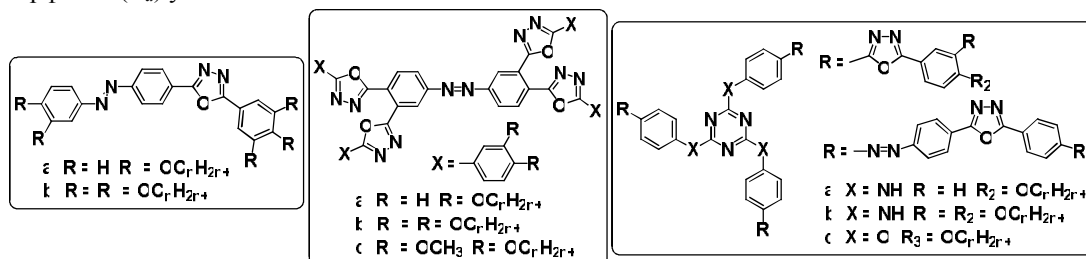
increase of 1.7-2.3 t / ha, and also reduced the weight percentage of unsuitable tubers in 2.9-4.4, and significantly increased the yield of healthy tubers by 1.4 times.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 15-29-05792)

### МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И СИНТЕЗ ЗВЕЗДОБРАЗНЫХ ДИСКОТИЧЕСКИХ МЕЗОГЕНОВ С ФРАГМЕНТАМИ ОКСАДИАЗОЛА

Бумбина Н.Б., Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.  
НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия  
[n\\_bumbina@mail.ru](mailto:n_bumbina@mail.ru)

Современные наноматериалы представляют собой сложные многофункциональные системы. Перспективными компонентами таких систем могут служить звездообразные дискотические мезогены (ЗДМ) на основе гетероциклов [1]. Среди них особый интерес вызывают жидкокристаллические соединения с 1,3,4-оксадиазольными фрагментами, которые проявляют различные типы мезоморфизма и имеют высокие квантовые выходы фотолюминесценции, высокую подвижность зарядов вдоль колонн, обладают высокой термостабильностью [2]. Задача поиска подобных мезогенов с определенным типом мезофаз требует большого объема синтетических работ. Поэтому актуальным остается поиск ЗДМ с оксадиазольными фрагментами с помощью *априорного* предсказания колончатого (Col) и нематического мезоморфизма ( $N_d$ ) у них.



Ранее на примере нескольких серий ЗДМ на основе гетероциклов был установлен ряд закономерностей, который позволяет еще до синтеза выявлять соединения подобного строения с возможностью формирования ими Col и  $N_d$ -мезофаз с достоверностью  $\geq 70\%$  [1–4]. В продолжение этих работ были изучены три новые серии I–III ( $n = 1–12$ ), для которых определялось влияние природы центрального фрагмента, числа и длины периферийных заместителей на проявление мезоморфизма, характерного для ДМ. По данным расчета и анализа молекулярных параметров спрогнозирован тип мезоморфизма, который могут проявлять представители серий I–III. Осуществлен синтез отдельных соединений.

Работа поддержана грантом № 16.1037.2017/4.6 Минобрнауки РФ.

1. О.Б. Акопова, Н.В. Жарникова, Н.В. Бумбина, А.И. Смирнова, Н.В. Усольцева. Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения / под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. 516 с.
2. Н.В. Усольцева, О.Б. Акопова, Н.В. Жарникова, А.И. Смирнова, Н.В. Бумбина, М.И. Ковалева. База данных: «Звездообразные дискотические соединения». Свид. о гос. рег. базы данных № 2017620388.
3. N.V. Usol'tseva, O.B. Akopova, A.I. Smirnova, M.I. Kovaleva, N.V. Bumbina, N.V. Zharnikova. *Phase Transitions*, 2017, 90(8), 800–807.
4. О.Б. Акопова, Д.А. Акопов. Программа для ЭВМ «СМР ChemCard», № Гос. Рег. 2012610165, 10.01.2012.

### ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ СОЗДАНИИ ЭФФЕКТИВНОГО ПРЕПАРАТА ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ФАСЦИОЛЕЗА

<sup>1</sup>Халиков С.С., <sup>2</sup>Мусаев М.Б., <sup>3</sup>Халиков М.С., <sup>2</sup>Архипов И.А.

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, e-mail: [salavatkhalikov@mail.ru](mailto:salavatkhalikov@mail.ru)

<sup>2</sup>Всероссийский НИИ фундаментальной и прикладной паразитологии животных и растений имени К.И. Скрябина РАН, 117218, г. Москва, ул.Б. Черемушкинская, д. 28. e-mail: [vigis-patent@yandex.ru](mailto:vigis-patent@yandex.ru)

<sup>3</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, 143050, Московская обл., Одинцовский р-н, р.п. Большие Вяземы, ул. Институт, владение 5, Россия.

В последние годы в фармацевтической химии для разработки инновационных препаратов для медицины и ветеринарии наиболее востребованы системы доставки лекарственных молекул (Drug Delivery) с

использованием различных носителей. В нашей работе в качестве средства доставки антигельминтного препарата – триклабендазола (ТКБ) – использовали арабиногалактан (АГ) из лиственницы сибирской *Larix sibirica*. Известно, что фасциолёз относится к числу наиболее распространённых и опасных паразитарных заболеваний животных и человека. Он широко распространён не только в нашей стране, но и по всему миру. Заболевание протекает, главным образом, хронически, нередко с тяжёлым клиническим течением и в результате наносится значительный экономический ущерб животноводству. По многолетним наблюдениям убойный выход говядины у пораженных фасциолёзом животных в среднем на 3,28% ниже, чем у здоровых, при убое 1000 голов больного крупного рогатого скота теряется в среднем 495 кг мяса. Для дегельминтизации животных при фасциолёзе эффективным средством является триклабендазол (ТКБ), который эффективен как против молодых и взрослых фасциол. Процесс получения оригинального препарата на основе ТКБ проводили при совместной механообработке компонентов (ТКБ и АГ) в измельчителях-активаторах ударно-стирающего типа с регулируемой энергонапряженностью. Полученный при этом межмолекулярный комплекс, названный нами условно «Триклафасцид» (ТАФ), был исследован комплексом физико-химических методов, в том числе, на растворимость в воде. По этому показателю препарат ТАФ имел значительное увеличение растворимости (более чем в 26 раз), что сказалось на биодоступности ТКБ и его активности против фасциол. Испытание препарата ТАФ (готовят перед применением суспензию ввиду хорошей смачиваемости и солубилизации порошка) проводили в Южном Федеральном округе на 67 овцах тушинской породы спонтанно инвазированных фасциолами. При этом ТАФ проявил 90%-ю эффективность против фасциол в дозе в 10 раз меньше по сравнению с нормой ТКБ. Для титрации терапевтической дозы комплекса ТАФ по данным копроовоскопических исследований методом Фюллеборна были отобраны 40 спонтанно инвазированных фасциолами овец тушинской породы. Препараты вводили индивидуально перорально, однократно в форме водной суспензии. Установлено, что комплекс ТАФ в дозе 20 мг/кг по препарату проявил 100%-ю эффективность против половозрелых фасциол, т.е. уменьшена в 5 раз терапевтическая доза ТКБ. Кроме того, ТАФ по параметру острой токсичности при энтеральном пути введения белым мышам согласно ГОСТ 12.1.007-76 относится к IV классу безопасных веществ. По клиническим признакам после дачи препарата побочных действий нами не отмечено: температура тела, пульс, дыхание и жвачка были в пределах нормы, животные были активны в движениях, принимали корм и воду. Таким образом, нами разработан оригинальный препарат для лечения фасциолёза животных на основе механохимической технологии модификации триклабендазола с помощью природного средства доставки – арабиногалактана из лиственницы сибирской *Larix sibirica*.

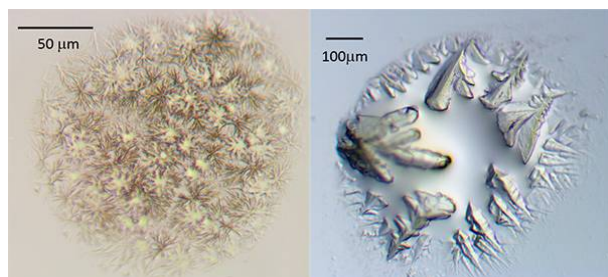
### **НАБЛЮДЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПИКОЛИТРОВЫХ ОБЪЕМАХ**

Федосеева Е.Н.<sup>1</sup>, Федосеев В.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup> *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, РАН,  
Нижний Новгород, Россия  
[el.nik.fedoseeva@gmail.com](mailto:el.nik.fedoseeva@gmail.com)*

Термодинамические оценки и эксперименты [1,2] утверждают, что размерный эффект позволяет существенно повысить растворимость малорастворимых соединений и устойчивость их сильно пересыщенных растворов. Можно предположить, что достигаемый при пико- и фемтолитровом объёме реактора, характерном для спрей-технологий, рост концентрации реагентов меняет степени превращения и кинетику химических процессов. В докладе описаны микроскопические наблюдения химических реакций в объеме капли. При проведении экспериментов раствор одного из реагентов распылением наносился на подложку, второй поглощался каплями раствора из паровой фазы. В каплях концентрация



регулирується процесами конденсації або випаровування летючого реагента і розчинника, швидкістю накоплення продуктів реакції. Залежність швидкості конденсації і випаровування від удельної поверхні (радіуса) краплі, оказує вплив на концентрацію реагентів в розчині, тим самим по-різному змінює ступінь превращения і швидкість хімічної реакції в краплях різного розміру. С метою дослідження розмірного ефекта



проводились реакции с водными растворами органических веществ. При визуальных наблюдениях критериями протекания процесса были изменения цвета, расслаивание раствора, скорость испарения капель, образование и морфология кристаллов. Последний критерий наиболее эффективен. Например, образование кристаллов при взаимодействии двух летучих реагентов однозначно указывал на протекание реакций в каплях: из  $\text{H}_2\text{O}_2$  в парах  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  образовывались малорастворимые в воде кристаллы пероксида ацетона, раствор  $\text{CH}_2\text{O}$  в парах  $\text{NH}_3$  даёт уротропин. Цвет и форма кристаллов уротропина подтвердила образование клатратного соединения в реакции с йодом. После взаимодействия щелочного раствора резорцина с парами  $\text{CH}_2\text{O}$  ансамбль капель кристаллизуется за короткое время (до 10 мин), без  $\text{CH}_2\text{O}$  в тех же условиях капли раствора не высыхали несколько суток, а морфология кристаллов имела существенные отличия (см. рисунок). Для систем резорцин –  $\text{CH}_2\text{O}$  наибольшая скорость реакции наблюдалась в каплях малого объема. Описанные в докладе результаты и теоретические выкладки позволяют утверждать, что при синтезе в каплях спрея можно достигать более высоких скоростей превращения и выхода продукта.

*Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ и Правительством Нижегородской области в рамках научных проектов № 18-43-520037 и № 18-08-01356.*

1. V.B. Fedoseev, E.N. Fedoseeva. JETP Lett. 2013, 97(7), 408–412.
2. E.K. Titaeva, V.B. Fedoseev. Crystallogr. Rep. 2014, 59(3), 437–441.

### **ОБ ИСЧЕЗНОВЕНИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ-ЖИДКОСТЬ ПРИ УМЕНЬШЕНИИ РАЗМЕРА НАНОСИСТЕМЫ**

Магомедов М.Н.

*ФГБУН институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,  
Махачкала, Россия, 367030, пр-т Шамиля 39-а, E-mail: mahmag4@mail.ru*

Ранее нами в [1] была разработана статистическая трехфазная модель простого вещества, в которой часть атомов ( $N - N_d$ ) локализована в ячейках виртуальной решетки, а другая часть атомов ( $N_d$ ) делокализована, т.е. они могут перемещаться по всему объему системы  $V$ . «Виртуальная решетка» состоит из  $N_v$  вакантных и  $N$  занятых ячеек. Исходя из парного потенциала межатомного взаимодействия Ми-Леннарда-Джонса:  $\phi(r) = D[a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a]/(b - a)$ , получено аналитическое выражение для удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца  $f_H(T, v)$ , где  $D$  и  $r_0$  – глубина и координата минимума потенциала,  $T$  – температура,  $v = V/N$  – удельный объем,  $N$  – число атомов в системе.

Для расчетов был выбран аргон, имеющий в твердой фазе ГЦК-структуру:  $m(\text{Ar}) = 39.95$  a.m.u.,  $r_0 = 0.37555$  nm,  $D/k_B = 173.6$  K,  $a = 6$ ,  $b = 17$  [1]. Здесь  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Расчеты для макро-системы показали, что при средних температурах уравнение состояния:  $P = -(\partial f_H / \partial v)_T$ , имеет две S-петли на изотермах, соответствующие фазовым переходам (ФП) кристалл-жидкость (К-Ж) и жидкость-газ (Ж-Г). При высоких температурах S-петля ФПЖ-Г стягивается в критическую точку. При низких температурах две S-петли ФП К-Ж и Ж-Г сливаются в одну большую S-петлю, соответствующую ФП кристалл-газ. Таким образом показано, что данная модель описывает три фазы вещества.

Используя формализм RP(vac)-модели из [2], данная трехфазная модель простого вещества была обобщена на случай нано-системы и получено аналитическое выражение для зависимости  $f_H(T, v; N, f)$ . Расчеты уравнения состояния для аргона показали, что при уменьшении числа атомов в системе S-петля ФПК-Ж на изотерме уменьшается, и при определенном числе атомов ( $N_0$ ) S-петля ФПК-Ж исчезает. Показано, что величина  $N_0$  увеличивается при отклонении формы наносистемы от наиболее энергетически оптимальной формы (для RP(vac)-модели это куб). С ростом температуры на изотерме величина  $N_0$  увеличивается. В кластере из  $N < N_0$  атомов ФПК-Ж уже нет. Ранее как в экспериментах, так и при компьютерном моделировании отмечалось, что с уменьшением размера наносистемы наблюдается как сближение размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, так и уменьшение удельной теплоты и удельного скачка объема при плавлении. Исходя из этих фактов, и изучая экстраполяцию данных размерных зависимостей на малые размеры, в [3] было указано на возможное исчезновение ФПК-Ж при уменьшении числа атомов в наносистеме. В данной работе показано, что это исчезновение S-петли ФПК-Ж обусловлено ростом доли делокализованных атомов при уменьшении размера наносистемы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041\_a и Программы Президиума РАН (программа № I.13).*

1. М.Н. Магомедов. Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Естественные науки, 2013, 2, 28 – 42.
2. М.Н. Магомедов. Кристаллография, 2017, 62, 3, 487 – 504.
3. М.Н. Магомедов. Журнал Технической Физики, 2014, 84, 5, 46 – 51.

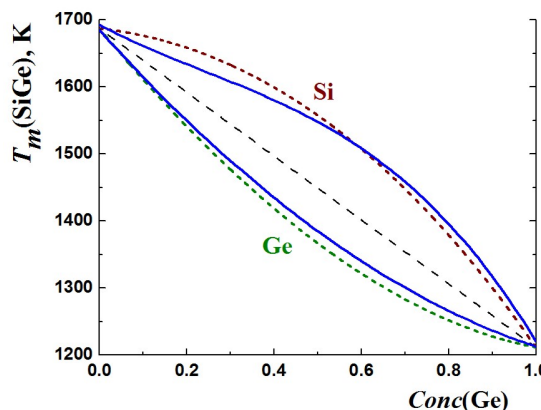
## О ВЫЧИСЛЕНИИ ТЕМПЕРАТУР СОЛИДУС И ЛИКВИДУС ДЛЯ БИНАРНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Магомедов М.Н.

ФГБУН институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,  
Махачкала, Россия, 367030, пр-т Шамиля 39-а, E-mail: [mahmag4@mail.ru](mailto:mahmag4@mail.ru)

Предложена методика получения параметров межатомного потенциала парного взаимодействия для бинарного твердого раствора, которая учитывает отклонение параметра решетки сплава от правила Вегарда [1]. На основе данной методики предложен метод расчета температуры Дебая ( $\Theta$ ) и параметра Грюнаизена ( $\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln V)_T$ ) для бинарного твердого раствора. Здесь  $V$  – объем,  $T$  – температура. На примере твердого раствора SiGe показано, что функции  $\Theta$  и  $\gamma$  изменяются при изменении концентрации германия нелинейно.

На основании данного метода и критерия плавления Линдемманна предложена методика расчета температур солидуса и ликвидуса для неупорядоченного сплава замещения. Предлагаемый метод был протестирован путем расчета фазовой диаграммы твердого раствора SiGe и показал хорошее согласие с экспериментальными данными из [2]. На рисунке показана фазовая диаграмма сплава SiGe. Верхние выпуклые кривые – концентрационные зависимости для температуры ликвидус, нижние вогнутые линии – концентрационные зависимости для температуры солидус. Сплошные кривые – экспериментальные зависимости из [2], точечные линии – расчетные зависимости. Пунктирная прямая – зависимость, рассчитанная как среднее арифметическое по концентрации от температур плавления чистых решеток Si и Ge:  $T_m(C)/[K] = 1211.45 C + 1687.15(1 - C)$ , где  $C$  – концентрация Ge.



Указано, что данную методику можно также использовать для изучения эволюции фазовой диаграммы неупорядоченного сплава замещения при уменьшении размера наносистемы. В рамках RP-модели, представленной в [3], показано, что при уменьшении размера нанокристалла твердого раствора замещения будут уменьшаться как температура солидуса, так и температура ликвидуса. При этом разница между температурами ликвидуса и солидуса уменьшится тем больше, чем заметнее форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041\_a и Программы Президиума РАН (программа № I.13).

1. М.Н. Магомедов. *Физика Твердого Тела*, 2018, **60**, 5, С. 969 – 976.
2. R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1984, **5**, 2, 180 – 183.
3. М.Н. Магомедов. *Кристаллография*, 2017, **62**, 3, 487 – 504.

## POLYMORPHISM AND CONFORMATIONAL EQUILIBRIUM OF MEFENAMIC ACID IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE. IR AND RAMAN SPECTROSCOPY

Oparin R.D.<sup>1</sup>, Vaksler Ye.A.<sup>2</sup>, Idrissi. A.<sup>2</sup>, Kiselev M.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

<sup>2</sup>Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (UMR CNRS A8516), Université Lille 1 Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

[r.d.oparin@yandex.ru](mailto:r.d.oparin@yandex.ru)

The study of conformational transitions of mefenamic acid molecules in supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) under isochoric conditions in the temperature range of 80–220°C and pressure range of 172–460 bar that are corresponding to the 1.10 value of critical density of CO<sub>2</sub> has been fulfilled on the base of IR spectroscopy data. The polymorphic transformations of crystalline mefenamic acid induced by temperature change under atmospheric pressure have been investigated by the micro-IR and micro-Raman spectroscopy techniques.

i. In the case of equilibrium of solution of mefenamic acid and its crystalline phase:

The temperature increase in the range of 80–160°C results in increase of concentration of mefenamic acid in fluid phase of scCO<sub>2</sub>. However no conformational transitions of mefenamic acid molecules are observed up to 170°C. With further heating up to 180°C the concentration of mefenamic acid in phase of scCO<sub>2</sub> continues increasing. At the same time the conformational transitions of acid molecules begin appearing. At the

temperature of 190°C along with rising of concentration of mefenamic acid in phase of scCO<sub>2</sub> the rate of conformational transitions appreciably increases. Upon staying of the binary system at T=190°C the full transition of the first conformational state into the second one is observed. Moreover the concentration of mefenamic acid in phase of scCO<sub>2</sub> reaches such value when acid molecules are able to create the hydrogen bonds between each other. It was also found that the initial sample of mefenamic acid with mass of 220mg was totally dissolved in CO<sub>2</sub> phase at 190°C. Taking into account density of CO<sub>2</sub> phase and effective volume of optical cell the concentration of mefenamic acid in CO<sub>2</sub> phase has been calculated. Its value was found to be  $\sim 7 \times 10^{-2}$  of molar fractions

ii. In the case of constant concentration of mefenamic acid in phase of scCO<sub>2</sub> (crystalline phase of mefenamic acid is absent):

In the temperature range up to 180°C the conformational transitions of mefenamic acid molecules in scCO<sub>2</sub> phase have not been observed. The first conformational transitions begin appearing only at the temperature of 190°C however the rate of these transitions is noticeably lower than in the case of system containing the excess of crystalline mefenamic acid. With further heating up to 200° and 210°C the rate of conformational transitions slightly increases, nevertheless the full transition of the first conformational state into the second one is not observed. As a result the thermodynamic equilibrium between two most stable conformational states is being reached.

iii. The study of crystalline phase of mefenamic acid on the base of data of micro-IR and micro-Raman spectroscopies allowed coming to conclusion that at the temperature of 180°C the initial form of mefenamic acid being the first polymorph is being spontaneously transformed into the second polymorphic modification, which remains stable for long time (not less than 7 days). It was also found that micronized form being obtained on cold surface upon condensation of sublimated mefenamic acid at the temperatures of 180°C and above is the second polymorph.

*This work was supported by Russian Foundation for Basic Researches (grants N. 17-03-00459 and 16-53-150007) and by French Government (Metchnikov program 2018, file N. 915125G)*

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ СИЛОВОГО ПОЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИСКОТИЧЕСКОГО МЕЗОГЕНА НА ОСНОВЕ ТРИФЕНИЛЕНА**

**Соцкий В.В.<sup>1</sup>, Киселев М.Г.<sup>2</sup>, Усольцева Н.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Ивановский государственный университет НИИ наноматериалов, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
nv\_usoltseva@mail.ru*

Несмотря на ряд успехов в применении метода молекулярной динамики к моделированию каламитных мезогенов, для дискотических мезогенов на настоящий момент имеется ряд нерешенных проблем. Например, текущее поколение силовых полей недостаточно точно, чтобы обеспечить надежный прогноз температур фазовых переходов для большого числа различных жидких кристаллов [1]. Это связано с тем, что силовые поля молекулярной динамики создавались в основном для биологических объектов. При этом большинство работ по параметризации существующих силовых полей было посвящено моделированию каламитных мезогенов, а для дискотических мезогенов существуют только единичные работы, причем полноатомный метод применялся лишь однократно. Ввиду малой проработанности вопроса, актуальным является развитие теории моделирования дискотических мезогенов и поиск параметров для силового поля.

Целью работы являлось усовершенствование методов прогноза надмолекулярной организации жидкокристаллических материалов, проявляющих колончатую гексагональную мезофазу.

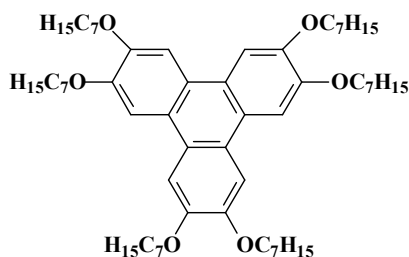


Рис. 1. Структурная формула моделируемого соединения

Для этого было проведено исследование влияния параметризации потенциалов межмолекулярного взаимодействия на результаты молекулярно-динамических экспериментов по воспроизведению

фазового состояния и температур фазовых переходов на примере 2,3,6,7,10,11-гексагептилокситрифенилена (рис.1).

*Работа поддержана программой Министерства образования и науки Российской Федерации № 16.1037.2017/4.6*

1. N. J. Boyd, M. R. Wilson. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 24851–24865.

### **CHEMICAL COMPOSITION FEATURES OF SELF-SCROLLED HYDROSILICATE CRYSTALS: MODELING AND TEM STUDY**

Krasilin A.A.<sup>1,2,3</sup>, Kryachko E.V.<sup>1</sup>, Khrapova E.K.<sup>1</sup>, Nomine A.<sup>4</sup>, Ghanbaja J.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*Department of Nanophotonics and Metamaterials, ITMO University, St. Petersburg, Russia*

<sup>3</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia*

<sup>4</sup>*Institut Jean Lamour, Université de Lorraine – CNRS, Nancy, France*

*ikrasilin@gmail.com*

Some of layered hydrosilicates like chrysotile  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , pecoraite  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ , halloysite  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , and others possess scrolling potential due to size difference between metal-oxide and silica sublayers. According to developed energy model [1,2], preferable curvature of the nanoscroll is determined, in particular, by ionic radii of metal cation, and surface energy difference on the opposite sides of the bilayer. In the most cases, hydrosilicate nanoscrolls are multiwalled, i.e. consist of a number of bilayers of different curvature. The talk will be devoted to special features of chemical composition of single nanoscroll in case several metal cations are present in the system.

First, possibility of redistribution of  $Mg^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  cations along the length of conical hydrosilicate nanotube will be discussed [3]. Strain energy decrease, which was revealed by energy modeling, can be the reason of a long-term stabilization of  $(Mg_{0.5}, Ni_{0.5})_3Si_2O_5(OH)_4$  nanoscrolls with conical morphology.

Second part will focus on searching of  $Mg^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  redistribution along spiral length of cylindrical nanoscroll by energy modeling and TEM/EDX study [4]. Possible formation mechanisms of hydrosilicate nanoscroll with cation gradient in its crystal structure will be considered. In conclusion, interesting cases of Fe- and Co-doped hydrosilicate nanoscrolls will be discussed in the light of  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  and  $Co^{2+}/Co^{3+}$  transitions. Indeed, these transitions yield drastic change of ionic radii, thus could, in theory, provoke morphological transition of hydrosilicate nanoscroll, for example, its unscrolling.

*The research was supported by the Russian Science Foundation (grant #16-13-10252). The Authors would like to thank prof. V.V. Gusarov for valuable discussions.*

1. A.A. Krasilin, V.N. Nevedomsky, V.V. Gusarov. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**(22), 12495-12502.

2. A.A. Krasilin, V.V. Gusarov. *Tech. Phys. Lett.*, 2016, **42**(1), 55-58.

3. A.A. Krasilin, V.V. Gusarov. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.*, 2017, **8**(5), 620-627.

4. A.A. Krasilin et al. *Mater. Lett.*, 2016, **171**, 68-71.

### **ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ В ПРИСУТСТВИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Алексеева О.М.<sup>1</sup>, Кременцова А.В.<sup>1</sup>, Кривандин А.В.<sup>1</sup>, Ким Ю.А.<sup>2</sup>, Голощапов А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия,*

*e-mail: [olgavek@yandex.ru](mailto:olgavek@yandex.ru)*

<sup>2</sup>*Институт биофизики клетки РАН, Московская обл. Пущино, Россия*

В качестве экспериментальной модели жидкокристаллической структуры использовали 2 вида мультислойных липосом, сформированных из синтетических и природных фосфолипидов: Синтетический фосфолипид – димиристоилфосфатидилхолин (ДМФХ) нейтральный. Его молекулы обладают небольшой гидрофильной фосфатной головкой и двумя одинаковыми жирнокислотными остатками. В результате чего молекула ДМФХ имеет цилиндрическую форму и в полярной среде (в водных растворах в нашем случае) образует слабоизогнутые бислоиные структуры, замыкающиеся в большие липосомы. Способ приготовления, основанный на гидратировании тонких высушенных пленок фосфолипида, позволяет сформировать многослойные липосомы, состоящие из бислоиных липосом, убывающих по размеру и, соответственно, вложенных друг в друга. В бислоях мультислойных липосом молекулы фосфолипида организованы в микродомены, и при температуре выше фазового перехода все мембраны в мультислоях находятся в состоянии жидкого кристалла. Это состояние жидкого кристалла характерно для активного состояния биологических мембран, в которые встроены или ассоциированы ферменты, рецепторы, ионные каналы. Простейшая модель с ДМФХ позволила определить воздействие на перестройку липидных микродоменов гидрофильных биологически активных веществ

(БАВ) – адаптогенов: мелафена и фенозана, и нейропротекторов ИХФАНов. В зависимости от структуры молекулы БАВ происходило встраивание в бислои (гидрофобные ИХФАНЫ), с образованием собственной фазы, или поверхностное воздействие на все бислои мультиламеллярной липосомы (гидрофильные мелафен и калиевая соль фенозана). Другой организационный уровень экспериментальных моделей фосфолипидных бислоев был обеспечен формированием таким же способом гидратирования фосфолипидных тонких пленок, состоящих из смеси природных фосфолипидов – яичного лецитина. Яичный лецитин преимущественно содержит фосфодитилхолин, фосфатидилэтанолламин, и в малых количествах фосфатидилинозитол и сфингохолин. В состав таких фосфолипидов входят полярные группы: холин, этаноламин, инозит, и жирнокислотные остатки разной величины и степени насыщенности. Эти фосфолипиды содержатся во всех мембранах клеток животного происхождения, составляя основу структурного обеспечения целостности мембран, а также и функционального обеспечения деятельности мембранных компонентов. Толщина мембраны, определяющаяся длиной жирнокислотных цепей и величиной фосфолипидных головок в молекулах фосфолипидов, позволяет контролировать работу встроенных в мембрану белков. Для исследования действия БАВ на фосфолипидные мембраны, состоящие из природных липидов, нами был использован один из методов рентгенодифракционного анализа – малоугловое рентгеновское рассеяние. Нормированная интенсивность рентгеновского рассеяния для контрольных образцов липосом и с несколькими концентрациями мелафена имеет близкие значения, что указывает на отсутствие влияния мелафена на толщину липидных мембран и параметры их укладки (период и степень упорядоченности в мультислое). В итоге на 2-х организационных уровнях кристаллических липидных структур показано влияние БАВ.

### **АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ**

Бацанов С.А., Гуцаковский А.К.

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СОРАН, Новосибирск, Россия*

[batsanov.stepan@mail.ru](mailto:batsanov.stepan@mail.ru)

Полупроводниковые нанокристаллы сульфидов металлов являются перспективным материалом для применения в устройствах оптоэлектроники и фотовольтаики. На основе данных высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ) нанокристаллов CdS, ZnS, CdZnS, CuS и PbS выполнен анализ атомной структуры и общих закономерностей формирования морфологии нанокристаллов сульфидов металлов при синтезе с использованием технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Геометрия атомных плоскостей, визуализируемых на ВРЭМ изображениях, и значения межплоскостных расстояний, определенные из анализа картин микродифракции, с достаточной точностью подтверждают пространственные группы и кристаллические структуры характерные для каждого конкретного из исследуемых нанокристаллов. Обнаружено, что средний размер нанокристаллов в пленках после этапа сульфидирования лежит в достаточно узком диапазоне от 2-4 нанометра, и практически не зависит от типа материала сульфида металла и толщины исходных пленок ЛБ. Плотность распределения нанокристаллов PbS, CdS и CuS возрастает с увеличением количества нанесённых монослоёв лишь до толщины в 6 монослоёв исходной плёнки ЛБ и остаётся неизменной при дальнейшем увеличении толщины. Плотность нанокристаллов до отжига для разных материалов сульфидов металлов варьируется в диапазоне  $1\text{-}7\cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Установлено, что этап отжиг пленок с нанокристаллами CdS, CdZnS, CuS и PbS, который проводился для удаления органической матрицы, приводит к увеличению размеров нанокристаллов в 1.5 – 3 раза и уменьшению величины их плотности на поверхности углеродной подложки в 1 – 3 раза. Столь существенный разброс по морфологическим параметрам продуктов синтеза для разных материалов предположительно обусловлен действием продуктов термолитической распада бегеновой кислоты как стабилизатора роста для конкретных сульфидов металлов. В случае существенного укрупнения нанокристаллов при удалении дисперсной среды расплава, уменьшение их плотности на поверхности подложки после удаления органической матрицы происходит преимущественно вследствие коагуляции исходных нанокристаллов. Процесс формирования нанокристаллов предположительно выглядит следующим образом. На этапе сульфидирования пленки бегената металла образуется сульфид этого металла и в полярных слоях матрицы бегеновой кислоты формируются нанокристаллы, плотность которых зависит от типа материала. При термолитической дисперсионной среды расплава-органосоля происходят следующие процессы: распределение свободного материала сульфида металла по имеющимся нанокристаллам и образование из него новых нанокристаллов; Оствальдовское созревание; с момента расплавления органической матрицы происходит быстрая либо медленная коагуляция. На примере исследуемых систем подтвержден факт того, что агрегативная устойчивость уменьшается с повышением температуры и концентрации дисперсной фазы.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-22-00143).*

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ДИФфуЗИОННЫХ ГРАДИЕНТАХ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ ПЭ – ПЭ

Никулова У.В., Чалых А.Е.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
[ulianan@rambler.ru](mailto:ulianan@rambler.ru)

Методом оптической интерферометрии было исследована структура и оптические свойства переходных зон, самопроизвольно возникающих в сопряжении фаз расплавов ПЭ и ПС. Показано, что олигомеры ПЭ и ПС растворимы в широком диапазоне температур. С ростом молекулярной массы ПЭ область совместимости резко сокращается и ограничивается небольшими зонами растворимости в области насыщенного раствора по ПЭ. Построены диаграммы фазового состояния олигомеров. Показано, что система ПЭ-ПС относится к системам с ВКТС. Подробно рассмотрен процесс кристаллизации ПЭ при охлаждении системы (рис.). Она начинается при достижении температуры 110°C, при этом фронт кристаллизации распространяется вдоль направления диффузии (обозначено стрелкой), который приводит к изменению концентрационного профиля за счет вытеснения растущими кристаллами макромолекул ПС из его растворов в ПЭ. Завершается процесс кристаллизации образованием макроскопической фазовой границы, по обе стороны которой формируются – справа дисперсия кристаллических частиц ПЭ в матрице ПС и – слева дисперсия частиц ПС в матрице ПЭ.

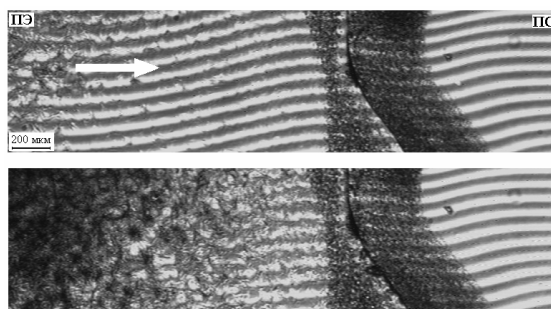


Рис. Структура диффузионных зон в системе ПЭ – ПС при кристаллизации ПЭ в режиме охлаждения при 110°C.  $M_{wPE}=1100$  и  $M_{wPS}=1200$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №17-03-00197) и в рамках Госзадания (регистрационный номер АААА-А18-118030690046-0).

## СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ АНТИМИКРОБНОЙ ОТДЕЛКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Дымникова Н.С., Морыганов А.П.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[nsd@isc-ras.ru](mailto:nsd@isc-ras.ru)

Исследования, проводимые в ИХР РАН, направлены на разработку промышленно реализуемых (ресурсосберегающих и экологически безопасных) технологий синтеза серебросодержащих препаратов и их применения для специальной отделки текстильных материалов. Разрабатываемый ассортимент такой продукции должен способствовать созданию эффективных защитных средств повседневного (чулочно-носочные изделия, перчатки, белье), косметического, гигиенического и медицинского назначения (перевязочные средства, салфетки и т.д.). В процессе исследований было установлено, что синтезируемые наночастицы серебра ( $НЧ_{Ag}$ ), с различной эффективностью воздействуют на тест- культуры, и проявляют более высокую активность по отношению к грамположительными культурам в сравнении с грамотрицательными. Это указывает на целесообразность применения композиционных препаратов для достижения требуемого бактерицидного или бактериостатического действия. На наш взгляд, новым эффективным приемом расширения свойств формируемых ультрадисперсных частиц серебра является включение в их стабилизирующую оболочку полимеров, обладающих антимикробной активностью и способных регулировать субстантивность  $НЧ_{Ag}$  по отношению к целлюлозе. В качестве таких полимеров могут выступать катионные полиэлектролиты. Эффективность их взаимодействия с целлюлозой определяется величиной их положительного заряда и возрастает с увеличением числа положительно заряженных групп в полимерной цепи. Одновременно было выявлено и повышение антимикробной активности  $НЧ_{Ag}$ . Наличие в их оболочке положительно заряженных групп способствует адсорбции наночастиц на отрицательно заряженной поверхности клетки, усиливает их взаимодействие с клеточной мембраной, приводит к её дестабилизации, нарушению транспортных и барьерных функций. В результате проведенных исследований были подобраны электролиты и разработана простая в техническом

исполнении технология синтеза стабильных наночастиц серебра. На основании спектрофотометрических, микробиологических исследований доказано, что меняя субстантивность препарата к целлюлозному материалу можно регулировать скорость выхода во внешнюю среду частиц серебра обеспечивая тем самым заданный уровень антигрибковой или антимикробной активности изделий в процессе их эксплуатации. Применение разработанных препаратов позволит обеспечить высокую биоактивность модифицированным полимерам из натуральных и синтетических волокон с пролонгированным антигрибковым и/или антимикробным действием (сохранность эффекта к многократному проведению бытовых обработок) либо с кратковременным действием (одноразовые изделия) при минимальном содержании в них наночастиц серебра (не более 0,01 % масс), повысить экономичность и экологическую безопасность как технологий, так и готовых изделий.

### **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗЫ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА**

Румянцев Р. Н., Ильин А. А., Денисова К. О., Ужевская У. С., Горянская В.А.  
*Ивановский государственный химико-технологический университет*  
[rnr86@ya.ru](mailto:rnr86@ya.ru)

Феррит кобальта находит широкое применение в качестве магнитных материалов, биосенсоров, ферромагнитных жидкостей и катализаторов. Известно, что материалы, применяемые в разных отраслях, должны обладать различными свойствами. Большой вклад в свойства конечного продукта вносит способ его получения. Основными и наиболее распространенными методами получения феррита кобальта являются твердофазный синтез, совместное осаждение и золь-гель синтез. Перечисленные методы обладают рядом недостатков, так например, при твердофазном синтезе требуются высокие температуры и длительное время прокаливания, что не позволяет получить продукт в высокодисперсном состоянии. Методы, основанные на получении ферритов из растворов солей, являются весьма трудоемкими, многостадийными, требуют строгого контроля параметров ведения процесса, кроме того в ходе их реализации образуется большое количество сточных вод, которые необходимо утилизировать. Одним из перспективных способов получения данного класса соединений является механохимический синтез (МХС). Для более эффективного использования дорогой механической энергии широкое распространение получил метод «мягкого» МХС [1]. Данный способ основан на реакции твердых кислот и оснований, гидратированных соединений, солей и других веществ, которые протекают при относительно слабых механических воздействиях [2, 3]. Преимущества этого метода заключаются в более высоких скоростях протекания реакций, по сравнению с безводными смесями, что обеспечивает экономию энергии и позволяет получать продукты, менее загрязненные материалом мелющих тел [1-3]. В докладе будет представлен комплекс исследований, направленный на изучение процесса синтеза и свойств феррита кобальта. Выявлены закономерности формирования фазы феррита кобальта, при использовании в качестве исходного сырья оксалатов железа и кобальта, в условиях твердофазного взаимодействия с применением и без применения предварительной механохимической активации исходных компонентов. Установлены оптимальные параметры получения феррита кобальта и выявлено влияние способа получения на удельную поверхность, пористость, дисперсность и субструктурные параметры  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , а также приведены данные по каталитическим свойствам полученных ферритов в реакции разложения оксида азота (I).

*Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ, проект №СП-3477.2016.1 и частичной поддержке Минобрнауки РФ, проект 3.1371.2017/4.6. При выполнении исследования использовались ресурсы ЦКП ФГБОУ ВО «ИГХТУ».*

1. Аввакумов Е.Г., Косова Н.В., Чайкина М.В. // Сборник докладов Международного научного семинара: «Механохимия и механическая активация». С.-Пб. 1995. С.82- 83.
2. Болдырев В.В., Аввакумов Е.В. Болдырева Е.В. и др. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Изд. Новосибирск, СО РАН. 2009. 343 с.
3. Аввакумов Е.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. №3. С.287-292.

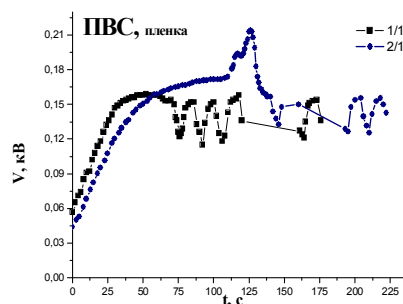
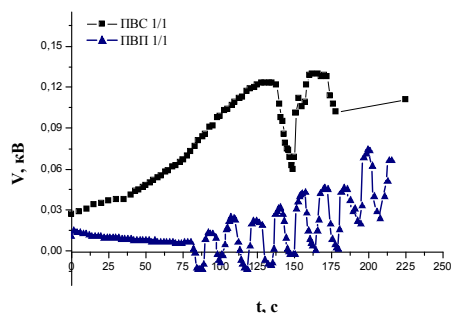
### **ЯВЛЕНИЕ ГЕНЕРИРОВАНИЯ ЗАРЯДОВ В ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВЫХ ПРЕКУРСОРАХ SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS В ХОДЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ**

Остроушко А.А., Пуша У.С., Русских О.В., Сердюкова У.В.  
*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*  
[alexander.ostrousko@urfu.ru](mailto:alexander.ostrousko@urfu.ru)

В процессе пиролитического горения полимерно-солевых композиций происходит синтез сложноксидных материалов [1] различного состава с наноразмерными частицами. Такой метод может быть рассмотрен как вариант реализации Solution Combustion Synthesis (SCS). В состав композиций

входят, как правило, нитраты соответствующих металлов и полимерный компонент из числа водорастворимых неионогенных полимеров, таких как поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП). Одной из важных особенностей полимерно-солевых композиций является возникновение в них в процессе нагрева и пиролиза зарядов [2, 3] того или иного знака, что зависит от состава композиций и выделяющихся газообразных веществ, в числе молекул которых имеются заряженные частицы. В результате этого прекурсоры приобретают значительную разность потенциалов относительно земли, а твердые частицы синтезируемых сложных оксидов взаимно отталкиваются друг от друга. Наличие зарядов высокой плотности приводит к получению материала с малой насыпной массой и последующей повышенной способностью к спеканию порошков.

Изучена температурная зависимость интенсивности накопления зарядов в прекурсорах в ходе получения сложного оксида со структурой перовскита  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$  с размером частиц 20-50 нм из композиций с ПВС и ПВП при разных стехиометрических соотношениях полимера и нитратов, обозначенных на графиках (см. рис.). Использован специальный измеритель электростатического поля и инфракрасный пирометр. В прекурсорах на основе ПВС плотность зарядов более высокая. Обнаружен пульсирующий (осциллирующий) режим накопления зарядов на наличие пиковых значений заряда.



1. A.A. Ostroushko, O.V. Russkikh. *Nanosystems: Phys., Chem., Mathem.* 2017, **8**, 476-502.
2. А.А. Остроушко, М.Ю. Сенников. *Ж. неорган. химии*, 2005, **50**, 1013-1017.
3. А.А. Остроушко, М.Ю. Сенников. *Ж. неорган. химии*, 2008, **53**, 1262-1266.

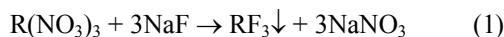
## THE MELT OF SODIUM NITRATE AS A MEDIUM FOR THE SYNTHESIS OF FLUORIDES

Fedorov P.P.<sup>1</sup>, Mayakova M.N.<sup>1</sup>, Alexandrov A.A.<sup>1</sup>, Voronov V.V.<sup>1</sup>, Kuznetsov S.V.<sup>1</sup>, Baranchikov A.E.<sup>2</sup>,  
Ivanov V.K.<sup>2</sup>, Chernova E.B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia  
ppfedorov@yandex.ru

The earliest reports about fluoride preparations in sodium and potassium nitrate melts, perhaps, were made by Batsanova et al. [1,2]. Preparation of  $\text{NaRF}_4$  complexes,  $\text{RF}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Y}$ ) rare earth binary fluorides,  $\text{CaF}_2$  and  $\text{SrF}_2$  alkali earth fluorides as well as mixtures of these compounds from their nitrates dissolved in molten  $\text{NaNO}_3$  has been studied in order to select the best fitting solvent for fluoride synthesis by spontaneous crystallization from flux [3]. We have used sodium fluoride ( $\text{NaF}$ ) as the fluorinating agent in the studied systems; the corresponding chemical transformations can be described by the following equations:



Results of our experiments unequivocally indicate that  $\text{NaNO}_3$  melt is a very promising medium for the preparation of inorganic fluoride materials within broad temperature range (300-500 °C). The latter synthetic temperature can be further lowered by using nitrate mixture, e.g.,  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ . Syntheses in  $\text{NaNO}_3$  melts allowed preparation of micron-sized powders containing faceted microcrystals with the lowered surface areas and decreased adsorption capabilities. Obtained luminescent materials did not require additional thermal treatment. Synthesized specimens contained equilibrium phases, and were not contaminated by oxygen and/or carbon. Suggested synthetic protocols are inexpensive, environmentally friendly and can be used as an alternative to the ionic liquid synthesis methods



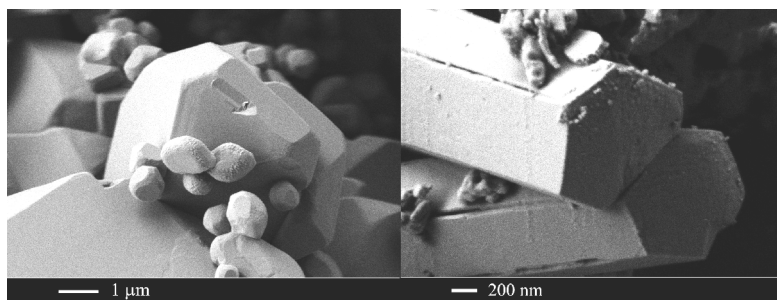


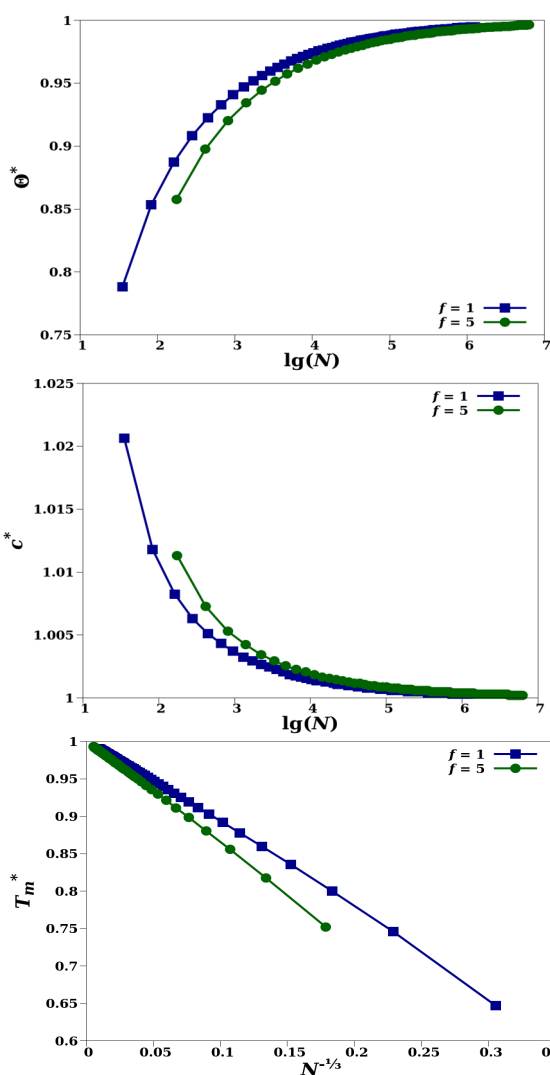
Fig.1. Scanning electron microscopy images of SrF<sub>2</sub> (left) and NaYF<sub>4</sub> (right) specimens, prepared from NaNO<sub>3</sub> melt

1. L.R. Batsanova. *Russ. Chem. Rev.* **1971**, *40*, 465-484,
2. L.R. Batsanova, A.K. Kupriyanova, V.I. Doroshenko, *Inorg. Mater.* **1971**, *7*, 1876-1877
3. P.P. Fedorov, M.N. Mayakova, A.A. Alexandrov, V.V. Voronov, S.V. Kuznetsov, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov. *Inorganics, Special Issue "Inorganic Fluorides"*, 2018, **6**(38), doi:10.3390/inorganics6020038

### РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Ахмедов Э.Н.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, Махачкала, Россия  
[aen-code@yandex.ru](mailto:aen-code@yandex.ru)



На основании RP-модели, формализм которой представлен в [1], рассчитано уравнение состояния ( $P$ ) нанокристалла молибдена, и изучено его изменение при вариации как числа атомов ( $N$ ), так и формы поверхности ( $f$ ) нанокристалла. Межатомное взаимодействие описывалось парным потенциалом Ми-Леннард-Джонса:  $\phi(r) = D[a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a]/(b - a)$ , параметры которого были определены путем подгонки под уравнение состояния, модуль упругости и коэффициент теплового расширения макрокристалла молибдена ( $k_B$  – постоянная Больцмана):  $r_0 = 2.72 \cdot 10^{-10}$  м;  $a = 1.87$ ;  $b = 6.82$ ;  $D/k_B = 48950$  К.

Температура плавления рассчитывалась по формуле, полученной в [2], на основании критерия Линдемманна:  $T_m^* = T_m(N)/T_m(\infty) = [\Theta(N)/\Theta(\infty)]^2 [c(N)/c(\infty)]^2 = [\Theta(N) \cdot c(N)]^2$ , где  $\Theta$  – температура Дебая,  $c$  – расстояние между центрами ближайших атомов в нанокристалле. В отличие от работ других авторов значения  $\Theta(N)^*$  и  $c(N)^*$  определялись для изобарического ( $P = 0$ ) уменьшения размера, т.е. с учетом поверхностного давления в нанокристалле.

На рис. 1 и 2 приведены изобарические зависимости  $\Theta^*$  и  $c^*$  от  $\lg(N)$ , полученные для  $P = 0$  при температуре плавления. Кривые с кубиками соответствуют нанокристаллам кубической формы ( $f = 1$ ), а кривые с кружками – со стержневидной формой ( $f = 5$ ).

Из рис. 2 видно, что поверхностное давление растягивает нанокристалл, что облегчает его плавление.

Это приводит к тому, что изобарическая зависимость  $T_m^*$  от  $N^{-1/3}$ , которая представлена на рис. 3, будет

отклоняться от прямой линии, смещаясь в сторону меньших значений. Кривые заканчиваются при размерах соответствующих критическим зародышам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00041\_a) и Программы Президиума РАН (программа № 1.13).

1. М.Н. Магомедов. *Кристаллография*, 2017, **62**, 3, 487-504.
2. М.Н.Магомедов. *Физика Металлов и Металловедение*, 2008, **105**, 2, 127-136.

## ВОСТРЕБОВАННОСТЬ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ: ЧИСЛО СКАЧИВАНИЙ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ИНДЕКСУ ХИРША

Федоров П.П.<sup>1</sup>, Попов А.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Cardinal Intellectual Property, Inc., Aston, PA 19014, USA

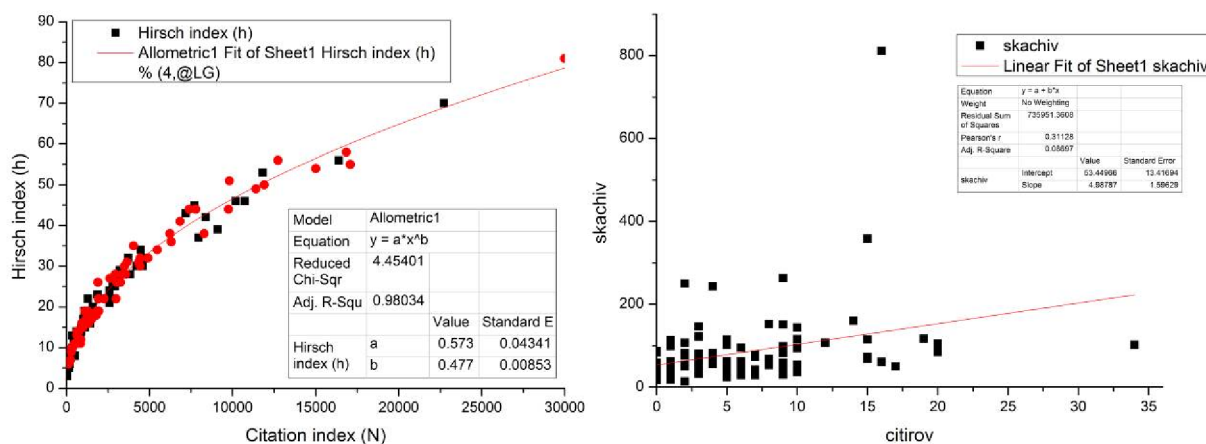
[ppfedorov@yandex.ru](mailto:ppfedorov@yandex.ru)

Настоящая работа продолжает анализ проблем цитирования научных статей, начатый в [1,2]. На рис.1 представлена зависимость индекса Хирша  $h$  от общего числа цитирований какого-либо автора (индекс цитирования  $N$ ) для 75 ученых (как российских, так и зарубежных), работающих (или работавших) в области химии, физики, науки о материалах, причем учтены подвижки, произошедшие за три года. Видно, что фигуративные точки двигаются вдоль одной и той же аппроксимирующей кривой, удовлетворительно соответствующей зависимости  $h = 0.5N^{0.5}$ , выведенной в [1], причем разброс не превышает 2-3 единиц.

Издательство Шпрингер, публикующее переводы на английский язык большинства российских журналов, обнародовало информацию не только о числе цитирований каждой конкретной статьи, но и о числе скачиваний этой статьи читателями. Надо полагать, именно последнее число отражает действительный интерес научного сообщества к опубликованной информации (поскольку за нее уплачено!). Проведенный анализ показывает, что число цитирований статьи практически не связано с числом скачиваний текста.

На рис. 2 представлена зависимость «цитируемость-скачиваемость» для статей П.П. Федорова по данным на январь 2017 г., опубликованных в 2005-2015 гг. в журналах «Журн. неорган. химии», «Неорган. матер.», «Кристаллография», «Докл. РАН», «ФТТ», «Электрохимия», доступных в базе данных ResearcherID.com, идентификатор В-9438-2012 [2]. Эта зависимость типична: для разных авторов корреляция между цитированием и скачиванием составляет только 9-30 %.

Таким образом, то, что статью не цитируют, вовсе не означает, что она не внесла вклад в науку. По-видимому, статей-невидимок вообще не бывает. Российские журналы совсем не так плохи, как о них говорят и думают на основе низких импакт-факторов (хотя, конечно, проблем более чем достаточно): за ними следят, их внимательно читают, содержащуюся там информацию хранят и анализируют.



1. П.П. Федоров, А.И. Попов. *Вестник РАН*, 2014, **84**(3), 28-38.
2. П.П.Федоров. А.И.Попов. *Химия и жизнь*, 2017, **6**, 31-33.

## ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦЕПОДОБНОГО ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ

Балицкий В.С.<sup>1</sup>, Балицкий Д.В.<sup>2</sup>, Балицкая Л.В.<sup>1</sup>, Сеткова Т.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка Россия [balvlad@iem.ac.ru](mailto:balvlad@iem.ac.ru)

<sup>2</sup>Деневр, Франция

В представленной работе приводятся результаты экспериментальных исследований, направленных на решение проблемы получения кварцеподобного диоксида германия (ниже –  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>), используемого в смеси с  $\alpha$ -кварцем в качестве шихты при выращивании кристаллов высокогерманиевого кварца (ВГК) [1]. Такие кристаллы представляют собой ограниченные твердые растворы с общей формулой Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, где x достигает значений 0,15–0,3. Однако выращивание их возможно только при температурах выше 540 °С и давлениях 120–150 МПа. Это обусловлено тем, что хорошо растворимый в чистой воде и водных растворах электролитов метастабильный  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> при температуре выше 180 °С в присутствии тех же растворов полностью переходит в стабильную труднорастворимую рутилоподобную фазу  $\beta$ -GeO<sub>2</sub>, и, таким образом, ограничивает возможности роста кристаллов кварца с высоким содержанием германия. При температурах 540–600 °С и указанных выше давлениях концентрация германия в растворах становится достаточной для роста кристаллов ВГК с содержанием диоксида германия 10–15 мас. %, хотя максимальные содержания его – 30–35 мас. %, достигаются лишь при температурах 700–750 °С и давлениях не менее 160–180 МПа. Очевидно, что такие высокие ТР-параметры совершенно не приемлемы для освоения технологии выращивания кристаллов ВГК в промышленных автоклавах объемом сотни и тысячи литров. В связи с этим, мы попытались выяснить экспериментально, возможно ли в принципе предотвратить переход хорошо растворимого метастабильного  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> в стабильную трудно растворимую рутилоподобную фазу  $\beta$ -GeO<sub>2</sub> или, по крайней мере, повысить температуру этого перехода до 280–350 °С при давлениях до 30–150 МПа соответственно. Это могло бы сохранить в растворах высокую концентрацию германия и тем самым создать условия для роста монокристаллов ВГК в автоклавах, используемых при выращивании монокристаллов обычного кварца. В методическом отношении поставленные выше задачи решали путем эпитаксиального выращивания метастабильного  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> на кварцевых подложках с последующим изучением выращенных кристаллов методами рентгенометрии и ДТА. Результаты исследований показали, что молекулярная адгезия (сцепление), возникающая между кварцевой подложкой и эпитаксиально выросшим на ней слоем  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>, не в состоянии предотвратить переход его в стабильную рутилоподобную фазу. Но вместе с этим, позволили установить, что вхождение в структуру  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> 5–8 мас. % кремнезема способно повысить температуру существования метастабильного оксида германия до 280–300 °С. При таких температурах уже появляется реальная возможность выращивания высокогерманиевого кварца в промышленных автоклавах.

Работа поддержана РФФИ (грант № 17-05-00976).

1. В.С. Балицкий и др. ДАН, 2017, 477, № 5, 578-581.

## КОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕР-ЖК ПЛЕНКИ С АКСИАЛ-БИПОЛЯРНОЙ КОНФИГУРАЦИЕЙ КАПЕЛЬ НЕМАТИКА

Крахаев М.Н.<sup>1,2</sup>, Рудяк В.Ю.<sup>3</sup>, Прищепа О.О.<sup>1,2</sup>, Сугормин В.С.<sup>1</sup>, Фейзер К.А.<sup>2</sup>, Зырянов В.Я.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия [kmn@iph.krasn.ru](mailto:kmn@iph.krasn.ru)

<sup>2</sup>Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup>Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

Капсулированный полимером нематический жидкий кристалл (КПНЖК) представляет собой полимерную пленку с диспергированными каплями нематика. Такой композитный материал является

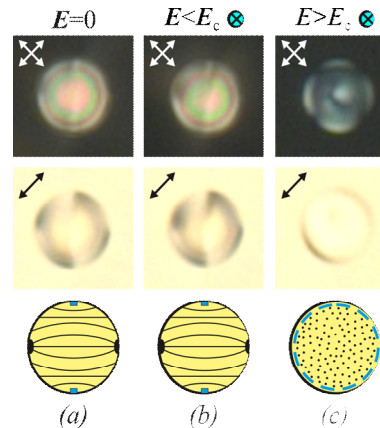


Рисунок 1. Аксиал-биполярная капля до (а) и под действием электрического поля  $E$  72 мВ/мкм (b) и 80 мВ/мкм (c). Фотографии сделаны в геометрии скрещенных поляризаторов (верхний ряд), с выключенным анализатором (средний ряд), соответствующие конфигурации директора в центральном сечении капли (нижний ряд).

чувствительным к внешним воздействиям, что позволяет, например, переключать его электрическим полем из светорассеивающего в прозрачное состояние [1]. Особенности взаимодействия молекул жидкого кристалла (ЖК) с полимерной матрицей (граничные условия) определяют конфигурацию, формирующуюся в каплях, что, в свою очередь, влияет на оптические и электрооптические свойства всей композитной пленки. Хорошо изучены КПНЖК пленки с тангенциальными и гомеотропными условиями сцепления нематика и полимера. В данной работе представлены результаты исследования капель нематика в КПНЖК пленках с коническими граничными условиями [2]. В таких композитных пленках формируется аксиал-биполярная ориентационная структура [3] (рис. 1а), сочетающая в себе черты аксиальной и биполярной конфигураций. Такая структура имеет ряд характерных особенностей в отклике на действие электрического поля. В частности, величина порогового поля  $E_c$ , необходимая для начала переориентации структуры, в несколько раз меньше пороговых полей для капель с тангенциальными (гомеотропными) граничными условиями, а сам процесс переориентации происходит достаточно резко (рис. 1б, с) [4]. После выключения поля ориентация структуры капли сохраняется в течение нескольких часов.

1. J.W. Doane, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, 269-271.
2. M.N. Krakhalev, et al. *Liq. Cryst.*, 2017, **44**, 355-363.
3. М.Н. Крахалев и др. *Письма в ЖЭТФ*, 2017, **106**, 358-364.
4. V.Yu. Rudyak, et al. *Phys. Rev. E*, 2017, **96**, 052701.

### **ПРОЦЕССЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМОСБОРКИ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ИОНОГЕННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ**

Липатова И.М.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук  
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1  
E-mail: aay@isc-ras.ru*

Интерес к ионогенным природным полисахаридам в качестве объектов исследования в последние годы продолжает расти из-за постоянного расширения областей их применения. В водных растворах такие полисахариды проявляют полиэлектролитные свойства, что позволяет им в присутствии противоположно заряженных амфифильных соединений входить в супрамолекулярные ансамбли, образующиеся в режиме электростатической самосборки. Самоорганизующиеся супрамолекулярные системы на основе биосовместимых полимеров становятся объектом все возрастающего числа исследований, что связано с повышением внимания к экологическим проблемам, развитием нанотехнологий, в частности в биомедицинском приложении, а также активацией исследований по созданию управляемых систем доставки лекарств к органам-мишеням.

В докладе представлены данные по исследованию процессов супрамолекулярной самосборки в низкоконцентрированных смешанных растворах на основе биологически активных ионогенных полисахаридов и водорастворимых металлофталоцианинов. Одной из наиболее значимых областей применения металлофталоцианинов является их использование в качестве фотосенсибилизаторов для диагностики и фотодинамической терапии (ФДТ) онкозаболеваний. В данной области изучаемый процесс может быть интересен для создания систем транспорта и пролонгации действия фотосенсибилизаторов. Экспериментально установленный факт тушения флуоресценции ионогенных фотоактивных фталоцианинов в присутствии противоположно заряженных полиэлектролитов может представлять интерес для разработки систем с контролируемой фототоксичностью фотосенсибилизатора. В качестве катионного полисахарида использован хитозан в смесях с анионными сульфо- и карбоксизамещенными фталоцианинами. На примере серии сульфозамещенных фталоцианинов с различной склонностью к самоассоциации оценен вклад в комплексообразование электростатических и стэкинг-взаимодействий. В качестве анионных полисахаридов исследовали альгинат натрия и гиалуроновую кислоту в смесях с положительно заряженным фталоцианиновым сенсибилизатором Холосенсом.

Для этих систем установлено, что процесс образования комплекса включает стадии электростатической самосборки, внутри-супрамолекулярной перестройки, метастабильного состояния и фазового разделения.

Для ряда исследованных систем определены гидродинамические радиусы и дзета-потенциалы комплексов в метастабильном состоянии при варьировании составов смешанных растворов. Определены рН-диапазоны существования комплексов и условия их диссоциации при введении низкомолекулярного электролита и дезагрегирующих аддитивов. Продемонстрированы примеры практического использования межфазного комплексообразования на поверхности субмикронных полисахаридных частиц.

## ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ДИЗАЙН РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА: СОРБЦИОННЫЙ И СОКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЙ СПОСОБЫ ВВЕДЕНИЯ МЕДИЦИНСКОГО РАДИОНУКЛИДА

Северин А.В., Орлова М.А., Николаев А.Л., Иванов И.А., Шаламова Е.С., Долгова В.К., Золотова Н.С.,  
Кушнир Е.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва,  
severin@radio.chem.msu.ru

Проблема адекватной диагностики и терапии онкологических заболеваний, особенно таких социально значимых, как детская лейкемия, является одной из наиболее острых в медицине. Эффективное лечение подобных заболеваний требует появления новых медицинских технологий и усовершенствования известных, в частности, методов радионуклидной диагностики и терапии, которые тесно связаны с использованием радиофармпрепаратов (РФП). Традиционный дизайн РФП предполагает достаточно сложный комплекс органических биомолекул для связывания изотопа и доставки его в место поражения. В качестве альтернативы предлагается структура РФП, в которых РФП на основе короткоживущего радионуклидов Zn и Cu, связанных с ингибитором NO-синтазы нанесены на наногидроксиапатит (ГАП). Последний выступает в роли биоактивного нанотранспортера, поскольку является биосовместимым и биоактивным материалом, кроме того давно и активно используется в медицине. Биологические функции ГАП определяются размером его частиц, морфологией, текстурой и кристалличностью. На его характеристики влияет наличие и природа внедренного в ГАП иона металла, в том числе и радионуклидов, выступающих в роли РФП.

Введение целевых ионов металлов в ГАП возможно двумя путями – сорбционным и кристаллизационным.

В данной работе рассматривается введение ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  в ГАП при его синтезе, и влияние этих ионов на структуру, размер и морфологию образующихся частиц, а также на цитотоксичность препарата. Кроме того мы исследовали особенности сорбции (и десорбции) ионов этих металлов на различные морфологические формы ГАП. Были синтезированы препараты ГАП, допированные ионами цинка и меди с различным соотношением Zn/Ca и Cu/Ca. Показано, что введение цинка и меди в синтез ГАП не приводит к заметному искажению его структуры и образованию собственной фазы, однако изменяет размер кристаллов и их морфологию, а также уменьшает степень кристалличности частиц (особенно в случае введения меди) в зависимости от доли введенного иона. В то же время высокотемпературная обработка приводит к образованию смешанных Me-Ca фосфатов. Обнаружено, что ионы цинка равномерно распределены по поверхности (и, вероятно, по объему) нанокристаллов. Все полученные образцы проявляют крайне низкую цитотоксичность в МТТ-тесте. При сорбционном введении ионов металлов отмечена быстрая кинетика установления стационарного режима сорбции. Изотермы сорбции возможно описать моделями, аналогичными моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. Показана достаточно высокая сорбционная емкость ГАП по отношению как цинка, так и меди. При этом десорбция с сорбента в обоих случаях затруднена. Продемонстрировано влияние морфологической формы используемого ГАП на сорбцию ионов цинка и меди из водных растворов при комнатной температуре. Таким образом, полученные образцы ГАП-Me могут выступать в роли нецитотоксичных носителей для РФП.

### РОЛЬ МИКРОТЕЧЕНИЙ В МЕХАНИЗМЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХОДА

Смыков И.Т.

Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия - филиал Федерального  
научного центра пищевых систем РАН, г. Углич, Россия. [i\\_smykov@mail.ru](mailto:i_smykov@mail.ru)

Молоко является устойчивой биологической полидисперсной системой, а его фазовый переход в состояние геля хорошо наблюдаем и глубоко изучен. Тем не менее, остаётся неясным сам механизм этого перехода. Электронно-микроскопические исследования показали, что в конце флокуляционной стадии в молекулах казеина, образующих мицеллы, происходит кооперативный конформационный фазовый переход типа "глобула–расплавленная глобула" (рис.1).

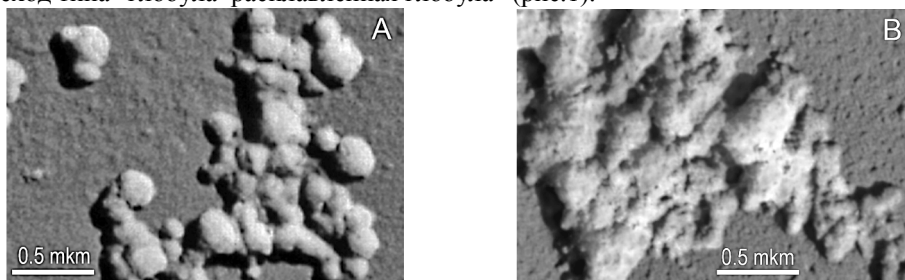


Рис. 1. Кластеры мицелл казеина: (А) в средней части стадии флокуляции; (В) - в её конце

Этот кооперативный конформационный фазовый переход сопровождается эффектами тепло-массопереноса, обусловленными возникновением микроградиентов температуры, вязкости, концентраций, плотности и поверхностного натяжения, которые вызывают термофорез (эффект Людвига–Соре), термокапиллярные, концентрационно-капиллярные (эффект Марангони) и другие виды микротечений.

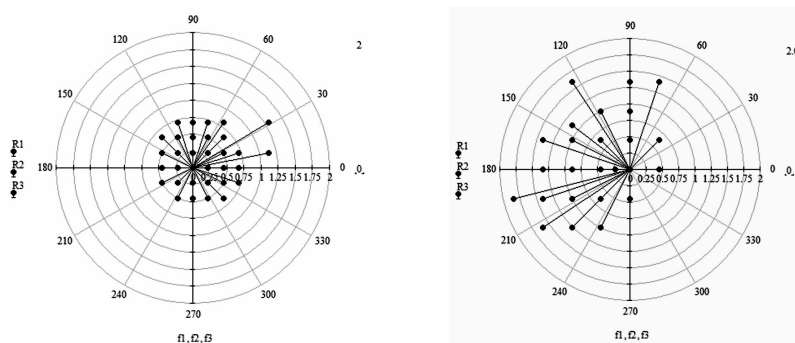


Рис. 2. Векторы сдвига маркеров микротечений: (А) в средней части стадии флокуляции; (В) - в её конце

В совокупности микротечения (рис.2) приводят в движение кластеры и другие свободные дисперсные частицы, способствуя их взаимодействию и образованию целостной структуры геля [1]. Микроконвективные течения в формирующемся геле действуют на расстояниях до-десятков микрометров со скоростями порядка единиц микрометров в секунду и моделируются в рамках теории микроконвекции.

Учёт влияния возникающих микротечений также может быть полезен и в других приложениях моделирования физико-химической эволюции твёрдого вещества [2].

1. I.T. Smykov. Chapter 3 in book - *Rheology: principles, applications and environmental impacts*. Nova Science Publ., New York, 2015, 65-82.
2. I.T. Smykov. Chapter 11 in book - *Advances in Rheology Research*. Nova Science Publ., New York, 2017, 309-346.

## РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ $Al_2O_3$ И $ZnO$ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н.

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[Ivakin@kge.msu.ru](mailto:Ivakin@kge.msu.ru)

Исследовано изменение дисперсности при выдержке мелкокристаллических порошков оксида цинка ( $ZnO$ ) и корунда ( $\alpha-Al_2O_3$ ) в условиях их формирования. Распределение по размерам кристаллов определялось методом анализа электронно-микроскопических изображений. Рекристаллизация  $ZnO$  наблюдалась при обработке промышленного порошка в водной среде при температурах 100-400°C и давлении до 26,4 МПа. Установлено, что формирование мелкокристаллического оксида цинка и последующее изменение дисперсности протекает в атмосфере пара воды или водного флюида в присутствии добавки активатора превращения. В конденсированной воде процесс рекристаллизации затруднен. Обнаружены две температурные области, в одной из которых перераспределение массы оксида цинка происходит под действием внесённого активатора, а в другой благодаря совместному действию активатора и собственной термоактивации поверхностного слоя кристаллов. В процессе рекристаллизации  $ZnO$  порошок со средним размером кристаллов 0,154 мкм становится полидисперсным с появлением в распределении по размерам до пяти компонентов со средними размерами от 0,08 до более 6 мкм. Мелкокристаллический порошок корунда синтезирован при обработке промышленного порошка гидроксида алюминия в условиях индуцированного зародышеобразования при 400°C и давлении сверхкритического водного флюида (СКВФ) 26,4 МПа. Формирование мелкокристаллического корунда завершается за 21 ч с увеличением давления СКВФ до 26,7 МПа, и при дальнейшей выдержке в установившихся условиях наблюдается изменение дисперсности порошка. Рекристаллизация корунда исследована в течение выдержки до 73 ч. Установлено, что размерный спектр микрокристаллов имеет четыре компонента, появление которых связано с различными маршрутами их формирования. Число компонентов распределения сохраняется в ходе последующей изотермической выдержки, но их средние характеристики имеют различную зависимость от времени. Перераспределение массы при рекристаллизации, приводящее, в целом, к уменьшению среднего размера кристаллов, объяснено отличиями в подвижности структуры кристаллов разных компонентов [1]. В обоих случаях

растворимость ZnO и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакционной среде отсутствует, и превращения протекают по твёрдофазному механизму. В основе сформулированного механизма лежит представление о подвижности структуры кристаллов, которая возникает при установлении квазиравновесия с водной средой в реакции обратимого гидроксирования [2]. При этом структура кристаллов приобретает характерную дефектность с остаточным содержанием гидроксильных групп. Подвижность такого состояния структуры проявляется, например, в рекристаллизации синтезированного порошка ZnO при хранении на воздухе [3,4], а также в спекании до плотности керамики 98% за 30 с при комнатной температуре [5].

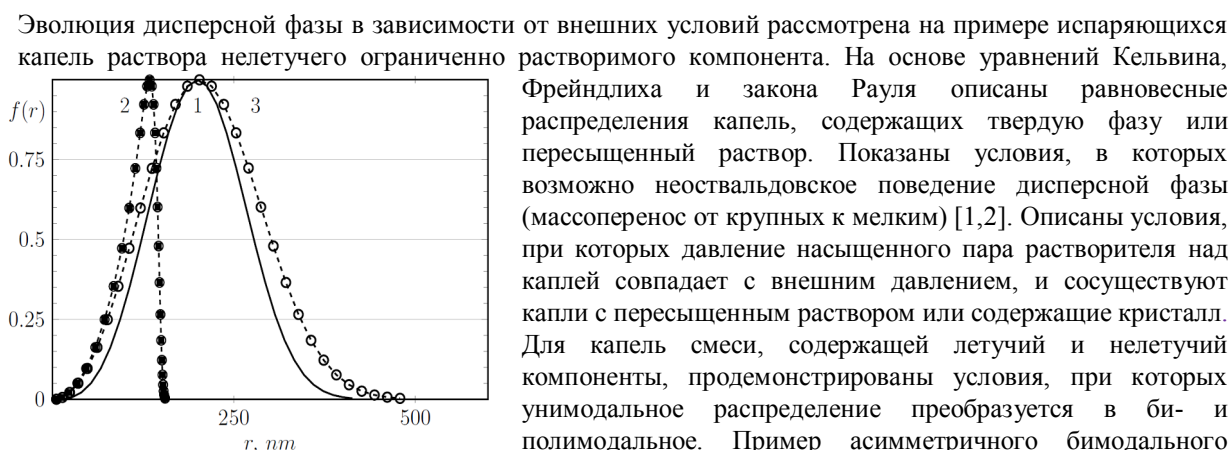
1. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н. *СКФ-ТП*, 2018, в печати
2. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Муравьёва Г.П., Крейсберг В.А. *СКФ-ТП*, 2008, **3**, №4, 11-34.
3. Dargatz V., Gonzalez-Julian J., Guillon O. *J. Crystal Growth*, 2015, **419**, 69-78.
4. Thurber A.P., Alanko G., Beausoleil II G.L., Dodge K.N., Hanna C.B., Punnoose A. *J. Appl. Phys.*, 2012, **111**, 07C319-1-07C319-3.
5. Nie J., Zhang Y., Chan J.M., Huang R., Luo J. *Scripta Materialia*, 2018, **142**, 79-82.

### ФОРМИРОВАНИЕ БИ- И ПОЛИМОДАЛЬНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ КАПЕЛЬ РАСТВОРА НЕЛЕТУЧЕГО ОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМОГО КОМПОНЕНТА

Федосеев В.Б.<sup>1</sup>, Федосеева Е.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, РАН, Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup>*Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*  
[vbfedoseev@yandex.ru](mailto:vbfedoseev@yandex.ru)



исходное распределение капель, возникшие из него равновесные распределения отмечены точками и кружками для капель с кристаллом и без соответственно. Максимальное разделение гомогенной и гетерогенной фракций равновесного распределения достигается, когда давление растворителя превышает давление над насыщенным раствором. Для малорастворимых компонентов при давлении, превышающем давление насыщенного пара чистого растворителя, спрей с широким распределением капель по размерам может разделиться на две стабильные мелкодисперсные фракции, содержащие пересыщенный раствор или раствор с кристаллом, и нестабильную фракцию больших капель. Созревание многокомпонентных дисперсных систем с фазовыми превращениями внутри частиц может приводить к возникновению и более сложных полимодальных распределений по размерам. Описанные закономерности проиллюстрированы микроскопическими наблюдениями ансамблей капель водных растворов органических и неорганических веществ (глицин, уротропин, резорцин и др.). Термодинамическая природа рассмотренных эффектов позволяет предположить, что подобные преобразования дисперсной фазы могут сопровождать распад растворов и в условиях конденсированных дисперсионных сред, например, в эмульсиях, при золь-гель процессах, рекристаллизации в ультрамелкозернистых материалах и др.

*Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ и Правительством Нижегородской области в рамках научных проектов № 18-43-520037 и РФФИ № 18-08-01356.*

1. V.B. Fedoseev, E.N. Fedoseeva. *JETP Lett.* 2013, 97(7), 408–412.
2. E.K. Titaeva, V.B. Fedoseev. *Crystallogr. Rep.* 2014, 59(3), 437–441.

## ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Пасечник С.В., Шмелева Д.В., Семина О.А., Харламов С.С.  
Московский технологический университет (МИРЭА), Москва, Россия  
[pasechnik@mirea.ru](mailto:pasechnik@mirea.ru)

Электрические поля широко применяются в жидкокристаллических (ЖК) устройствах отображения информацией (ЖК дисплеях) и управления световыми потоками в фотонике (модуляторами, переключателями, затворами и т.д.) [1,2]. В представленном докладе представлены результаты реологических исследований жидких кристаллов с использованием электрических полей. Основное внимание уделяется влиянию электрического поля на линейные явления в течениях жидких кристаллов, вызванных градиентом давления (потоки Пуазейля). Выполненные в рамках гидродинамики ЖК оценки позволяют определить диапазон напряженностей электрического поля, оказывающего сильное стабилизирующее действие на ориентационную структуру ЖК, что необходимо для реализации квазиньютоновского режима течения ЖК в плоских капиллярах со сдвиговой вязкостью, зависящей от ориентации и независящей от градиента давления. Реализация данного режима в затухающем потоке Пуазейля, позволяет определять коэффициенты вязкости Месовича, соответствующие различным геометриям эксперимента. Приводятся результаты экспериментальных исследований методом затухающего потока вязкостных свойств жидких кристаллов, помещенных в полимерную пористую матрицу с субмикронными размерами пор. Использование электрического поля в данном случае позволяет управлять ориентационной структурой, сформированной в поре, что отражается в зависимости эффективной сдвиговой вязкости от напряженности электрического поля. Выполненный анализ полученных данных позволяет оценить влияние эффектов слабого поверхностного сцепления на поверхностную и объемную ориентацию жидких кристаллов в цилиндрических порах субмикронных размеров. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для расчета характеристик микрофлюидных устройств, реализованных на основе полимерной матрицы, заполненной жидким кристаллом [3].

[1] Pasechnik, S.V., Chigrinov, V.G., Shmeliova, D.V. *Liquid Crystals: Viscous and Elastic Properties*, 2009 Wiley-VCH Verlag, 424 pages.

[2]. Vladimir G. Chigrinov. *Liquid Crystal Photonics*, New York: Nova Science Publishers, 2014, 204 pages.

[3] Pasechnik, S.V., Chopik, A.P., Shmeliova, D.V., et.al. (2015) *Liquid Crystals*, **42** (11), pp. 1537-1542.

## ДИНАМИКА СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Таран Ю.А., Соловьев А.А., Таран А.Л.  
Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, Россия.  
[mongousse2@yandex.ru](mailto:mongousse2@yandex.ru)

Исследовано влияние динамики процесса кристаллизации в полимерных материалах на свойства последних. Процесс кристаллизации изучался в двух случаях: в случае переохлаждения и в случае переохлаждения с приложением сдвигового усилия к образцу.

Цель работы: изучить влияние сдвигового усилия на кинетику кристаллизации. Эксперимент был проведен двумя методами: дифференциальной сканирующей калориметрией, как в [1] и реометрией, как в [2]. Материалом был выбран полиамид-12. Обработка результатов полученных экспериментальных данных была проведена по методике, представленной в [3] и уравнению Авраами. В результате обработки были рассчитаны следующие параметры: индукционный период процесса, скорость зарождения и роста кристаллов. На рис. 1, 2, 3 представлены зависимости степени кристалличности от времени при температурах 165, 160 и 155 0С (кривые 1 на рисунках) и скоростях сдвига 1, 2 и 5 обратных секунд (кривые 2,3,4 на рисунках).

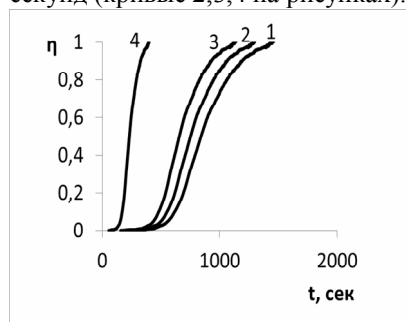


Рис.1

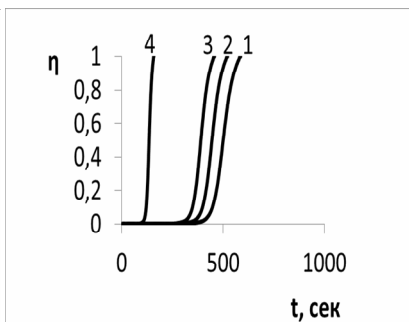


Рис.2

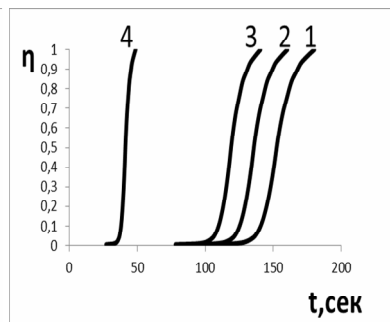


Рис.3



Из рис. 1, 2, 3 видно, что динамика степени кристалличности растёт с увеличением переохлаждения и скорости сдвига. Это обусловлено ориентацией макромолекул в расплаве полимерного материала.

1. Neil L.A. McFerran, C. G. Armstrong, T. McNally. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **110**, 1043-1058.
2. N. Devaus, B. Monasse, J. – P. Haudin, P. Moldenaers, J. Vermant. *Rheologica Acta*, 2004, **43**, 210-222.
3. Ю.А. Таран, А.В. Таран. Под общей редакцией Тарана А.Л. Теория и практика изучения кинетики фазовых и формально аналогичных им превращений. Монография. Изд-во МИТХТ, 2015, 245 с.

### **ПРЕДСКАЗАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ С ПОМОЩЬЮ МАШИННООБУЧАЕМЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ**

Подрябинкин Е.В.<sup>1</sup>, Тихонов Е.В.<sup>1,2</sup>, Шапеев А.В.<sup>1</sup>, Оганов А.Р.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*

[e.podryabinkin@skoltech.ru](mailto:e.podryabinkin@skoltech.ru)

Теоретическое предсказание кристаллической структуры вещества сводится к нахождению структуры с минимальной энергией и решается на компьютере. Одним из самых эффективных алгоритмов для решения этой задачи является эволюционный метод поиска USPEX [1]. Для расчёта энергии получаемых структур, а также их релаксации в процессе поиска, как правило, используется теория функционала плотности (DFT). Однако ввиду высокой вычислительной затратности DFT предсказание кристаллических структур требует значительных вычислительных ресурсов и ограничено на практике несколькими десятками атомов в суперъячейке.

С другой стороны, в последнее время появился подход, который сочетает высокую точность квантовомеханических моделей и вычислительную эффективность полуэмпирических моделей. Этот подход основан на постулировании такой функциональной формы межатомных потенциалов, чтобы аппроксимировать выбранную квантовомеханическую модель с любой наперед заданной точностью за счет увеличения числа подгоночных параметров. Эти параметры находятся из данных, полученных на основе квантовомеханических расчётов (обучающей выборки), на основе подходов машинного обучения. Таким образом, можно говорить, что сначала машиннообучаемые потенциалы (МОП) «выучивают» поведение первопринципной модели на обучающей выборке, а затем воспроизводят его в ходе атомистического моделирования при расчёте энергии, сил и напряжений. В данной работе применялись МОП, разрабатываемые в научной группе авторов этого доклада [2].

Однако применение МОП для предсказания кристаллической структуры осложняется тем, что необходимо с высокой точностью рассчитывать структуры, существенно отличающиеся от представленных в обучающей выборке. Эта проблема может быть решена путём активного обучения «на лету». При этом, для каждой атомистической конфигурации сперва оценивается степень экстраполяции МОП при расчёте энергии, сил и напряжений [3]. Если степень экстраполяции для данной конфигурации превышает некоторое пороговое значение, то перед вычислением энергии, сил и напряжений проводится квантовомеханический расчёт, добавление этой конфигурации к обучающей выборке, и переобучение МОП.

Тестирование новой методики поиска структур – USPEX совместно с обучающимся на лету МОП – проводилось на примере нахождения аллотропий бора. В результате корректно воспроизведены известные аллотропии бора и предсказано существование новой метастабильной металлической фазы с 54 атомами в элементарной ячейке.

1. A.R. Oganov, H. Stokes, M. Valle. How evolutionary crystal structure prediction works and why. *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 227-237.
2. A.V. Shapeev. Moment tensor potentials: a class of systematically improvable interatomic potentials. *Multiscale Model. Simul.*, 2016, **14(3)**, 1153-1173.
3. E.V. Podryabinkin, A.V. Shapeev. Active learning of linearly parametrizing interatomic potentials. *Computational Materials Science*, 2017, **140**, 171-180.

### **РОСТ КРИСТАЛЛОВ KDP:Fe<sup>3+</sup> ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ПЕРЕСЫЩЕНИЯХ**

Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э., Ковалёв С.И., Лясникова М.С.

*ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия*

[manomenova.vera@mail.ru](mailto:manomenova.vera@mail.ru)

Кристаллы KН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub>:Fe<sup>3+</sup> (KDP:Fe<sup>3+</sup>) имеют край полосы поглощения 300-350 нм и могут использоваться в качестве оптических фильтров для подавления УФ-С диапазона. Такие широкозонные оптические фильтры могут применяться в гиперспектрометрах для разделения рабочего диапазона на

функциональные поддиапазоны. Ионы  $Fe^{3+}$ , являющиеся одной из основных сопутствующих примесей в KDP, адсорбируются на поверхности растущих граней кристалла, образуя неподвижные стопоры для движения ростовых ступеней. Это приводит к блокировке роста граней призмы и морфологической неустойчивости граней пирамиды кристаллов KDP. Преодоление морфологической неустойчивости возможно при высоких значениях пересыщения растворов, когда критический радиус двумерного зародыша становится меньше расстояния между адсорбированными примесными ионами. Таким образом, повышение концентрации легирующей примеси  $Fe^{3+}$  для формирования резкого края полосы поглощения кристаллов KDP возможно лишь при увеличении пересыщения.

Нами исследовались особенности вхождения ионов  $Fe^{3+}$  в кристаллы KDP, в качестве легирующей добавки использовался  $FeCl_3$ . Увеличение концентрации  $Fe^{3+}$  от 5 до 100 ppm потребовало повышения пересыщения кристаллизационных растворов от 3 до 40%. При различных условиях выращены кристаллы  $KDP:Fe^{3+}$  размером до  $\sim 20 \times 20 \times 20$  мм<sup>3</sup>, методом проекционной рентгеновской топографии исследована их реальная структура.



Рисунок Выращенный кристалл  $KDP:Fe^{3+}$

Определено влияние пересыщения и концентрации  $FeCl_3$  на значения эффективных коэффициентов распределения  $Fe^{3+}$  в секторах роста призмы и пирамиды KDP. Исследование спектральных характеристик выращенных кристаллов  $KDP:Fe^{3+}$  показало, что содержание в растворе  $Fe^{3+}$ , превышающее 70 ppm, устойчиво сдвигает край полосы поглощения до  $\lambda \sim 350$  нм.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-29-11785 офи-м.*

### ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ KCSH, ВЫРАЩЕННЫХ УСКОРЕННЫМ МЕТОДОМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Гребенев В.В., Ковалёв С.И., Волошин А.Э.

*Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова*

*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Москва, Россия*

[rudneva.lena@inbox.ru](mailto:rudneva.lena@inbox.ru)

Кристаллы гексагидрата сульфата калия-кобальта  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (KCSH) используются в качестве оптических фильтров УФ диапазона в приборах солнечно-слепой технологии. В настоящее время эти кристаллы выращиваются из водных растворов по традиционной методике со скоростями порядка 0,5 мм/сутки при пересыщении  $\sigma \sim 0,1-0,5$  %. Нами проведен комплекс исследований для разработки ускоренной методики выращивания этих кристаллов. Кинетика роста кристаллов KCSH была исследована методом лазерной интерферометрии *in situ* [1]. Кинетические кривые демонстрируют наличие мёртвой зоны до  $\sigma \sim 1$  % с выходом на линейную зависимость тангенциальной скорости ступеней от пересыщения при  $\sigma \sim 3$  %. Методом снижения температуры при  $\sigma \sim 4$  % были выращены кристаллы KCSH (рис. 1) и исследованы методами рентгеновской топографии и оптической микроскопии. Получены спектры пропускания. Обнаружено существенное снижение дефектности этих кристаллов по сравнению с традиционными. Оптические спектры демонстрируют пропускание в УФ области до 87 % (рис. 2), что свидетельствует о существенном повышении структурного совершенства кристаллов. Практически не наблюдаются включения, секториальная и зонарная неоднородности.

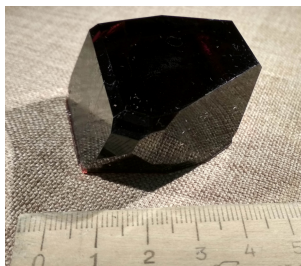


Рис 1

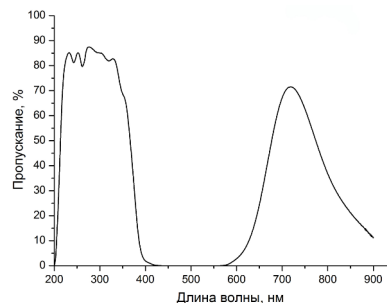


Рис.2

Полученный результат объясняется тем, что при  $\sigma \sim 1\%$  рабочая точка находится на краю мёртвой зоны, где ростовые ступени искривлены вследствие преодоления частотола примесных стопоров. При  $\sigma > 3\%$  морфология грани имеет регулярный характер, что не способствует образованию ступеней.

*Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26).*

1. В. В. Гребенев, С. И. Ковалев, А. Э. Волошин и др. *Кристаллография*, 2017, **62**, 994–1003.

## **БИОКРИСТАЛЛОМНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ОЦЕНКЕ АДАПТИВНЫХ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЗМА**

Мартусевич А.К.<sup>1,2</sup>, Ковалева Л.К.<sup>2</sup>, Мартусевич А.А.<sup>3</sup>, Фалалеева Е.А.<sup>2</sup>, Феофилова М.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup>*Кировский государственный медицинский университет, Киров, Россия*

<sup>3</sup>*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

<sup>4</sup>*Тульский государственный университет, Тула, Россия*

*cryst-mart@yandex.ru*

В современной физиологии и биомедицине проблемы адаптации или дизадаптации к различным стрессорирующим факторам занимают одно из центральных мест, причем далеко не всегда этот аспект представлен в явном виде. Чаще всего последний завуалирован в форме признаков изменения функционального состояния систем организма и оценивается путем мониторинга параметров, характеризующих деятельность органов, непосредственно отвечающих на действие стресс-фактора. Напротив, спектр тестов и методов, позволяющих интегрально оценить текущий статус организма и его динамику под влиянием различных экзогенных воздействий, достаточно узок и сравнительно слабо используется как в практической медицине, так и в научных исследованиях.

В этом плане на протяжении практически полувека в нашей стране и за рубежом получила распространение особая группа методов, основанная на изучении характера и особенностей дегидратационной структуризации биологических жидкостей человека и животных. В настоящее время эта совокупность технологий, включающая уже более 30 различных методов, объединена в рамках нового биомедицинского направления – биокристалломики, рассматриваемой как интегральной науки о процессах кристаллизации и структуризации в биологических системах [1]. Проводимые в указанном направлении изыскания затрагивают сейчас практически все области современной медицины и позволяют утверждать о существенном диагностическом значении биокристалломных технологий. В то же время сравнительно мало работ, касающихся обобщения разрозненных представлений о характере сдвигов кристаллогенной активности биологических жидкостей, наблюдающихся при тех или иных физиологических и патологических состояниях. В значительной степени этому способствует многочисленность подходов к описанию и оценке результата структуризации биосред, а также отсутствие единых критериев для них. С учетом вышеперечисленного нами в 2008-2009 гг. была создана и апробирована на протяжении последнего десятилетия в широком спектре экспериментальных и клинических исследований принципиально новая система субстрат-независимых параметров, не связанная с поиском в образце определенных структурных элементов. Это позволило изучать и сопоставлять сдвиги кристаллогенных свойств различных биологических жидкостей, выделяя неспецифические и специфические реакции [2]. Именно данный принцип позволяет рассматривать технологии биокристалломики как метод адаптологии.

1. А.К. Мартусевич, Н.Ф. Камакин, О.Б. Жданова с соавт., *Вятский медицинский вестник*. 2013, 3, 30-35.

2. А.К. Martusevich, А.А. Martusevich, L.K. Kovaleva. *Journal of Stress Physiology & Biochemistry*, 2016, **12** (3), 12-17.

## **ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОГЕННОЙ АКТИВНОСТИ БИОСРЕД В МОНИТОРИНГЕ МЕТАБОЛИЧЕСКИХ СДВИГОВ У ДЕТЕЙ С НЕФРОЛОГИЧЕСКОЙ ПАТОЛОГИЕЙ**

Мартусевич А.К.<sup>1,2</sup>, Козлова Л.М.<sup>2</sup>, Фалалеева Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup>*Кировский государственный медицинский университет, Киров, Россия*

*cryst-mart@yandex.ru*

*Целью исследования* служил сравнительный анализ кристаллогенных свойств мочи, сыворотки крови и слюны здоровых детей и детей с мочекаменной болезнью.

*Материалы и методы исследования.* Нами проведено открытое проспективное исследование, включавшее 65 детей, распределенных на 2 группы: группа сравнения (n=30), представители которой по

результатам углубленного обследования были отнесены к I-II группам здоровья; и основная группа (n=35), состоявшая из пациентов с клинически и инструментально верифицированным диагнозом «Мочекаменная болезнь». Возраст детей обеих сформированных групп был сопоставим и находился в пределах от 3 до 7 лет. У детей обеих сформированных групп однократно получали 3 биологических жидкости: кровь, мочу и слюну в количестве 2 мл. каждая. Для каждой биологической жидкости изучали собственные кристаллогенные свойства методом кристаллической кристаллоскопии (Мартусевич А.К., 2011). Результат дегидратационной структуризации оценивали визуаметрически (с применением собственной системы параметров). Полученные данные были обработаны статистически в Statistica 6.1 for Windows.

*Результаты.* Установлено, что у пациентов с мочекаменной болезнью кристаллогенные свойства мочи существенно повышены по сравнению с представителями группы сравнения. Так, кристаллизуемость в микропрепаратах мочи детей с мочекаменной болезнью возрастает на 23% относительно здоровых сверстников ( $p < 0,05$ ). Индекс структурности сопряжено увеличивается, но эта тенденция выражена в большей степени (+61% по сравнению с лицами группы сравнения;  $p < 0,05$ ). О патологическом характере выявленных сдвигов свидетельствует динамика степени деструкции фации, указывающая на резкое нарастание у детей с мочекаменной болезнью (на 57%;  $p < 0,05$ ).

В фациях сыворотки крови также имеет место повышение плотности кристаллических элементов, что проявилось в нарастании кристаллизуемости (в 1,94 раза;  $p < 0,05$ ). Кроме того, в микропрепаратах мочи детей фиксировали увеличение степени деструкции фации относительно сверстников I-II групп здоровья (в 2,44 раза;  $p < 0,05$ ). Это с совокупности со снижением количества белков нативного строения и конформации (на 31%;  $p < 0,05$ ) указывает на патологический характер выявленных трансформаций кристаллостаза биосреды.

Установлено, что кристаллогенная активность смешанной слюны детей с мочекаменной болезнью также существенно возрастает, причем указанная тенденция регистрируется как по кристаллизуемости, так и по индексу структурности. Это реализуется в увеличении значения показателей у представителей основной группы на 38 и 78% по сравнению со здоровыми сверстниками ( $p < 0,05$  для обоих параметров).

*Заключение.* Проведенные исследования позволили установить, что уролитиаз у детей сопровождается увеличением кристаллогенной активности не только мочи, но и других биологических сред (сыворотки крови и слюны), причем эти сдвиги достаточно существенны.

## **ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ГЕЛИЕВОЙ ПЛАЗМЫ НА ХАРАКТЕР ДЕГИДРАТАЦИОННОЙ СТРУКТУРИЗАЦИИ СЫВОРОТКИ КРОВИ**

Мартусевич А.К.<sup>1,3</sup>, Краснова С.Ю.<sup>1</sup>, Галка А.Г.<sup>2</sup>, Козлова Л.А.<sup>3</sup>, Янин Д.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup>*Институт прикладной физики Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*

<sup>3</sup>*Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия, Нижний Новгород, Россия*

*cryst-mart@yandex.ru*

*Целью исследования* явилось изучение модификации кристаллогенных свойств плазмы крови при обработке последней холодной гелиевой плазмой *in vitro*.

*Материалы и методы.* Материалом данного исследования послужили образцы крови 10 практически здоровых добровольцев. Каждый образец крови делили на 3 равных порции (по 3 мл), первая из которых являлась интактной, вторая и третья обрабатывались потоком гелиевой холодной плазмы в течение 1 и 3 минут соответственно. Гелиевая плазма генерировалась специальным устройством, разработанным в институте прикладной физики РАН (г. Нижний Новгород) и использующем принцип СВЧ-ионизации газа. Изучали собственную кристаллогенную активность плазмы крови методом классической кристаллоскопии. Описание дегидратированных образцов плазмы крови производили с применением системы визуаметрических параметров, характеризующих качественные и количественные стороны процесса кристаллизации биосреды. Статистическую обработку результатов осуществляли алгоритмами вариационной статистики с использованием программы Statistica 6.1 for Windows.

*Результаты.* По основному количественному критерию – кристаллизуемости - выявлена прямая зависимость между продолжительностью действия холодной гелиевой плазмы и действием параметра. При одноминутной обработке биологической жидкости рассматриваемым фактором отмечали расширение краевой зоны на 50% относительно интактного образца, тогда как при длительном воздействии (3 минуты) уровень показателя возрастал в 2,97 раза ( $p < 0,05$  по отношению к контролю), превышая в условных единицах, что соответствует 10-20 кристаллам в краевой зоне. Кроме того, были зафиксированы статистически достоверные различия между выбранными режимами обработки ( $p < 0,05$ ). Выявлено, что воздействие гелиевой холодной плазмы в течение 1 минуты умеренно, на уровне тенденции снижает данный показатель ( $p < 0,1$ ), в то время как трехкратное увеличение

продолжительности действия фактора приводит к резкому нарастанию уровня индекса структурности (в 2,3 раза;  $p < 0,05$  по сравнению с интактным образцом). Степень правильности процессов кристаллообразования в микропрепаратах сыворотки крови при обоих изучаемых воздействиях снижалась ( $p < 0,05$  для обоих случаев относительно контрольного образца), однако это происходило значительно более выражено при экспозиции в 1 минуту (в 2,6 раза против 1,19 раз при трехминутной обработке холодной плазмой). Размеры краевой зоны, оцениваемые с помощью соответствующего показателя, значимо повышались лишь в режиме более короткого воздействия холодной плазмы (на 37,7%;  $p < 0,05$  по сравнению с интактным образцом), тогда как увеличение времени обработки образцов крови нивелировало этот эффект.

*Заключение.* В целом, проведенное исследование позволило продемонстрировать выраженную модулирующий эффект холодной гелиевой плазмы в отношении кристаллогенных свойств сыворотки крови человека.

## **КОМПОЗИТЫ С ГИБРИДНЫМИ ГИДРОСИЛИКАТНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ ДЛЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Губанова Г.Н.<sup>1</sup>, Корыткова Э.Н.<sup>2</sup>, Масленникова Т.П.<sup>2</sup>, Сапрыкина Н.Н.<sup>1</sup>,  
Волков А.Я.<sup>1</sup>, Смирнова В.Е.<sup>1</sup>, Попова Е.Н.<sup>1</sup>, Кононова С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии силикатов Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия  
gubanovagn@yandex.ru*

В данной работе проведен сравнительный анализ структурно-морфологических, термических и динамических механических свойств нанокompозитов, предназначенных для пермеационных и газоразделительных мембран, на основе термостойкого полиамидоимида (ПАИ) с Ni и Mg-содержащими трехрядными гидросиликатами ленточно-цепочечного строения:  $\text{Na}_2\text{Ni}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$  и  $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ . В процессе гидротермального синтеза были получены практически беспримесные наночастицы  $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ , в отличие от Ni-содержащих трехрядных гидросиликатов, содержащих слоистый монтмориллонит, как промежуточный продукт реакции.

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что мезоморфное состояние матрицы ПАИ не изменяется при введении волокнистых гидросиликатных наночастиц  $\text{Na}_2\text{Ni}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ , в то же время введение наночастиц  $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$  для которых характерны большие геометрические размеры (длина до 0,2 мкм, диаметр до 100 нм), приводит к аморфизации полимерной матрицы. На дифрактограммах композита с Ni-содержащими волокнистыми наночастицами сохраняется рефлекс в малых углах, что позволяет сделать предположение о встраивании данных наночастиц в матрицу ПАИ без существенного нарушения надмолекулярной структуры последней.

На дифрактограмме композита наблюдается также характерный для наночастиц  $\text{Na}_2\text{Ni}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$  рефлекс при угле  $2\theta = 10$  град ( $d = 8,8 \text{ \AA}$ ).

Исследование морфологии поверхности пленок ПАИ методом АСМ показало наличие четко ориентированных доменов, происхождение которых может быть связано как с природой полимера, так и с технологией приготовления пленок. Последнее обстоятельство может быть объяснено анизотропией механических свойств пленок ПАИ, сохраняемой и для нанокompозитов с трехрядными гидросиликатами  $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ . Снижение значения модуля Юнга композитов с данными наночастицами по сравнению с модулями исходных ПАИ-пленок объясняется недостаточной дисперсией наполнителя в матрице, что подтверждается данными растровой электронной микроскопии: на микрофотографиях наблюдаются собранные в пучки нановолокна [1]. Напротив, при одинаковых условиях формования пленок, нанокompозиты с волокнистым гидросиликатом  $\text{Na}_2\text{Ni}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$  обнаруживают высокую степень эксфолиации наночастиц, приводящую к росту механических свойств и снижению анизотропии пленки, вырезанной вдоль и поперек направления формования. Полученные результаты можно объяснить гибридным наполнением ПАИ наночастицами двух различных морфологий: слоистой и ленточно-цепочечной.

Определены температуры основного (стеклование -  $\alpha$ -переход) и вторичных ( $\beta_1$ ,  $\beta_2$  и  $\gamma$ ) переходов. Показано, что  $\alpha$ -переход исследуемых образцов обеих серий нанокompозитов и исходного полимера сопровождается ориентационными эффектами, приводящими к росту модуля Юнга выше температуры стеклования, которые более выражены для ПАИ и композита с Mg – содержащими наночастицами.

1. Г.Н. Губанова, С.В. Кононова, М. Cristea и др. *ЖОХ*, 2015, **85**, 1032-1042.

## **ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ РАСПЛАВА, МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
npp@isc-ras.ru*

С использованием комплекса лабораторных стандов, позволяющих имитировать условия производственного процесса формования нитей из расплава и их ориентационного вытягивания, изучено влияние фильерного и ориентационного вытягивания полипропиленовых нитей (ППН) в процессе их получения из расплава на супрамолекулярную структуру волокнистого материала. Установлено, что высокая ориентация кристаллитных образований и существенное текстурирование аморфной фазы полипропилена, заключающееся в ориентировании цепей полимера относительно оси волокон, в ППН достигается уже на стадии формования при низких степенях фильерного вытягивания. Повышение степени фильерного вытягивания оказывает слабое влияние на дополнительную ориентацию кристаллитов полимера и цепей в аморфной фазе волокон, но препятствует образованию  $\alpha^*$ -ориентированных складчатых ламелей, в которых молекулярные цепи перпендикулярны осям волокон. Установлено, что на стадии ориентационного вытягивания ППН в условиях термического воздействия достигается практически полный переход ламелярных складчатых кристаллитов к фибриллярным кристаллитным образованиям из вытянутых цепей. При этом происходит также снижение угла разориентации молекулярных цепей в аморфной фазе волокон с  $42^\circ$  до  $22^\circ$ . Указанные факторы позволяют объяснить существенное снижение разрывного удлинения нитей на стадии твердофазного вытягивания и повышение при этом их прочности за счет распределения прилагаемой нагрузки на большее количество проходных цепей [1].

Получены ППН, модифицированные малыми количествами наноразмерных железосодержащих частиц, предварительно стабилизированных полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП) и полипропиленом (ПП).

Установлено, что процессы формования во всех случаях осуществляются стабильно, без сбоев. Процессы ориентационного вытягивания нитей, модифицированных железосодержащими наночастицами после стабилизации их ПЭНП, также протекают стабильно и ритмично, однако при ориентационном вытягивании нитей, модифицированных железосодержащими частицами, стабилизированными ПЭВП и ПП, наблюдается высокая обрывность.

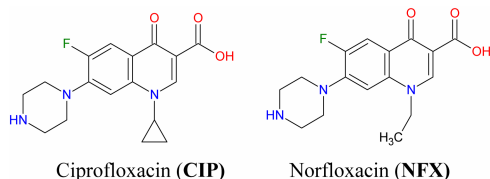
Установлено, что отмеченное явление связано с образованием в расплаве полипропилена гель-частиц ПЭВП и ПП, которые представляют собой непроплавленные остатки сравнительно крупных частиц указанных полиолефинов. Их включение в структуру ППН приводит к значительному повышению неравномерности её структуры и высокой обрывности в процессе ориентационного вытягивания. При использовании ПЭНП для модифицирования ППН получаемая нить характеризуется высокой равномерностью.

1. Завадский А.Е., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П. *Хим. волокна*, 2017, 1, 11-15.

## **DIVERSITY OF CRYSTAL STRUCTURES AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF FLUOROQUINOLONE SALTS WITH ORGANIC COUNTERIONS**

Surov A.O., Perlovich G.L.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045, Ivanovo, Russia  
aos@isc-ras.ru*



Fluoroquinolones represent an important class of broad-spectrum antibiotics that are widely used for the treatment of several types of bacterial infections and inflammations. Ciprofloxacin (CIP) and norfloxacin (NFX) are two main representatives of fluoroquinolones, which belong to second generation of drugs and show strong activity against Gram-negative and Gram-positive bacteria. These APIs were found to be highly effective in treating of bacterial infections of lower respiratory tract and skin tissue. The proposed mechanism of action of

fluoroquinolones on the molecular level implies inhibition of cell division by acting on the bacterial topoisomerase II (DNA gyrase) and topoisomerase IV complex which interferes with bacterial DNA replication, transcription, repair, and recombination.

Despite the powerful biological activity *in vivo*, fluoroquinolones suffer from low solubility at neutral pH and insufficient permeability across biological membranes. This is by far the most challenging case for the drug development as well as their formulation design. It has been recently suggested that anhydrous ciprofloxacin exhibits solid-state limited solubility due to strong intermolecular interaction between zwitterionic species in a crystal lattice. In the neutral pH range ciprofloxacin is also zwitterionic and has an overall neutral charge, making it practically insoluble in aqueous media. One of the common procedures to improve the aqueous solubility of such drugs is salt formation using a suitable counterion. Removal of the dipole in zwitterions such as CIP via salt formation will often result in improved solubility, due to a decrease in crystal lattice energy and an increase of hydration energy.

In this research, we report the results of investigations of crystal structures and physicochemical properties of fluoroquinolone multi-component crystals with various organic counterions. It has been observed that the fluoroquinolones tend to form polymorphic salts as well as salts with multiple stoichiometries and variable water content. The fact that several alternative solid forms coexist at the same temperature and pressure implies proximity in their Gibbs free energies. In the case of hydrates, water molecules make an important contribution to stabilizing the crystal lattice of a solid, filling the excess of the free volume (decreasing entropy) and connecting the constituents of the multi-component crystal via intermolecular interactions (increasing enthalpy). It is evident that any changes in the crystal structure of the solid form inevitably alter its physicochemical properties, including solubility and dissolution rate. Like polymorphic forms, salts with multiple drug/acid stoichiometry and/or water content differ in their thermodynamic and physical stability and hence may undergo various solid state phase transformations (e.g. hydrate formation) depending on temperature, relative humidity, dissolution medium, etc. The effect of such transformation on the solubility performance of a salt is hard to predict. Therefore, it is important to take into account the tradeoff between the physicochemical properties of a particular solid form and its thermodynamic stability.

*This work was supported by RFFI project № 18-33-00485.*

## FORMATION FEATURES AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF YTTRIUM ORTHOFERRITE NANOCRYSTALS

Popkov V.I.<sup>1,2</sup>, Almjasheva O.V.<sup>2,4</sup>, Gusarov V.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Saint Petersburg University, Saint Petersburg, Russia

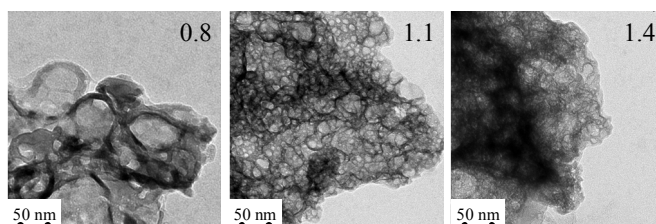
<sup>2</sup> Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

<sup>4</sup> Saint Petersburg Electrotechnical University, Saint Petersburg, Russia

[vadim.i.popkov@gmail.com](mailto:vadim.i.popkov@gmail.com)

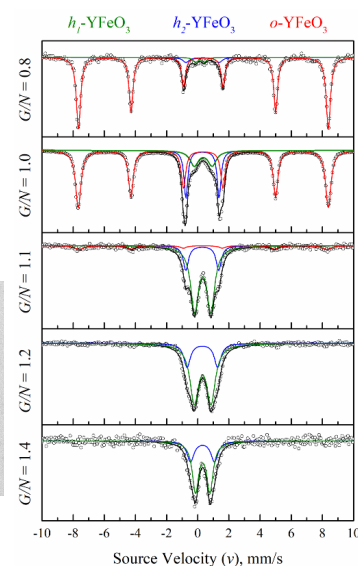
Nanocrystals of yttrium orthoferrite, as one of rare earth iron perovskites, have attracted great research attentions for its interesting magnetic (high coercivity, excellent domain wall dynamics, etc) and photocatalytic properties (high visible-light activity, narrow band gap, etc) [1]. The functional properties of the nanocrystals are strongly depended on the structure of yttrium orthoferrite and drastically change at the transition from a metastable hexagonal phase (paramagnet) to a stable orthorhombic (ferrimagnet) [2].

In this work a complex physicochemical study of the formation and transformation



of YFeO<sub>3</sub> nanocrystals via glycine-nitrate combustion synthesis and heat treatment of its products was carried out.

There was found the possibility of YFeO<sub>3</sub> nanocrystals formation in three structural modifications – orthorhombic *o*-YFeO<sub>3</sub> (*Pnma*) and two hexagonal – *h*<sub>1</sub>-YFeO<sub>3</sub> and *h*<sub>2</sub>-YFeO<sub>3</sub> (*P6<sub>3</sub>cm* and *P6<sub>3</sub>/mmc*, resp.).



Relative quantity of these phases in the combustion products varies depending on the glycine-nitrate ratio ( $G/N$ ) in the reaction mixture and thereby it opens prospects to controlled synthesis of nanocrystals with specific structure. It was shown the formation of hexagonal nanocrystals is associated with the presence of spatial constraints (about 15 nm) in the foamed nanocomposite, which stabilize them.

It was found that the heat treatment of X-ray amorphous combustion products leads to the formation of  $h_2$ - $YFeO_3$  ( $P6_3/mmc$ ) nanocrystals from  $h_2$ - $YFeO_3$  ( $P6_3cm$ ) phase, and subsequent transformation  $h_2$ - $YFeO_3 \rightarrow o$ - $YFeO_3$  when the nanocrystals reach size above  $\sim 15$  nm.

*The reported study was funded by RFBR, according to the research Project No. 18-03-00414.*

*Authors are grateful to V.G. Semenov and V.V. Panchuk for assistance in carrying out the Mössbauer spectroscopy of  $YFeO_3$ -based nanopowders and for help in discussing the results. Authors are grateful to V.N. Nevedomsky for assistance in carrying out the TEM investigations.*

[1] Popkov V.I., Almjasheva O.V. et al. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2017, **28(10)**, 7163-7170

[2] Popkov V.I., Almjasheva O.V. et al. *Doklady Chemistry.*, 2016, **471(2)**, 356-359

### **КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОБЪЕДИНЕНИЯ-ФРАГМЕНТАЦИИ: ВЫВОД УРАВНЕНИЙ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ УРАВНЕНИЙ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ФУНКЦИЯМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ**

Аджиев С.З.<sup>1</sup>, Веденяпин В.В.<sup>2</sup>, Мелихов И.В.<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>ИИПМ им. М.В. Келдыша РАН, Москва, Россия

[sergeyadzhiev@yandex.ru](mailto:sergeyadzhiev@yandex.ru)

Мы исследуем вопрос об определении коэффициентов кинетических уравнений объединения-фрагментации по получаемым в эксперименте функциям распределения частиц по их свойствам. Первая задача, которая здесь возникает – это написание правильных уравнений, а значит, и вывод одних уравнений из других: переход от многопараметрического описания к сокращенному [1], выявление связи между дискретным и континуальным описанием:

Из континуального уравнения объединения-фрагментации мы вывели систему уравнений Беккера–Дёринга и континуальное уравнение типа Фоккера–Планка (или Эйнштейна–Колмогорова, или диффузное приближение). Тем самым мы установили связь между дискретным описанием и континуальным. Система уравнений Беккера–Дёринга [2] – это модель, когда присоединяется или отпадает только одна молекула. Она описывает начальную стадию процесса агрегирования.

Мы определяем коэффициенты уравнений по стационарным и нестационарным функциям распределения. Функции распределения, получаемые в экспериментах, моделируются классами функций, зависящими от параметров, являющимися функциями времени. Мы подставляем эти классы функций распределения в уравнение типа Фоккера–Планка и определяем связь между коэффициентами уравнения и параметрами моделирующих функций распределения.

Наше рассмотрение отвечает представлению о морфологической памяти (см., например, [3]) и подтверждает его.

1. С.З. Аджиев, В.В. Веденяпин, Ю.А. Волков, И.В. Мелихов. *ЖВМ и МФ*, 2017, **57**, № 12, 2065–2078.

2. R. Becker, W. Döring. *Ann. Phys.*, 1935, **24**, 719–752.

3. И.В. Мелихов, В.Н. Рудин, Э.Д. Козловская, С.З. Аджиев, О.В. Алексеева. *Теоретические основы химической технологии*, 2016, **50**, № 3, 268–268



## **СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО ФОСФАТА ТИТАНА ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРА**

Маслова М.В., Иваненко В.И., Герасимова Л.Г.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.*

*И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты Мурманская обл., Россия*

*e-mail: [maslova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:maslova@chemy.kolasc.net.ru)*

Потребности промышленности в ионообменных материалах, обладающих высокой сорбционной способностью, термической и радиационной стойкостью, послужили причиной возрождения интереса к неорганическим ионитам. Среди этого класса ионитов определенное место занимают соединения фосфатов металлов, и в частности, фосфаты титана (TiP). Они обладают высокой обменной емкостью, селективностью к радионуклидам Cs, Sr, Y, U, Th, 3d и 4f металлам, химической и радиационной стабильностью. Чаще всего, синтез TiP осуществляется методом осаждения из растворов солей титана(IV), в которые вводится ортофосфорная кислота. Наибольший интерес представляют кислые фосфаты титана, имеющие в своем составе дигидрофосфатные группы (TiHP). Наличие сильнокислотных обменных центров в структуре сорбента определяет возможность их применения при низких значениях pH. Как правило, синтез таких материалов достаточно сложен, это длительный и многоступенчатый процесс, требующий жестких условий ведения процесса, большого расхода реагентов, высоких температур, использование автоклавного оборудования и органических темплатов. Несмотря на высокие эксплуатационные характеристики эти сорбенты не нашли применения в промышленности в связи со сложностью синтеза, а следовательно высокой ценой конечных продуктов. С этой точки зрения, несомненный интерес представляют новые, менее затратные варианты их получения. Одним из альтернативных источников титана при синтезе сорбента может служить сульфат титанила и аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (СТА), который может быть получен при переработке практически любого титанового сырья, в том числе и из техногенных титаносодержащих отходов. Это направление в литературных источниках практически не освещено, хотя интересно с точки зрения возможности получения новых научных и практических результатов.

В данной работе впервые показано, что взаимодействие кристаллической титановой соли (СТА) с фосфорной кислотой сопровождается образованием фазы кислого фосфата титана состава  $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При этом процесс протекает в течение 4 часов без нагревания и применения специального оборудования.

На основании результатов физико-химического исследования продуктов синтеза, образующихся в системе  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , проведен анализ взаимосвязи условия синтеза - фазовый состав - ионообменные свойства и предложен механизм кристаллизации конечной фазы фосфата титана при гетерогенном синтезе.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта №17-19-01522*

## **СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ В УСЛОВИЯХ МЕХАНОАКТИВАЦИИ СИСТЕМЫ $\text{TiO}(\text{OH})_2 - \text{SiO}_2 - \text{NaOH}$**

Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ*

*РАН. 184209 Апатиты, Академгородок, 26а.*

*[gerasimova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:gerasimova@chemy.kolasc.net.ru)*

Механоактивация достаточно широко используется при проведении процессов в твердофазной системе. Сопровождающие процесс механоактивации факторы - образование новой поверхности, выделение тепла, рост числа дефектов в кристаллах и т.п., приводят к возбуждению твердофазной химической реакции. Твердофазные реакции происходят не во всем объеме реагирующих веществ. Поэтому число контактов и площадь контакта имеют при этом определяющее значение. Оборудование должно обеспечивать максимальную вероятность создания условий к возникновению как большого числа ультрадисперсных частиц, так и, соответственно, значительное число контактов реагентов друг с другом за счет многократного повторения циклов, в ходе которых протекает твердофазная реакция.

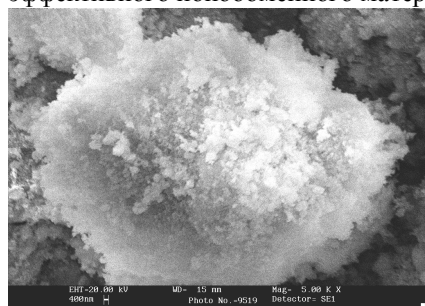
Авторами изучены структурно-морфологические преобразования в твердофазной системе в условиях механоактивации смесей, состоящих из  $\text{TiO}(\text{OH})_2 - \text{SiO}_2 - \text{NaOH}$ . Исследования по механической активации смесей проводили в планетарной мельнице Pulverisette -7. Соотношение (по массе) шаров к исходной смеси - 10:1, диаметр шаров 10 мм. Методами рентгенографии и электронной микроскопии проведен

анализ твердых фаз, образующихся после механоактивации и после последующей их обработки в автоклаве. Установлена взаимосвязь между продолжительностью измельчения и глубиной структурно-морфологических изменений твердой фазы. Исследования позволили сделать некоторые выводы.

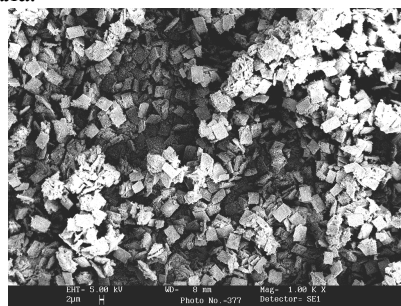
- Механоактивация смеси ( $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ) при заданных параметрах процесса приводит к образованию кристаллитов размером 10-12 нм (по данным расчета с использованием функции псевдо-Фойгта). Возникающие при этом микронапряжения, приводят к искажению кристаллической решетки.

- Морфология частиц при ультраизмельчении существенно зависит от способа подачи компонентов смеси (последовательность дозировки) на механическую активацию, а также от режимов проведения процесса, в частности от его продолжительности.

- Показано, что в процессе ультратонкого измельчения смеси  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaOH}$  в течение 1ч достигается такая степень активации частиц исходных компонентов, которая обеспечивает значительное ускорение химических превращений при последующем автоклавном синтезе титаносиликата с кристаллической структурой подобной минералу, в частности зориту, используемому в качестве эффективного ионообменного материала.



а



б

Рис. СЕМ-изображение а-частицы после мельницы б- кристаллы после автоклава. По данным РФА синтезирован щелочной титаносиликат со структурой подобной минералу зорит  $\text{Na}_6\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{O},\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

## ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ СИНТЕЗ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Гопин А.В., Долгова В.К., Николаев А.Л.

*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

[alexgopin@gmail.com](mailto: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, а также в различных композитных материалах медицинского назначения. Кроме того он обладает такими свойствами как биосовместимость, osteoconductive и биоактивность.

Широкий спектр применения гидроксиапатита и его функциональных аналогов определяет разнообразие требований, предъявляемых к размеру его кристаллов, их морфологии, адсорбционным свойствам, способности к агрегированию, скорости растворения и др. Основной методической задачей, в связи с этим, является разработка подходов, позволяющих оптимальным с точки зрения простоты технологического исполнения и вариативности результатов способом добиться требуемых параметров.

В настоящее время для получения различных фосфатов кальция активно разрабатывается ферментативный метод синтеза. Суть этого метода заключается в образовании нерастворимых фосфатов кальция путём ферментативного гидролиза его растворимых органических фосфатов. В качестве фермента, как правило, используется щелочная фосфатаза, осуществляющая гидролиз органических фосфатов в соответствующих областях pH. Метод обеспечивает заданную локализацию фазообразования, определяемую локализацией фермента, позволяет управлять формой, размером, степенью кристалличности составом и кинетикой образования фосфатов кальция.

В настоящей работе был проведен синтез фосфатов кальция при гидролизе глицерофосфата кальция щелочной фосфатазой в водных растворах в различных условиях. Синтезированные ферментативным методом частицы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, адсорбции азота и сканирующей электронной микроскопии. В результате синтеза происходило образование сферических частиц различных фосфатов кальция со сложной текстурой, причем размер и фазовый состав этих частиц зависят от состава раствора и концентрации фосфатазы. Установлено, что в процессе формирования твердой фазы фосфатов кальция при ферментативном гидролизе условно можно выделить несколько стадий – образование аморфной фазы, агрегация с образованием непористых агрегатов с небольшой удельной поверхностью, их рост и перекристаллизация в гидроксиапатит с образованием высокопористых частиц с высокой удельной поверхностью.

Полученные соединения обладают высокой удельной поверхностью и пористостью, способностью образовывать агрегаты сферической формы (в некоторых случаях полые). Такое сочетание свойств позволяет рассматривать их в качестве носителей лекарственных соединений и сорбентов различного рода поллютантов.

### **ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ДИСПЕРСНОСТЬ ПРЕКУРСОРОВ ИТОГОВОГО СОСТАВА 8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-92ZrO<sub>2</sub> (МОЛ.%), ПОЛУЧЕННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

Курапова О.Ю., Пажельцев В.В., Никифорова К.В., Грегга М.Е., Конаков В.Г.  
*Санкт-Петербургский государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия*  
[olga.yu.kurapova@gmail.com](mailto:olga.yu.kurapova@gmail.com)

В последнее время, в связи с необходимостью получения наноразмерных прекурсоров в значительных количествах все больше внимания уделяется методу гидротермального синтеза благодаря его простоте, а также возможности кристаллизации твердых растворов (в том числе, на основе диоксида циркония) при относительно низких температурах. В литературе встречаются работы, посвященные разнообразным вариантам гидротермального синтеза, как, например, гидротермальная кристаллизация, гидротермальное осаждение, гидротермальное окисление и т.д. При получении наноразмерных прекурсоров оксидной керамики, а также цеолитов, силикатов, сульфидов гидротермальный синтез обладает рядом преимуществ перед другими термическими методами, как контроль стехиометрии получаемых твердых растворов, размера частиц дисперсной фазы в широких пределах, а также их морфологии.

Таким образом целью данной работы стало изучение влияния гидротермального синтеза на процессы кристаллизации в прекурсор на основе ZrO<sub>2</sub> в критических и субкритических условиях.

Гель итогового состава 8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-92ZrO<sub>2</sub> (мол. %) получали методом золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения из 0.1М раствора исходных солей ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5,5H<sub>2</sub>O, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Осадителем выступал 1 М водный раствор аммиака, T=20°C, pH=9-10. Далее, промытый до нейтральной среды гель подвергали дегидратации с помощью лиофильной сушки (Labconco, 11 chamber, USA, 0.018 мм.рт.ст., 24 ч.).

Как свежеприготовленный гель, так и полученные аморфные порошки подвергали гидротермальному синтезу при разных температурах (160-280°C, 1 час) и, далее, сушили до постоянной массы при 110°C, чтобы установить фазовый состав и температуры кристаллизации твердого раствора. Для этого образцы, полученные в ходе работы, комплексно исследовали следующими методами: синхронный термический анализ (СТА, калориметр STA 409 C/4/G Jupiter, NETZSCH); рентгенофазовый анализ (РФА, SHIMADZU XRD-6000, Cu-K<sub>α</sub> излучение, λ= 1,54 Å при комнатной температуре), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, Hitachi S-3400N), метод лазерной седиментографии (PSD-анализ, Horiba partica LA-950).

С помощью РФА было показано, что начало кристаллизации в прекурсор, полученном в критических условиях, наблюдается при 200°C. Повышение температуры синтеза вплоть до 320°C приводит к получению кубического твердого раствора на основе диоксида циркония, характеризующегося низкой кристалличностью. Прекурсор, полученный в субкритических при 200°C является рентгеноаморфным. Методом лазерной седиментографии было установлено, что дисперсность порошков меняется немонотонно, а средний размер агломератов в порошках, полученных в субкритических условиях, лежит в пределах 0.97-1.36 мкм. Исследование проведено в рамках НИР специальная стипендия президента для молодых ученых СП-1967.2016.1. Исследования термозволюции в прекурсорах методом СТА проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

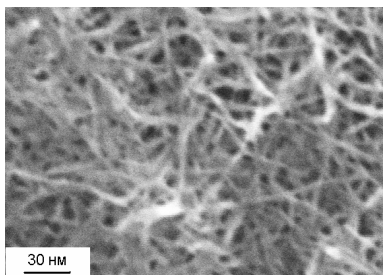
### **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ИХ СИНТЕЗА МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ**

Толстой В.П., Лобинский А.А., Кодинцев И.А., Патрушев Д.А.  
*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия*  
[v.tolstov@spbu.ru](mailto:v.tolstov@spbu.ru)

Как известно, метод ионного наслаивания (ИН) [1, 2], как один из методов синтеза тонких слоев неорганических и органических веществ на поверхности широкого круга подложек, основан на последовательных и многократных обработках подложек в растворах электролитов, которые при взаимодействии на поверхности образуют слой труднорастворимого соединения с толщиной, задаваемой числом циклов обработки. В этих условиях создаются уникальные условия образования нанокристаллов,

которые существенно отличаются от образования их в “смесевом” режиме. Например, в условиях ИН зародыши растущих нанокристаллов на каждом цикле синтеза попеременно попадают в избытки растворов каждого из реагентов и это, как оказалось, во многом определяет их морфологию.

В докладе рассматриваются закономерности образования нанокристаллов благородных металлов (в основном Au и Ag), слоистых двойных гидроксидов (Zn-Co-OH, Zn-Ni-OH), оксидов металлов ( $MnO_2 \cdot nH_2O$  и  $NiO_{1+x} \cdot nH_2O$ ), а также  $LaPO_4 \cdot nH_2O$  и  $LaF_3 \cdot nH_2O$  и их композитов с графеном. Так, при синтезе слоев оксидов найдены условия образования 2D нанокристаллов с отличной от планарной морфологией и толщинами каждого из нанолayers от 4 до 8 нм, а при синтезе слоев  $LaPO_4 \cdot nH_2O$  – нанокристаллов с морфологией нанопроволок диаметром около 5 нм и длиной до 150 нм (рис. 1). На основе экспериментальных результатов для каждого из соединений построены модели последовательно протекающих на поверхности реакций, которые позволяют объяснить наблюдаемые эффекты.



**Рис. 1.** Электронная микрофотография слоя нанокристаллов  $LaPO_4 \cdot nH_2O$ , синтезированного методом ИН

Приводимый в докладе экспериментальный материал показывает, что при синтезе методом ИН отмеченных соединений на поверхности подложек образуются слои, состоящие из нанокристаллов с размерами и формой, задаваемыми условиями синтеза. Изучение, например, электрохимических свойств нанокристаллов оксидов никеля, кобальта, марганца и др. показало, что они могут быть рекомендованы в качестве новых высокоэффективных электродных материалов ряда электрохимических сенсоров, источников тока и электролизеров воды.

*Тематика данной работы частично поддержана грантом РФФИ № 18-19-00370.*

1. В.П. Толстой. *Успехи химии*, 1993, **62**, 260-266.
2. В.П. Толстой. *Успехи химии*, 2006, **75**, 183-199.

### **ХИРАЛЬНЫЕ КРЕМНИЙХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИЕ ГЛИЦЕРОГИДРОГЕЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ БИОМИМЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ**

Шиповская А.Б.<sup>1</sup>, Журавлева Ю.Ю.<sup>1,2</sup>, Малинкина О.Н.<sup>1</sup>, Зудина И.В.<sup>1</sup>  
Хонина Т.Г.<sup>3</sup>, Гегель Н.О.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*

<sup>2</sup>*Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов, РАН, Саратов, Россия*

<sup>3</sup>*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского, РАН, Екатеринбург, Россия*

[ShipovskayaAB@yandex.ru](mailto:ShipovskayaAB@yandex.ru)

В работе рассматриваются особенности стереоструктуры и свойств хиральных кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей, полученных биомиметическим золь-гель синтезом с использованием в качестве предшественника тетраглицеролата кремния, а в качестве структурообразующего темплата – диастереомернообогатенных комплексов («быстро диссоциирующих» солей) хитозана с диастереомерами *L*- и *D*-аскорбиновой кислоты. Кремнийхитозансодержащие глицерогидрогели формировали в виде объемных монолитов и в виде тонкопленочных (толщиной менее 5 мм) пластин.

Хиральность диастереомерных полисолей хитозана с *L*-, *D*-аскорбат-анионами, входящих в состав глицерогидрогелей, оценивали методами кругового дихроизма, дисперсии оптического вращения и поляризационной микроскопии. Выявлено, что соли *L*- и *D*-аскорбата хитозана в водной среде различаются длиной волны дихроичной полосы и значениями ее удельной эллиптичности, а также знаком и типом дисперсии удельного оптического вращения. При высаживании *L*-аскорбата хитозана спиртовым раствором *L*-ментола образуются анизодиаметрические частицы с ярко выраженной оптической анизотропией, *D*-аскорбата хитозана – плотно упакованные конфокальные домены сферической формы.

Изучение влияния изомерии хирального лиганда полисоли на протекание биомиметического золь-гель синтеза показало, что *D*-аскорбат хитозана оказывает замедляющее действие на кинетику гелеобразования по сравнению с *L*-аскорбатом хитозана. Тонкие глицерогидрогелевые пластины на основе *L*-, *D*-аскорбата хитозана показывают при одноосном растяжении типичные для псевдопластических материалов кривые «напряжение–деформация», однако значительно различаются значениями упруго-пластических параметров: образцы на основе *D*-аскорбата хитозана характеризуются более высокими значениями разрывного напряжения и деформации при разрыве и более низким значением модуля Юнга.

Культивирование эпителиальных клеток *in vitro* в присутствии терапевтических доз кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей на основе диастереомерных полисолей хитозана показало отсутствие цитотоксичности. При этом глицерогидрогель на основе *D*-аскорбата хитозана ускорял процессы пролиферации клеток тестовых культур как по сравнению с *L*-аскорбатом хитозана, так и по сравнению с контролем. Установлено также, что ранозаживляющая активность *D*-аскорбата хитозана статистически значимо выше по сравнению с *L*-аскорбатом хитозана. Проведенное микробиологическое исследование и просвечивающая микроскопия выявили, что соль хитозана с *D*-аскорбиновой кислотой вызывает более глубокие деструктивные изменения клеточных структур и проявляет наибольшую антибактериальную активность в отношении *S.aureus* 209P и *E.coli* 113-13.

Обсуждается возможный механизм влияния стереоизомерии хирального лиганда на свойства и биологическую активность кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелевых биоподобных материалов. Работа выполнена при поддержке РФФ (проект номер 17-73-10076).

### **ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА БАРИЯ В ДО- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ**

Холодкова А.А.<sup>1,2</sup>, Данчевская М.Н.<sup>1,2</sup>, Ивакин Ю.Д.<sup>1</sup>, Муравьева Г.П.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия  
<sup>2</sup>Московский Политех, Москва, Россия  
*anastasia.kholodkova@gmail.com*

В работе изучен процесс формирования нанокристаллов титаната бария (40-100 нм) в среде пара воды (в докритических условиях) и в сверхкритическом водном флюиде. Данный процесс лежит в основе энергосберегающего и экологически чистого способа получения BaTiO<sub>3</sub> для керамического производства в микроэлектронной отрасли [1].

Для синтеза BaTiO<sub>3</sub> были использованы исходные вещества BaO и TiO<sub>2</sub>. Сухую механическую смесь реагентов помещали в автоклав и выдерживали в среде докритического пара или сверхкритического водного флюида при температуре 130-400°C и давлении 0,27-26,00 МПа на протяжении времени от 0 до 20 ч. На основании кинетических данных, полученных с помощью рентгенофазового анализа синтезированных образцов, а также исследования структуры кристаллов методом ПЭМ было установлено, что превращение смеси BaO и TiO<sub>2</sub> в атмосфере пара воды при 130-150°C и 0,27-0,48 МПа происходит по твердофазному механизму через насыщение матрицы TiO<sub>2</sub> ионами Ba<sup>2+</sup> и перестройку структуры рутила в перовскит.

Исследование влияния различных добавок в реакционную смесь на скорость ее превращения в BaTiO<sub>3</sub> позволило установить, что в рассматриваемых условиях твердофазный процесс реализуется благодаря активирующему влиянию протонов. Молекулы H<sub>2</sub>O испытывают диссоциативную адсорбцию на поверхности TiO<sub>2</sub>. Образовавшиеся протоны проникают в кристаллическую решетку рутила, разрывают в ней связи Ti-O и обеспечивают повышенную твердофазную подвижность.

Переход реакционной среды в сверхкритическое состояние (400°C, 26,00 МПа) позволяет достигнуть полного превращения эквимольной смеси реагентов в BaTiO<sub>3</sub> [2], тогда как в докритической среде это возможно при мольном соотношении Ba:Ti > 1. Это объясняется более высокой химической активностью молекул воды в сверхкритической области за счет разрыва водородных связей [3].

1. М.Н. Данчевская, Ю.Д. Ивакин, А.А. Холодкова. *Патент РФ №2637907С1* от 7.12.2017.
2. А.А. Kholodkova, М.Н. Danchevskaya, Yu.D. Ivakin, G.P. Muravieva. *J. Supercritical Fluids*, 2016, **117**, 194-202.
3. G. Brunner. *Hydrothermal and Supercritical Water Processes*, 2014, **5**, 9-93.

## **ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ Н-АЛКАНОВ В НАНОЭМУЛЬСИЯХ**

Курьяков В.Н.<sup>1</sup>, Иванова Д.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

[vladimir.kuryakov@ipng.ru](mailto:vladimir.kuryakov@ipng.ru)

Одно из применений парафиновых эмульсий – гидрофобизация материалов, например, при производстве ДСП плит и бетонных конструкций. Парафиновые эмульсии применяются для полирования и покрытия бумаги. Перспективным считается применение парафиновых эмульсий в качестве теплоносителей в виде систем изменяющих свое фазовое состояние (*Phase Change Material, PCM*). Использование таких материалов позволяет более эффективно аккумулировать тепловую энергию и высвобождать теплоту в определенном интервале температур при фазовых переходах. Распространенными методами исследований фазовых переходов парафинов являются адиабатическая и дифференциально сканирующая калориметрия. Для исследований ротационных фаз парафинов используют методы рентгеновской дифракции. В данной работе авторами предложена оригинальная методика определения температур фазовых переходов парафинов (плавление, кристаллизация и ротаторные фазы), основанная на оптических методах. Особенностью данного метода является то, что парафин для исследований представлен в виде наноэмульсии в воде с характерным размером эмульсии около 100 нм.

Используя метод ультразвукового диспергирования и последующее фильтрование через фильтры с размером пор 0,45 мкм, 0,2 мкм и 0,1 мкм приготовлены наноэмульсии индивидуальных парафинов от C<sub>19</sub>H<sub>40</sub> до C<sub>28</sub>H<sub>58</sub> в воде, разной дисперсности, без добавления ПАВ. Размер (радиус) капель эмульсий был измерен различными экспериментальными методами: методом динамического рассеяния света, методом сканирующей электронной микроскопии, методом атомно-силовой микроскопии. Средний размер эмульсий определенный разными методами от 35 до 150 нм. Для исследуемых эмульсий измерен зета-потенциал от -20 до -35 мВ. Используя предложенный ранее метод определения температур фазовых переходов парафинов в эмульсиях [1, 2], базирующийся на измерении температурной зависимости интенсивности рассеянного света (статическое рассеяние света), для исследуемых эмульсий определены температуры фазовых переходов плавления/кристаллизации, температуры перехода типа кристалл-кристалл (ротаторные фазы) и температурный гистерезис между этими процессами. Аналогичная техника и методика ранее была использована для определения фазовых переходов в везикулах [3]. Определенные таким образом температуры фазовых переходов для исследованных н-алканов совпадают с известными литературными данными. Определение температур фазовых переходов парафинов – актуальная задача при добыче, переработке и транспортировке нефти [4]. Исследования методом динамического и статического рассеяния света были выполнены на оборудовании Photocog Compact-Z (Россия).

1. Д.Д. Иванова, К.И. Киенская, В.Н. Курьяков. Материалы VI Всероссийской школы-конференции молодых ученых, 2017, г. Ив.: Иван. гос. ун-т, 102-105.
2. Д.Д. Иванова, К.И. Киенская, В.Н. Курьяков. Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр., 2017, Т. XXXI, 4 (185), 88-90.
3. V.P. Voronov, V.N. Kuryakov, A.R. Muratov. ЖЭТФ, 2012, **142**, 1258.
4. В.П. Воронов, В.Н. Курьяков, А.Р. Муратов. Актуальные проблемы нефти и газа, 2017, 2 (17).

## **ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЭМУЛЬСИЙ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ Н-АЛКАНОВ МЕТОДАМИ ДИНАМИЧЕСКОГО И СТАТИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

Курьяков В.Н.<sup>1</sup>, Иванова Д.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

[vladimir.kuryakov@ipng.ru](mailto:vladimir.kuryakov@ipng.ru)

Метод динамического рассеяния света (Dynamic Light Scattering - DLS) – это метод предназначенный для измерения размеров нано- и субмикронных частиц в жидкости в диапазоне размеров от 0,5 нм до нескольких микрометров. Статическое рассеяние света – измерение интегральной интенсивности рассеянного света под определенным углом. В докладе приводятся результаты исследований фазовых переходов (плавление, кристаллизация, ротаторные фазы парафинов) методом динамического и статического рассеяния света в водных эмульсиях индивидуальных парафинов C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>, C<sub>23</sub>H<sub>48</sub> и C<sub>28</sub>H<sub>58</sub> и их смесях с различной концентрацией компонент. Эмульсии приготовлены методом ультразвукового диспергирования без использования поверхностно-активных веществ и оставались устойчивыми в течение года.

Используя метод динамического и статического рассеяния света, проведены исследования эмульсий в широком интервале температур. Фазовые переходы жидкость-твердое тело (плавление и кристаллизация) и фазовые переходы ротаторных фаз парафинов в приготовленных образцах сопровождаются яркими особенностями на измеряемых температурных зависимостях интенсивности рассеянного света. Это связано как с изменением показателя преломления парафина при фазовых переходах, так и с изменением размера парафиновых частиц при плавлении или кристаллизации вследствие изменения плотности. Авторами предложена новая методика определения температур фазовых переходов парафинов основанная на анализе температурных зависимостей интенсивности рассеянного света [1, 2]. Для исследований методом рассеяния света достаточно небольшого количества образца, от 1 мг для исследованных парафинов. Результаты измерений имеют хорошую воспроизводимость. Полученные результаты для индивидуальных парафинов совпадают с экспериментальными данными других авторов. В работе показано, что методом динамического и статического рассеяния света можно не только измерить размер парафиновых эмульсий, но и определить интервал температур плавления парафинов в эмульсии. Предложенная методика позволяет проводить исследования влияния различных факторов на температуры фазовых переходов парафинов, таких, как примеси к парафинам, размер эмульсии, давление, примеси в дисперсионную среду и др. Определение температур фазовых переходов парафинов – актуальная задача при добыче, переработке и транспортировке нефти [3]. Исследования методом динамического и статического рассеяния света были выполнены на оборудовании Photocor Compact-Z (Россия).

1. Д.Д. Иванова, К.И. Киенская, В.Н. Курьяков. Материалы VI Всероссийской школы-конференции молодых ученых, 2017, г. Ив.: Иван. гос. ун-т, 102-105.
2. Д.Д. Иванова, К.И. Киенская, В.Н. Курьяков. Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр., 2017, Т. XXXI, 4 (185), 88-90.
3. В.П. Воронов, В.Н. Курьяков, А.Р. Муратов. Актуальные проблемы нефти и газа, 2017, 2 (17).

## **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

Курьяков В.Н.

*Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия  
ООО «Фотокор», Москва, Россия*

Метод динамического рассеяния света (*Dynamic Light Scattering, DLS*) – это метод предназначенный для измерения размеров нано- и субмикронных частиц в жидкости в диапазоне размеров от 0,5 нм до нескольких микрометров [1]. Измерения данным методом основаны на анализе спектра рассеянного на частицах лазерного излучения. Данный метод позволяет изучать такие объекты, как: наночастицы, золи, микро- и наноэмульсии, мицеллы, белки и другие объекты субмикронного размера. Метод применим для исследования процессов агрегации и критических явлений, для исследований фазовых и структурных переходов в нано- и субмикронных объектах в жидкостях. Измерения данным методом могут быть реализованы в широком интервале температур и давлений.

Данный метод используется технологами производств для измерения размеров наночастиц в продукции, оценки их стабильности во времени и под воздействием различных факторов. Специалисты фармацевтической отрасли используют данный метод для контроля за нано-капсулами или нано-контейнерами, которые используются для транспортировки активного вещества в организме человека. Косметологи используют метод динамического рассеяния света для измерения размера и оценки стабильности косметических нано- и микроэмульсий типа масло в воде и вода в масле. В нефтегазовой отрасли данный метод используют для исследований процесса агрегации тяжелых фракций нефти. Биофизики используют данный метод для измерений размеров белков и определения температуры денатурации белка. При производстве современных строительных материалов данный метод используют для контроля размера и стабильности нано- и субмикронных модифицирующих добавок. В пищевой отрасли данный метод может быть использован для измерений жировых эмульсий и оценки их стабильности.

В ходе лекции будут рассмотрены физические основы метода динамического рассеяния света, рассмотрены особенности применения данного метода для измерений нанообъектов различной природы, рассмотрены вопросы применения данного метода для высококонцентрированных образцов и непрозрачных жидкостей.

1...Сайт Российской компании, производителя приборов динамического рассеяния света [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.photocor.ru> (дата обращения: 20.04.2018).

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Панасюк Г.П. \*, Козерожец И.В., Семенов Е.А., Азарова Л.А.  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова,  
Российской академии наук, Москва  
Email: [panasyuk@igic.ras.ru](mailto:panasyuk@igic.ras.ru)

Предложен новый метод синтеза наноразмерных порошков оксидов ( $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) путем последовательной термической обработки при температуре  $350^\circ\text{C}$  и затем при  $800^\circ\text{C}$  насыщенных растворов солей этих элементов (хлоридов, оксихлоридов, нитратов и др.) и сахарозы. Определены физико-химические и технологические свойства синтезированных материалов

Средний размер частиц	10-40 нм
Коэффициент теплопроводности	0.02 Вт/(м*К)
Площадь удельной поверхности	200 м <sup>2</sup> /г
Удельный объем пор	0.089 см <sup>3</sup> /г
Насыпная плотность	0.015 г/см <sup>3</sup>
Средний размер пор	1.87 нм

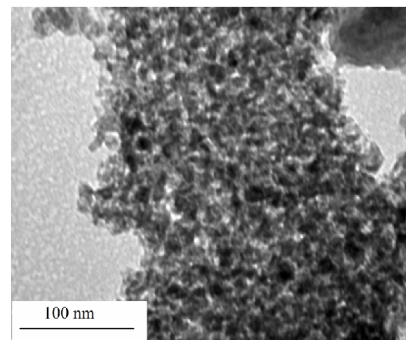
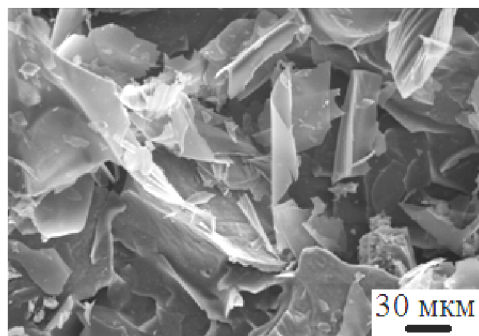
Предложенный метод является дальнейшим развитием метода Печини. В методе Печини в растворы солей металлов добавляют лимонную кислоту или смесь лимонной кислоты с этиленгликолем, упаривают раствор и затем сжигают. Образующийся пепел после перетиравания нагревают при более высокой температуре. Вместо лимонной кислоты можно использовать любое легко воспламеняющееся вещество, образующее устойчивые соединения с солями металлов. Предложенным методом были получены агрегаты размером менее 1 микрона состоящие из нано размерных кристаллитом. Метод сжигания имеет множество разновидностей, в частности широко используемый глицин нитратный метод, в котором в качестве органического компонента используется глицин (аминоуксусная кислота)

Во всех методах сжигания образуются крупные устойчивые агрегаты. Реализация процесса достаточно дорога и экологически затруднена.

В предложенном методе исключается стадия сжигания, диспергирование осуществляется за счет вспучивания соединения металла с сахарозой и может быть проведено в замкнутом объеме. При этом образующаяся промежуточная фаза содержащая продукты деструкции сахара имеет самостоятельное прикладное значение, в частности после гидрофобизации может использоваться как теплоизоляционный строительный материал, для сбора нефти в чрезвычайных ситуациях. Образующийся после финального прогрева оксид представляет материал с низкой плотностью и теплопроводностью, легко диспергируемый до наноразмерных кристаллов и может найти широкое применение.

Метод является универсальным. Предложенным методом были синтезированы и исследованы нано размерные оксиды алюминия, магния и цинка.

В таблице представлены свойства  $\gamma$ -оксида алюминия синтезированного по предложенному методу.



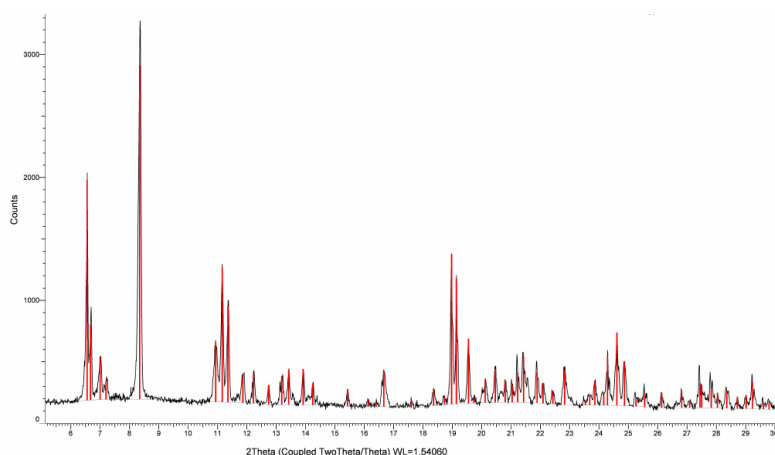
Микрофотографии этого образца представлены на рисунке



## **ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА СОСТАВА $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8,2 (CH_3)_2SO \cdot 2,2 H_2O$**

Азарова Л.А., Кириленко И.А., Панасюк Г.П.  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,  
Российской Академии Наук, Москва  
Email: [panasyuk@igic.ras.ru](mailto:panasyuk@igic.ras.ru)

Ранее [1] было обнаружено явление стеклообразования в системе  $Al_2(SO_4)_3$ -  $(CH_3)_2SO$ -  $H_2O$ . По разработанному методу было синтезировано стекло состава  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8,2 (CH_3)_2SO \cdot 2,2 H_2O$  и исследована его кристаллизационная устойчивость. Показано, что при температуре 98°C стекло переходит в кристаллическое состояние. Методами РФА и ИКС было проведено исследование полученного, не описанного ранее, соединения, дифрактограмма которого представлена на рисунке.. Исследование методом ИКС показало полное отсутствие воды и сульфата алюминия, что позволило предположить, что данное соединение представляет кристаллы состоящие только из  $Al[(CH_3)_2SO]_n$ . Представлены возможные структуры полученного соединения



И.А.Кириленко,Л.И.Демина Стеклообразование в системе  $Al_2(SO_4)_3$ -  $(CH_3)_2SO$ -  $H_2O$ .  
Журнал неорганической химии 2018 г. в печати

## **ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ НА ЖЕЛЕЗО ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

Гришина Е.П.<sup>1</sup>, Малова А.А.<sup>1,2</sup>, Кудрякова Н.О.<sup>1</sup>, Раменская Л.М.<sup>1</sup>, Беляев С.В.<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
<sup>3</sup>Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Иваново  
[epg@isc-ras.ru](mailto:epg@isc-ras.ru)

Покрyтия на металлах, полученные золь-гель методом, являются перспективными в качестве метода защиты от коррозии. Формируемые химически стойкие слои на основе оксидов металлов изолируют поверхность обрабатываемого металла от коррозионно-активной среды. Оксид алюминия имеет высокую химическую и термическую стойкость, что является предпосылкой для его применения в целях защиты металлов от различных видов коррозии.

В данной работе для получения пленки оксида алюминия на железе был использован процесс Йолдаса. Золь гидроксида алюминия получали путем гидролитической поликонденсации изопропоксида алюминия (Acros organics, 98%) с участием регуляторов скорости процесса (катализаторов) – органических (янтарной, лимонной) и неорганических (азотной) кислот (pH≈3) при температуре ≥90°C. Получали стабильный непрозрачный коллоидный раствор, максимальный размер частиц гидроксида алюминия в гелях не зависел от природы кислоты и составлял 135-140 нм. Покрyтие наносили на тщательно обезжиренные плоские образцы ламельного железа погружным методом при комнатной температуре. Время выдержки образцов в коллоидном растворе составляло 1-1.5 мин. Образцы подвергали отжигу в воздушной атмосфере при температуре 400°C.

Опыт проведения гидролитической поликонденсации изопророксида алюминия с кислотным катализатором показал, что образцы подвержены интенсивной коррозии либо непосредственно в коллоидном растворе (с применением азотной кислоты), либо при низкотемпературной сушке на воздухе (при использовании органических кислот).

В процессе термофиксации сплошность нанесенного слоя нарушается, пленка имеет «островковый» характер (рис.1а). «Островки» покрытия пористые (рис.1б) и состоят из смеси оксидов железа и алюминия, причем оксида алюминия, включенного в пленку, тем больше, чем больше время нанесения пленки. В 3%-ном растворе хлорида натрия измерены и сопоставлены электрохимические характеристики (стационарные потенциалы, диаграммы Эванса и Найквиста) образцов железа с покрытием и без него.

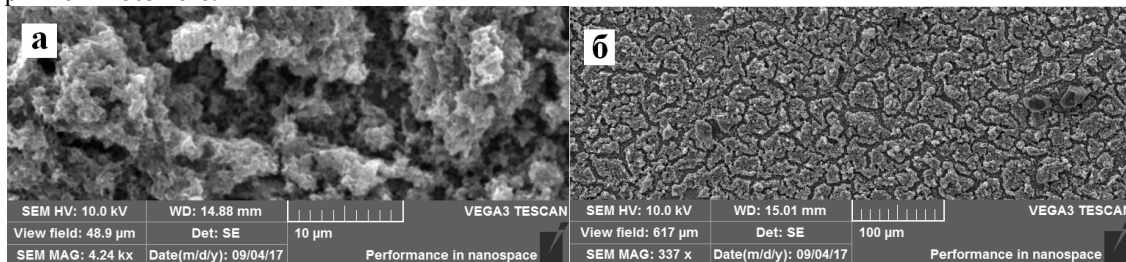


Рис.1. SEM изображения оксидных пленок, полученных на железе в золе гидроксида алюминия в присутствии  $HNO_3$ , отжиг при  $400^\circ C$ . Время выдержки в реакционной среде 1.5 минуты

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ [18-43-370030-p-a](#)

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ Тi-ДОПИРОВАННЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ НИКЕЛЯ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Пивоварова Л.Н.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

[maslennikova.tp@iscras.ru](mailto:maslennikova.tp@iscras.ru)

Синтез и исследование свойств наночастиц является важной задачей, направленной на решение проблем создания новых материалов с уникальными свойствами.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния добавок оксида и фторида титана (IV) в смесь прекурсоров и концентрации щелочной среды гидротермальной реакции на образование и морфологию наночастиц в системах  $NiO-SiO_2-TiO_2(TiF_4)-H_2O$  с выявлением параметров и возможностью синтеза гидросиликатных нанотрубок  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ , содержащих в своей структуре титан.

Гидротермальный синтез образцов был проведен из смесей  $Ni(OH)_2$  (имп.),  $NiSiO_3$  (имп.) с соотношением  $NiO : SiO_2 = 3 : 2$ . В качестве источника титана в реакционную смесь добавляли  $TiO_2$  и  $TiF_4$  («Aldrich»). Соотношение исходных прекурсоров варьировалось. Обработка смесей была проведена в стальных автоклавах с платиновыми тиглями в течение 24 ч при давлении 70 МПа, в присутствии водного раствора  $NaOH$  с концентрацией от 1 до 3 масс. %. Температура обработки составляла от  $350$  до  $400^\circ C$ . Все полученные образцы были исследованы методами РФА, ИК-спектроскопии, ДТА/ТГ и ПЭМ, определены текстурные характеристики образцов.

В результате установлено, что добавление оксида и фторида титана в реакционную смесь не препятствовало кристаллизации нанотрубок Ni-гидросиликата, однако монофазный продукт получен не был. Помимо гидросиликатных нанотрубок со структурой пекораита, в качестве примесей в продуктах синтеза были зафиксированы пластинчатые слоистые Ni-монтмориллониты, пластинчатый Ni-непуит, титанат никеля и, в единичных случаях, анатаз. Повышение температуры синтеза с  $350^\circ C$  до  $400^\circ C$  способствовала образованию более длинных Ni-гидросиликатных нанотрубок. Длина трубок увеличилась от 100-150 до 200-400 нм. Диаметры нанотрубок составляли: внешний - 21-26 нм, внутренний – 8-13 нм. Зафиксировано уменьшение межплоскостного расстояния (d/n) в нанотрубках, что является подтверждением изменения кристаллической структуры гидросиликатной нанотрубки, возможно вследствие внедрения атомом титана в структуру синтетического пекораита.

Установлено наличие атомов титана в структуре нанотрубок и нанопластин (по данным EDX-анализа, снятым от наночастиц), что позволяет сделать вывод о вхождении небольшого количества титана в структуру пекораита, непуита и Ni-монтмориллонитов.

Таким образом, получены слоистые Ni-гидросиликаты трубчатой и пластинчатой морфологии  $(\text{Ni}, \text{Ti})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  с частичным замещением Ni на Ti в октаэдрическом слое структуры [1]. Синтезированные наночастицы могут быть потенциально использованы в качестве материалов сорбентов и каталитических систем.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60201 мол\_а\_дк).*

1. Т.Р. Maslennikova, E.N. Gatina. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, **91**, 248-253.

### **ДИНАМИКА И КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ГАЗЕ С ХЕМОРЕАКТИВНЫМ ДВИЖЕНИЕМ**

Веденяпин В.В.<sup>2</sup>, Аджиев С.З.<sup>1</sup>, Батищева Я.Г.<sup>2</sup>, Волков Ю.А.<sup>2</sup>, Мелихов И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*МГУ им. М.В.Ломоносова,*

<sup>2</sup>*ИПМ им. М.В.Келдыша РАН, Москва, Россия.*

[vicveden@yahoo.com](mailto:vicveden@yahoo.com)

Мы рассмотрим важнейшие кинетические уравнения: уравнение Больцмана, которое описывает короткодействие и его важнейшее приложение – теорему о возрастании энтропии (*H*-теорема). *H*-теорема впервые была рассмотрена Больцманом (см. [1]). Эту теорему, обосновывающую сходимость решений уравнений типа Больцмана к максвелловскому распределению, Больцман связал с законом возрастания энтропии, и мы обобщаем её на процессы кристаллизации [1-7]. Мы рассматриваем обобщения уравнений химической кинетики, включающие в себя классическую и квантовую химическую кинетику для непрерывного и дискретного времени [1-7], которые в том числе описывают кристаллизацию. Рассматриваем уравнение Власова, которое описывает любое дальноедействие с её важнейшими приложениями для описания плазмы [8-12] и переход к гидродинамическим моделям кристаллизации. Рассматривается возможность учёта хемореактивного движения [13-15] для кристаллизации в газе.

1. В.В.Веденяпин, С.З. Аджиев. *УМН*, 2014, **69**, 45–80.
2. С.З. Аджиев, В.В.Веденяпин, Ю.А.Волков, И.В.Мелихов. *ЖВМ и МФ*, 2017, **57**, 2065-2078.
3. В.В.Веденяпин. *Доклады РАН*, 2008, **422**, 161–163.
4. С.З. Аджиев, В.В.Веденяпин. *ЖВМ и МФ*. 2007, **47**, 1045–1054
5. S.Z.Adzhiev, I.V.Melikhov, V.V.Vedenyapin. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2017, **480**, 39-50.
6. S.Z. Adzhiev, I.V. Melikhov, V.V. Vedenyapin. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2017, **48**, 60-69.
7. S.Z. Adzhiev, I.V. Melikhov, V.V. Vedenyapin. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, **788**, 012001.
8. В.В.Веденяпин. *Доклады АН СССР*, 1986, **290**, 777-780.
9. В.В.Веденяпин. *Доклады РАН*, 1992, **323**, 1004-1006.
10. В.В.Веденяпин, Н.Н.Фимин. *Доклады РАН*, 2012, **446**, 142-144.
11. В.В.Веденяпин, М.А.Негматов. *Доклады РАН*, 2013, **449**, 521-526.
12. В.В.Веденяпин, М.А.Негматов, Н.Н.Фимин. *Изв. РАН. Сер. матем.*, 2017, **3**, 45–82.
13. В.В.Веденяпин. *Математическое моделирование*. 2006, **18**, 77-85.
14. В.В.Веденяпин, Я. Г. Батищева, Мелихов И. В., Горбачевский А. Я. *Доклады РАН*, 2003, **392**, 758-760.
15. В.В.Веденяпин, Я. Г. Батищева, Мелихов И. В., Горбачевский А. Я. *Математическое моделирование*, 2003, **15**, 6-10.

### **СИНТЕЗ $\text{PbO}_2$ , $\text{SnO}_2$ МЕТОДОМ КАРБОНИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МАТРИЦЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ СОЛЯМИ СВИНЦА И ОЛОВА**

Захаров А.Г., Прусов А.Н., Прусова С.М., Смирнов П.Р., Базанов А.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, 153045 Иваново, Академическая, 1*

[anp@isc-ras.ru](mailto:anp@isc-ras.ru)

Одним из направлений инновационных технологий является создание углеродных нанокмозитов на основе биополимеров. Это материалы с уникальными физическими и химическими свойствами, обладающие, например, сверхвысокой электропроводностью и – теплопроводностью, с высокой

удельной поверхностью, химически инертные и т.п. Специфические свойства наноматериалов обуславливают их применение в электрохимических устройствах, в процессах катализа и горения и во многих других областях. Так использование углеродной матрицы, содержащей оксиды свинца и олова, повышает эффективность катализаторов горения за счет образования сажистого (углеродистого) каркаса на поверхности горения.

Получены и исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгеноструктурного, ИК спектроскопического, термогравиметрического и электронной микроскопии углеродные нанокомпозиты, содержащие оксиды PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>. Показано, что формирование углеродных матриц на основе целлюлозы, модифицированной солями металлов, полностью завершается при 500<sup>0</sup>С.

В процессе термической обработки в инертной среде морфология целлюлозы сохраняется с поразительной точностью, но при этом изменяется макро- и микроструктура получаемой углеродной матрицы, а также форма и размеры наночастиц оксидов металлов.

Установлено влияние состава среды на полиморфные процессы самоструктурирования наночастиц оксидов исследованных металлов, а также на их форму и размеры. Модифицированные образцы целлюлозы (Ц I) имеют температуру начала и завершения интенсивной деградации ниже по сравнению с модифицированными образцами целлюлозы (Ц II, Ц II+ Ц I), т.е. имеют менее упорядоченную структуру. Однако, температурный интервал шире, чем у целлюлозы, что косвенно указывает на наличие некоторого количества более структурированных фракций у модифицированных образцов.

Величина удельной поверхности модифицированных углеродных матриц зависит от свойств модифицирующей среды и температуры термической обработки целлюлозы. Наблюдается значительный рост удельной поверхности и объема пор углеродной матрицы, по сравнению с целлюлозой.

Установлено, что повышение температуры термолиза от 500 до 800<sup>0</sup>С способствует росту размера частиц оксидов металлов от 30 до 500 нм, а также появлению, наряду с наночастицами PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, наночастиц свинца и олова. Показано, что целлюлоза, благодаря иерархической и многоуровневой организации, является перспективным прекурсором для получения углеродных металлсодержащих нанокомпозитов с воспроизводимыми свойствами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 16-03-00383).*

#### **DEVELOPMENT OF COMPLEX PREPARATIONS BASED ON TEBUCONAZOLE FOR PROTECTION OF PLANTS BY CREATION OF INNOVATIVE DELIVERY SYSTEMS BY MECHANOCHEMICAL METHODS**

<sup>1</sup>Khalikov S.S., <sup>2</sup>Malyuga A.A., <sup>2</sup>Vlasenko N.G.

<sup>1</sup>*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (RAS), Moscow, Russia (119991, Moscow, Vavilov str., 28); e-mail: [salavatkhalikov@mail.ru](mailto:salavatkhalikov@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Siberian Research Institute of Agriculture and Chemicalization of Agriculture SFSCA RAS, Krasnoobsk, Russia (630501, Novosibirsk Region, Novosibirsk District, Krasnoobsk River, PO Box 356; e-mail: [vlas\\_nata@ngs.ru](mailto:vlas_nata@ngs.ru)*

The report will present the results of studies on the creation of effective delivery systems of tebuconazole(TBC) through the development of original formulations of protectants for the treatment of cereals and potato tubers. As an original of delivery system of TBC to plant objects, the Laminariawas used. In this case, a solid dispersion (SD) of TBC with the Laminariawas obtained based on co-mechanochemical treatment on a roller mill. The composition of this SD was TBC:Laminaria = 1: 10 (conditionally designated "TL"). By the method of rolls it was shown that TL effectively reduced the infection of wheat seeds with pathogens of ordinary root rot in comparison with the control and the standard-RaxilSC. Infection of barley seeds *B. sorokiniana* in the control reached 33%. In this culture, TL was effective against helminthosporium infection (biological efficiency (BE) = 93.6%, RaxilSC= 75.8%). In the field, plants with a more healthy root system developed from the seeds treated with TL. Protected by a complex of TL plants in both phases of development intensified the biomass of the aboveground part of plants. Unlike the standard (Raxil SC), TL did not have a retardant effect on the cultures studied. The TL complex ensured better survival of wheat plants (by 9.7%) and barley (by 17.8%) in comparison with the control. From the seeds treated with the TL complex, taller plants were formed (wheat by 11.3%, barley by 15%). The collection of wheat and barley grain in experimental variants (2.73 and 2.81 t / ha) exceeded the control (2.45 and 2.51 t / ha). The yield of wheat increased by 11.4% or 0.28 t / ha, barley - by 11.9% or 0.3 t / ha. Similar increments in the variant with protected seed by RaxilSC were lower - in 1,7 (wheat) and 3,9 times (barley). Among the various techniques to protect potatoes from common diseases, the most economical and environmentally safe is the protecting of tubers. Based on TBC, suspension formulations of protectants for use on potato have been developed. The analysis of quality indicators of the obtained suspension preparations allowed selecting the most promising preparations for their biological treatment. Biological field trials of these preparations showed high efficacy against dry rot in storage and potato rhizoctonia during the growing season, as

well as increasing the productivity of the crop. Effective protectants were found that reduced the weight percentage of tubers of dry rot in comparison with the control variant, and were more effective than the standard (Colfugo Super, SC). The new preparations significantly reduced the development of the disease in the period of emergence in 5,8-7,3 times or the plants were completely healthy, and in the budding-flowering phase it was 2.7-5.5 times. The complex effect of the protectants developed by us on the development of the disease, the development and growth of potato plants determined the crop yield. The preparations provided a reliable yield increase of 1.7-2.3 t / ha, and also reduced the weight percentage of unsuitable tubers in 2.9-4.4, and significantly increased the yield of healthy tubers by 1.4 times.

*This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 15-29-05792)*

### **РОСТ ПРОФИЛИРОВАННЫХ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$**

Васильева Н.А.<sup>1</sup>, Руднева Е.Б.<sup>1</sup>, Маноменова В.Л.<sup>1</sup>, Масалов В. М.<sup>2</sup>, Жохов А.А.<sup>2</sup>, Емельченко Г.А.<sup>2</sup>,  
Волошин А.Э.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия*

[Natalie5590@mail.ru](mailto:Natalie5590@mail.ru)

Смешанные кристаллы  $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  являются перспективными материалами для использования в качестве УФ фильтров в приборах солнечно-слепой технологии [1]. Однако процесс их выращивания мало изучен и достаточно сложен. Коэффициенты распределения изоморфных компонентов различны, состав раствора в процессе роста изменяется, и, как следствие, изменяется и состав кристалла. Кристаллы  $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  характеризуются секториальной и зонарной неоднородностями, которые затрудняют получение оптически однородных УФ – элементов с заданными характеристиками. В данной работе будут изложены способы выращивания смешанных кристаллов  $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , позволяющие получить кристаллы твердого раствора с постоянным составом. Методом отбора конденсата и методом температурного перепада были получены смешанные кристаллы  $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  из растворов с различным соотношением изоморфных компонентов. Кристаллы выращивались в цилиндрических формообразователях диаметром 20 и 25 мм. Для устранения недостатка непостоянства состава кристалла вдоль оси роста был рассчитан механизм подпитки раствора в процессе роста. Подпитка осуществлялась двумя растворами изоморфных компонентов  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , насыщенными при комнатной температуре и ниже. Из полученных кристаллов были вырезаны образцы для изучения спектров пропускания кристаллов и реальной структуры. Пропускание в УФ-области у выращенных смешанных кристаллов  $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  очень высокое – порядка 80-85%. А пропускание в видимой области практически подавлено – около 3-5%. Реальная структура была изучена методом рентгеновской топографии. Профилированные смешанные кристаллы  $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  обладают довольно хорошим структурным совершенством, сравнимым с структурным совершенством однокомпонентных кристаллов. Основное количество дефектов в теле кристаллов  $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  образуется на границе затравочный кристалл – основной кристалл. Однако при увеличении скорости роста в кристалле возникают трещины. По-видимому, изменение переохлаждения приводит к изменению состава кристалла и возникновению упругих напряжений в нем.

В целом, применение описанных выше методик роста впервые позволило получить смешанные кристаллы достаточного размера и хорошего качества для изготовления оптических УФ фильтров.

*Разработка макета для роста кристаллов методом температурного перепада была проведена при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-12-00030).*

1. Васильева Н.А., Григорьева М.С., Гребенев В.В., Волошин А.Э. *Кристаллография*, 2013, **58**, 4, 630-634.

### **РАСТВОРИМОСТЬ, РОСТ ИЗ РАСТВОРОВ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ П-КВАТЕРФЕНИЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНОГО С ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

Лясникова М.С.<sup>1</sup>, Постников В.А.<sup>1</sup>, Кулишов А.А.<sup>1</sup>, Сорокина Н.И.<sup>1</sup>, Алексеева О.А.<sup>1</sup>,  
Гребенев В.В.<sup>1</sup>, Волошин А.Э.<sup>1</sup>, Борщев О.В.<sup>2</sup>, Пономаренко С.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

[mlyasnikova@yandex.ru](mailto:mlyasnikova@yandex.ru)

В работе представлены результаты исследований роста из растворов кристаллов п-кватерфенила (4P) и его производного с концевым заместителем -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (TMS-4P-TMS) (рис.1а). Методами ДСК и ТГА исследовано термическое поведение данных веществ и определены параметры фазовых переходов.

Впервые исследована растворимость ТМС-4Р-ТМС в толуоле при 293 К спектрофотометрическим методом. В приближении регулярных растворов (модель Скэтчарда – Гильдебрандта) для исследуемых олигофениловспрогнозированы диаграммы растворимости в толуоле. Из-за низкой растворимости (0,2 г/л) рост монокристаллических пленок 4Р при комнатной температуре происходит сравнительно медленно со скоростью 0,05-0,25 мм/сут [1] (рис.1б). Наличие концевых заместителей в структуре молекулы ТМС-4Р-ТМС значительно повышает растворимость (1,1 г/л при 293 К), за счет чего существенно улучшаются ростовые характеристики при выращивании кристаллических пленок на границе раздела фаз: максимальная скорость роста достигает 2 мм/сут (рис.1в).

Габитус и морфология поверхности выращенных монокристаллических пленок 4Р и ТМС-4Р-ТМС исследованы методами оптической, сканирующей конфокальной и атомно-силовой микроскопии. Методом монокристаллической рентгеновской дифракции при 85 К и при 293 К для 4Р уточнена, а для ТМС-4Р-ТМС впервые расшифрована кристаллическая структура. Исследованы спектры оптического поглощения и фотолюминесценции растворов и кристаллических образцов. Полученный комплекс сведений позволяет установить закономерность влияния концевых триметилсилильных заместителей в составе молекулы *n*-кватерфенила на рост, структуру и исследованные свойства кристаллов.

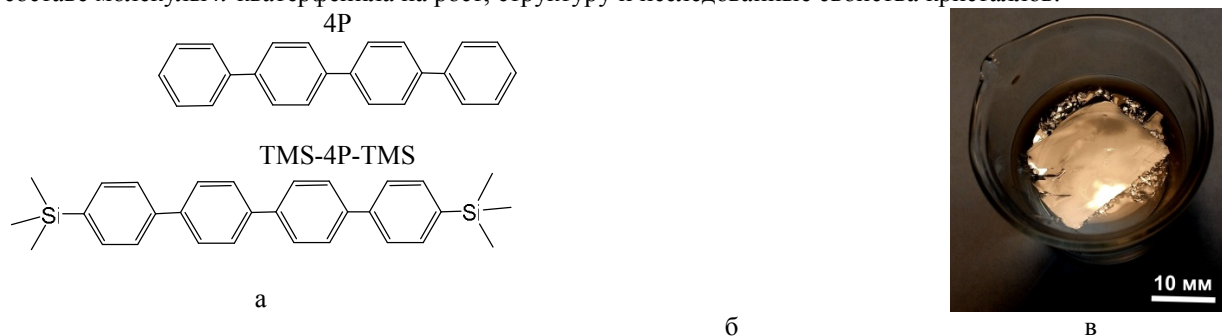


Рис. 1а – структурные химические формулы 4Р и ТМС-4Р-ТМС; б – кристаллы 4Р под УФ освещением; в – крупная монокристаллическая пленка ТМС-4Р-ТМС на поверхности раствора.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-02-00931-а)

1. В.А. Постников, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева и др. *Кристаллография*, 2018, **63**, №1, 152-162.

## МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ В ВОДНОМ ФЛЮИДЕ

Данчевская М.Н., Муравьева Г.П., Ивакин Ю.Д., Крейсберг В.А., Хорошева Э.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: mardan@kge.msu.ru

Особенность разработанного авторами способа синтеза мелкокристаллического алюмината магния в атмосфере водного флюида заключается в твердофазном типе взаимодействия реагентов. Зарождение и рост кристаллов  $MgAl_2O_4$  со структурой шпинели является сложным многостадийным процессом, проходящим с образованием промежуточных соединений. Молекулы воды являются активными участниками протекающих реакций. Они взаимодействуют с исходными продуктами, гидроксильную и насыщая их структуру молекулами воды, что приводит к повышению их реакционной способности. В случае использования в качестве исходных продуктов механической смеси мелкокристаллических оксигидроксида алюминия (бемита) и оксида магния первоначально происходит аморфизация бемита и гидратация  $MgO$  до  $Mg(OH)_2$ . В связи со сложностью протекающих процессов синтез  $MgAl_2O_4$  проводился в двухступенчатом режиме. Первая ступень обработки смеси реагентов водным флюидом осуществлялась в докритических условиях, например при  $T = 230^\circ C$  и  $P = 2,5 MPa$ . В этих условиях происходило образование из исходной смеси промежуточного соединения – слоистого двойного гидроксида с химической формулой  $[Mg_xAl_{(1-x)}(OH)_2](OH)_{(1-x)}$ . Структура двойных гидроксидов состоит из положительно заряженных гидроксильных слоев и лабильных анионов и молекул воды, находящихся в межслоевом пространстве. В центре октаэдра, образованного гидроксильными группами, находятся чередующиеся двух- и трехзарядные катионы. Возникающий избыточный положительный заряд компенсируется анионами в межслоевом пространстве, а также молекулами воды, которые участвуют в стабилизации структуры. При температуре выше  $200^\circ C$  двойные гидроксиды начинают преобразовываться в нестабильную, легко перестраиваемую слоистую структуру оксигидроксида, при этом происходит уменьшение межслоевого расстояния до 45%. В атмосфере сверхкритического

водного флюида они дегидратируются и превращаются в смешанные оксиды, например,  $MgAl_2O_4$  со структурой шпинели.

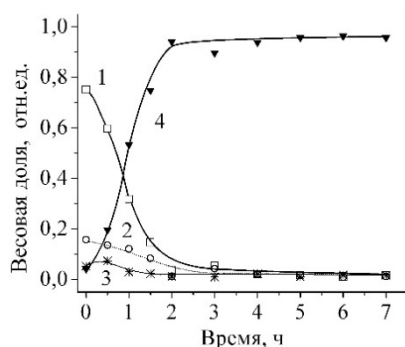


Рис. 1 Кинетика образования  $MgAl_2O_4$ -шпинели и промежуточных соединений, изменение содержания в реакционной среде: 1-бемита  $AlOOH$ ; 2- гидроксида магния  $Mg(OH)_2$ ; 3- двойного гидроксида  $MgAl(OH)_7$ ; 4-  $MgAl_2O_4$ -шпинели.

1. М.Н. Данчевская Ивакин Ю.Д. Холодкова А.А. Муравьёва Г.П. Панасюк Г.П. Ворошилов И.Л., Патент RU 2 630 112 С1 2017 г., «Способ получения мелкокристаллического алюмината магния»;
2. M.N.Danchevskaya, Yu.D.Ivakin, G.P.Muravieva, S.N.Torbin, synthetic magnesium spinel – raw material for optical eramics, 14th European Meeting on Supercritical Fluids, Marseille (France), 18 May - 21 May 2014.

### **ВЛИЯНИЕ S(+)-1',7',7'-ТРИМЕТИЛБИЦИКЛО[2',2',1']-ГЕПТАН-[2,3,b]-2,3-ДИЦИАНОПИРАЗИНА НА СВОЙСТВА НЕМАТИЧЕСКОГО 4-БУТИЛ-4'-ОКТАНОИЛОКСИАЗОБЕНЗОЛА**

Новиков И.В., Бурмистров В.А., Александрыйский В.В., Койфман О.И., Монахов Л.О.  
*Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия*  
[novikov\\_iv@bk.ru](mailto:novikov_iv@bk.ru)

В настоящее время, при разработке новых жидкокристаллических материалов, всё больший интерес вызывает создание супрамолекулярных жидкокристаллических систем. Учитывая, что часто жидкокристаллические композиции (ЖК), применяемые в электро-оптических устройствах создаются на основе полярных компонентов (замещенные цианобифенилы, цианофенилциклогексаны и др.) представляет несомненный интерес допирование таких жидких кристаллов сильнополярными хиральными добавками. Известно, что полярные немезоморфные добавки эффективно встраиваются в нематическую мезофазу цианозамещенных ЖК, не оказывают заметного разрушающего воздействия на мезофазу, а в ряде случаев и стабилизируют ее. В работе [1] были представлены результаты исследования влияния хиральных допантов на нематическую фазу жидкокристаллической смеси состоящей из сильнополярных компонентов с большой диэлектрической анизотропией.

Следует отметить, что пристальный интерес исследователей вызывают и мезоморфные системы на основе нематических ЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией, учитывая их применение в практических целях. В связи с этим было проведено изучение закономерностей влияния оптически-активного допанта S(+)-1',7',7'-триметилбицикло[2',2',1']-гептан-[2,3,b]-2,3-дицианопиразина (1R(+))CDSP и его рацемической смеси на свойства каламитного ЖК: 4-бутил-4'-октаноилоксиазобензола (H-102). Методом поляризационной термомикроскопии были измерены температуры фазовых переходов исследуемых систем. Оценена степень дестабилизирующего воздействия немезогенов на мезофазу жидкокристаллического растворителя. В ходе исследования было обнаружено образование хиральной нематики с текстурой «отпечатков пальцев» у смесей H-102 с оптически активным 1R(+))CDSP, что позволило измерить шаг спирали и рассчитать величину энергии скручивания. Измерены температурные и концентрационные зависимости индексов рефракции и компонент диэлектрической проницаемости смесей. Рассчитаны диэлектрическая и оптическая анизотропии. Полученные результаты объяснены с позиций межмолекулярных взаимодействий компонентов исследуемых систем.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации. (№ 4.1929.2017/4.6 и № 4.7305.2017/8.9)*

1. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Islyaikin M.K., Koifman O.I. Journal of Molecular Liquids. 2017. 244, 398–404.

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ СОЗДАНИИ ЭФФЕКТИВНОГО ПРЕПАРАТА ПРОТИВ ЗООНОЗНОЙ ИНВАЗИИ ФАСЦИОЛЕЗА**

<sup>1</sup>Халиков М.С., <sup>2</sup>Мусаев М.Б., <sup>2</sup>Архипов И.А.

<sup>1</sup>Общество с ограниченной ответственностью «НВЦ Агротезащита», 129329 Россия, г. Москва, Изгарский проезд, д. 4, стр. 2. e-mail: [mhalikov@vetmag.ru](mailto:mhalikov@vetmag.ru)

<sup>2</sup>Всероссийский НИИ фундаментальной и прикладной паразитологии животных и растений имени К.И. Скрябина РАН, 117218, г.Москва, ул.Б.Черемушкинская, д. 28. e-mail: [vigis-patent@yandex.ru](mailto:vigis-patent@yandex.ru)

В последние годы в фармацевтической химии при разработке инновационных препаратов для медицины и ветеринарии наиболее востребованы системы доставки лекарственных молекул (Drug Delivery) с использованием различных носителей. В нашей работе в качестве средства доставки антигельминтного препарата – триклабендазола (ТКБ) – использовали арабиногалактан (АГ) из лиственницы сибирской *Larix sibirica*.

Известно, что фасциолёз относится к числу наиболее распространённых и опасных паразитарных заболеваний животных и человека. Он широко распространён не только в нашей стране, но и по всему миру. Заболевание протекает, главным образом, хронически, нередко с тяжёлым клиническим течением и в результате наносится значительный экономический ущерб животноводству. По многолетним наблюдениям убойный выход говядины у пораженных фасциолёзом животных в среднем на 3,28% ниже, чем у здоровых, при убое 1000 голов большого крупного рогатого скота теряется в среднем 495 кг мяса. Для дегельминтизации животных при фасциолёзе эффективным средством является триклабендазол (ТКБ), который эффективен как против молодых и взрослых фасциол. Недостатком субстанции триклабендазола является его низкая растворимость в воде, в связи с чем он и его метаболиты (сульфон и сульфоксид) в течение 30 суток не выводятся из организма и убой животных на мясо разрешается по истечении указанного срока. Кроме того, субстанция ТКБ до 50-70% выводится из организма с фекалиями, загрязняя окружающую среду

Процесс получения оригинального препарата на основе ТКБ проводили при совместной механохимической обработке компонентов (ТКБ и АГ) в валковой мельнице с ударно-стирающим типом воздействия. Полученный при этом препарат в виде твердой дисперсии, названный нами условно «Триклафасцид» (ТАФ), был исследован комплексом физико-химических методов, в том числе, на растворимость в воде. По этому показателю препарат ТАФ имел значительное увеличение растворимости (более чем в 8 раз), что сказалось на биодоступности ТКБ и его активности против фасциол. В связи с этим срок ожидания был сокращен с 30 до 14 суток и выделений ТКБ с фекалиями не наблюдалось.

Испытание препарата ТАФ (готовят перед применением суспензию ввиду хорошей смачиваемости и солюбилизации порошка) проводили в Южном Федеральном округе на 67 овцах тушинской породы спонтанно инвазированных фасциолами. При этом ТАФ проявил 90%-ю эффективность против фасциол в дозе в 10 раз меньше по сравнению с нормой ТКБ. Кроме того, ТАФ в дозе 20 мг/кг по препарату проявил 100%-ю эффективность против половозрелых фасциол, т.е. уменьшена в 5 раз терапевтическая доза ТКБ. Кроме того, ТАФ по параметру острой токсичности при энтеральном пути введения белым мышам согласно ГОСТ 12.1.007-76 относится к IV классу безопасных веществ.

Таким образом, нами разработан оригинальный препарат для лечения фасциолёза животных на основе механохимической технологии модификации триклабендазола с помощью природного средства доставки – арабиногалактана из лиственницы сибирской *Larix sibirica*.

## **РАЗМЕРНАЯ И СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ НОВОЙ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ СТЕРОИДНОГО НЕЙРОГОРМОНА**

Морозов Ю.Н., Чернышев В.В., Сергеев Г.Б.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*  
[yuntmor@mail.ru](mailto:yuntmor@mail.ru)

Нами разработана криохимическая технология получения наночастиц лекарственных соединений, включающая перевод исходного вещества в газовую фазу, организацию направленного потока молекул к охлаждаемой поверхности.

Для синтеза наночастиц эндогенного стероидного нейростероидного гормона дегидроэпиандростерона (ДГЕА) мы применили динамический вариант технологии, согласно которому, кристаллы исходных соединений сублимируются в потоке нагретого инертного газа – носителя, после чего поток газа – носителя, несущий молекулы лекарственного соединения, направляется на охлаждаемую поверхность.



В результате работы синтезированы новые полиморфные модификации ДГЕАFVIIиFVIII. Структура FVII расшифрована методом порошкового рентгеноструктурного анализа [3]. Установлено, что фазовый состав и размер частиц получаемых образцов, зависит от природы газа – носителя, температуры конденсора, температуры сублиматора и приведенного мольного расхода газа-носителя [4]. При фиксации последних двух параметров ( $140^{\circ}\text{C}$ ,  $0,067 \text{ моль}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$ ), нами исследовано влияние природы газа – носителя и температуры конденсора на структурно-размерные характеристики получаемых образцов. Также исследовано влияние на эти свойства дополнительной термообработки. Результаты опытов приведены в таблице.

Газ-носитель	Температура конденсора, $^{\circ}\text{C}$	Термообработка ( $120^{\circ}\text{C}$ , 20 мин)	Фазовый состав, %				Размер частиц, нм
			FII	FIII	FVII	FVIII	
$\text{CO}_2$	-196	-	0	0	70	30	90
$\text{CO}_2$	-196	+	12	80	8	0	335
$\text{CO}_2$	-78	-	0	3	73	24	340
He	-196	-	0	40	55	5	150
$\text{N}_2$	-196	-	0	5	55	40	120

Таким образом нами получены образцы ДГЕА, имеющие с одной стороны одинаковый состав, но разные размеры, а с другой, разный состав, но одинаковые размеры. Указанное обстоятельство открывает возможность для раздельного исследования влияния твердофазной структуры и размеров частиц на биофармакологические свойства лекарственных соединений. Обнаруженное явление может открыть новые возможности для применения полиморфных наноструктур в медицине и начинает новое направление крионанофармакология.

1. V.V. Chernyshev, Yu.N. Morozov, I.S. Bushmarinov, A.A. Makoed, G.B. Sergeev, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 1088-1095.
2. Yu.N. Morozov, D.V. Chistyakov, V.V. Chernyshev, G.B. Sergeev, *Molecules.*, 2017, **22(8)**, 1378-1384.

### **ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ В КРИСТАЛЛЕ КАК СПОСОБ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Шишкина С.В., Баумер В.Н., Пузан А.Н.  
ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины  
e-mail: [sveta@xray.isc.kharkov.com](mailto:sveta@xray.isc.kharkov.com)

Понимание принципов упорядочивания молекул в процессе формирования кристалла – это путь к управляемой кристаллизации и конечная цель такой актуальной области современного химического знания, как инженерия кристаллов. Проводя аналогии с синтезом новых органических соединений, можно представить процесс образования кристалла как супрамолекулярный синтез. Т.е. образование определенных типов межмолекулярных взаимодействий при определенных условиях: температуре, давлении, концентрации исходного раствора, скорости кристаллизации. В отличие от классической химической реакции, такая «супрамолекулярная реакция» является гораздо более сложной вследствие слабости формируемых связей. Но как любой процесс, формирование кристаллической структуры подтверждено физико-химическим законам. Так, быстрое осаждение кристаллов из пересыщенного раствора является кинетически контролируемым процессом. Соответственно, медленное упаривание ненасыщенного раствора приводит к термодинамически контролируемой кристаллизации.

Анализ и сравнение системы межмолекулярных взаимодействий в полиморфных модификациях, полученных при разных условиях кристаллизации, может привести к пониманию того, какие межмолекулярные взаимодействия и какие типы кристаллической упаковки образуются при различных условиях. Однако традиционный метод анализа кристаллического строения не дает такой возможности вследствие его описательного характера. Предложенный нашей научной группой метод анализа кристаллических структур на основе оценки энергий парных взаимодействий между молекулами в кристалле с использованием квантово-химических расчетов позволяет перейти от качественного описания к количественному анализу. На примере двух полиморфных модификаций тиотриазолина показано, что при разных условиях кристаллизации формируются разные типы кристаллических структур, что обусловлено разной ролью межмолекулярных водородных связей в образовании основных структурных мотивов кристалла.

## КИНЕТИКА СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В РАСПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ С ТЕМПЕРАТУРОЙ НА ОСНОВАНИИ АНАЛИЗА СПЕКТРА СИГНАЛОВ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ

Воронцов В.Б., Першин В.К.

Кафедра физики химии, Уральский государственный университет путей сообщения (УрГУПС),  
г. Екатеринбург ул. Колмогорова 66, 62034, Россия  
E-mail: vadimalumin2013@ya.ru

Настоящая работа посвящена экспериментальному обоснованию локально-кластерной модели строения «жидкой» фазы, возникающей на температурной оси вслед за упорядоченным состоянием при нагревании расплава, и причин образования локального порядка в области глобального беспорядка при охлаждении [1]. Для получения информации о структурном состоянии расплава применялся Фурье-анализ акустических сигналов (АЭ), генерируемых расплавом в различных условиях [3]. В качестве объекта исследования использован высокочистый алюминий. Получены и проанализированы экспериментальные результаты зависимости относительной энергии  $E_{o.e.}$  и числа сигналов АЭ  $N$  от температуры в расплаве Al в интервале температур 680-840°C. (рис.1 и рис.2) Установлена связь акустической эмиссии со структурными изменениями в жидком Al. Приведены модели кластеров, рассчитанные для двух структурных состояний расплава, соответствующих температурам 780 и 800°C.

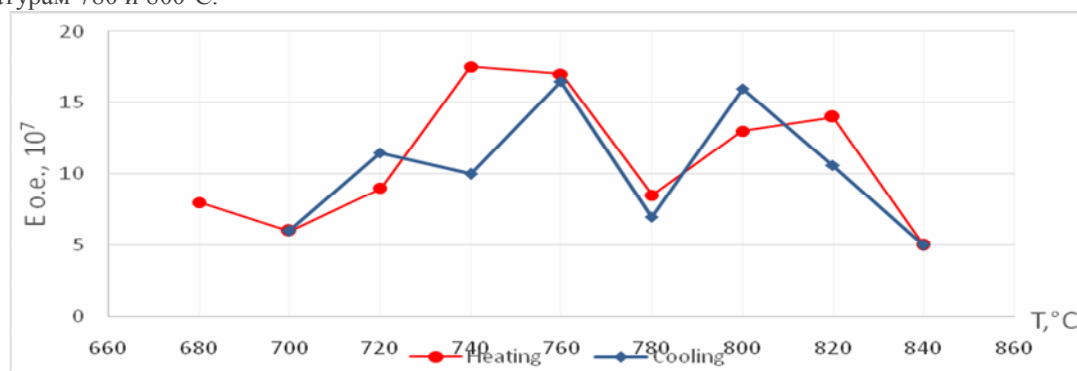


Рис.1 Относительная энергия  $E_{o.e.}$  сигналов АЭ в зависимости от T

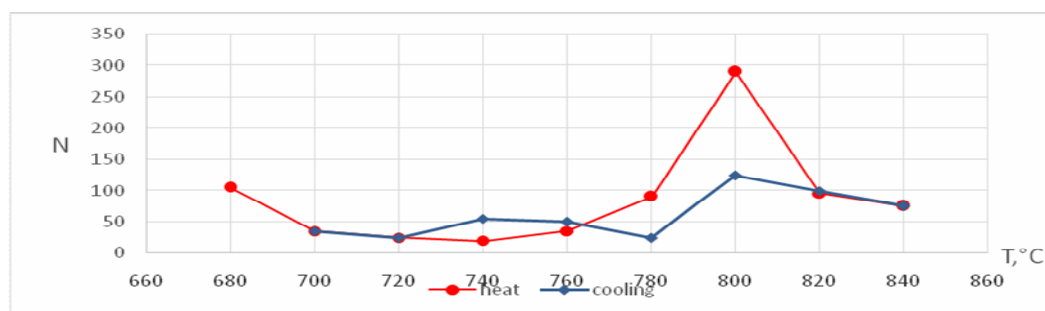


Рис.2 число N сигналов в зависимости от температуры расплава

[1] V.B.Vorontsov, V.R.Pershin. Growth Experimental research of phase transition in a melt of high-purity aluminum., J. of Crystal 2016, 10.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛАКТОЗЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ОХЛАЖДЕНИЯ СГУЩЕННОГО МОЛОКА С САХАРОМ

Добряня Е.И., Ильина А.М.

Федеральное государственное автономное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности, Москва, Россия  
[dobreka@mail.ru](mailto:dobreka@mail.ru)

Одним из показателей качества сгущенного молока с сахаром, является его консистенция, которая зависит от размера кристаллов лактозы в нем. Кристаллы лактозы, размером до 10 мкм органолептически не ощущаемы и консистенция, при этом, оценивается как однородная. Кристаллы размером от 10 до 15

мкм придают продукту слабую мучнистость. Более крупные кристаллы являются причиной «мучнистости», «песчаности» и могут вызывать хруст на зубах. Крупные кристаллы образуют кристаллический осадок на дне банки или промышленной тары в виде толстого слоя. Выпадение кристаллов на дне тары представляет серьезные трудности при его промышленной переработке.

В неохлажденном сгущенном молоке с сахаром лактоза находится в состоянии ненасыщенного раствора. В процессе охлаждения раствора уменьшается кинетическая энергия его частиц, и раствор переходит в состояние пересыщения, в результате чего начинается кристаллизация лактозы.

Одним из факторов, влияющих на процесс кристаллизации, является скорость его охлаждения. Наиболее высокий градиент скорости охлаждения достигается в условиях вакуумного охлаждения. Для этих целей в молочно-консервной промышленности применяются вакуум кристаллизаторы, поставляемые по импорту. Однако в последние годы поставки их прекращены. Эксплуатируемые в настоящее время на заводах вакуум-кристаллизаторы физически и морально устарели. Из-за отсутствия альтернативы, для охлаждения сгущенного молока с сахаром стали использовать реакторы, работающие при атмосферном давлении.

Исследование продукта, охлажденного в реакторах, показало, что более 85 % кристаллов имеют размер, превышающий органолептически допустимый предел 10 мкм. Кристаллическая фаза продукта характеризуется большой дисперсностью и представлена кристаллами различных размеров от 2 мкм (8 %) до 35 мкм (15 %) и более. Средний размер кристаллов продукта составляет 23,3 мкм. Консистенция продукта оценивается как «песчаная».

С целью обеспечения получения продукта требуемой консистенции, были разработаны «Исходные требования» для создания отечественного вакуум-кристаллизатора, обеспечивающего необходимые условия для проведения процесса кристаллизации лактозы.

Промышленные испытания разработанного вакуум-кристаллизатора показали, что при работе его в режиме вакуумного охлаждения, (градиент скорости охлаждения 1 °С/мин., скорость вращения мешалки 30 об/мин и внесение 0,02 % мелкокристаллической лактозы-затравки), обеспечивается единовременное массовое зарождение кристаллов и получение продукта с заданной микроструктурой.

Сравнительный анализ гранулометрического состава сгущенного молока с сахаром, охлажденного в разработанном вакуум-кристаллизаторе и в вакуум-охладителе импортного производства фирмы «Виганд», показывает полную идентичность микроструктуры сопоставляемых образцов, что дает основание рекомендовать комплектовать линии по производству сгущенного молока с сахаром отечественным вакуум-кристаллизатором вместо импортного вакуум-охладителя.

## **О ВЛИЯНИИ КАЧЕСТВА ЗАТРАВКИ НА КОНСИСТЕНЦИЮ СГУЩЕННОГО МОЛОКА С САХАРОМ**

Ильина А. М., Добрян Е. И.

*Федеральное государственное автономное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности, Москва, Россия  
mosanja@yandex.ru*

Для получения однородной консистенции сгущенного молока с сахаром, необходимо в процессе охлаждения продукта обеспечить наиболее полную кристаллизацию лактозы в нем. В случае недостаточно полной кристаллизации лактозы при охлаждении, процесс продолжается во время хранения продукта и сопровождается появлением пороков консистенции – «мучнистость» и «песчаность». Массовому образованию центров кристаллизации способствует внесение первоначальной базовой поверхности кристаллизации (затравки).

Роль затравки в производстве сгущенного молока с сахаром выполняет мелкокристаллическая лактоза, получаемая из подсырной сыворотки. Доза затравки составляет 0,02 % от массы продукта. Размер кристаллов свежеработанной лактозы находится в пределах 3-4 мкм.

Особое значение имеет качество вносимой лактозы-затравки. В процессе хранения затравки, в результате гигроскопичности лактозы и наличия следов белка, происходит образование агломератов, состоящих из сросшихся единичных кристаллов. Агломераты могут включать в себя от нескольких кристаллов до сотен и тысяч исходных кристаллов и иметь размер от десятков микрометров до нескольких миллиметров и даже сантиметров. При использовании агломерированной лактозы в процессе производства сгущенного молока с сахаром, кристаллизация происходит на агломерате, что неизбежно придает продукту неоднородность консистенции. Кроме того, в связи с изолированностью кристаллов, заключенных в агломерате, от кристаллизующегося раствора, из процесса «исключаются» сотни и тысячи единичных кристаллов, каждый из которых мог бы служить центром кристаллизации.

Кристаллические скопления, выросшие на агломерате - не прочные соединения и разрушаются при интенсивном механическом воздействии на них. При этом, кристаллы лактозы-затравки, первоначально соединённые в агломерате освобождаются и попадают в зону, окружающую кристалл. В данном случае, в поле зрения микроскопа отмечается наличие как крупных кристаллов, так и мелких субъединиц исходной лактозы-затравки на их фоне.

С целью обеспечения получения продукта однородной консистенции, проводили предварительную обработку затравки по следующей схеме: для удаления влаги и придания сыпучести порошку затравки, его прогревали в сушильном шкафу при 80 °С в течение 60 минут. затем охлаждали до комнатной температуры и измельчали на вибрационной мельнице ВМ-5. Измельченную лактозу просеивали через сито размером 200 меш. и снова проводили ее тепловую обработку, необходимость которой обусловлена обеспечением микробиологической безопасности. Режим тепловой обработки: температура 105±2 °С, выдержка 60 минут. Подготовка лактозы-затравки по вышеописанной схеме обеспечивает получение продукта с размером кристаллов лактозы до 10 мкм. Консистенция продукта, при этом, оценивается как «однородная».

## **ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ КОМПАНИИ RIGAKU OXFORD DIFFRACTION. НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЬНЫХ ДИФРАКТОМЕТРОВ**

Корнейчик О.Е.

*TechnoinfoLtd., Москва, Россия.*

После объединения компаний OxfordDiffraction и Rigaku (подразделения SCXRD) прошло уже больше четырех лет. Можно делать выводы о том, что изменилось в плане приборов, основных используемых технологий, как эволюционировал метод в плане приборного исполнения.

Будут рассмотрены 4 основных компонента дифрактометров – источники рентгеновского излучения, детекторы, гониометр и программное обеспечение. Однако прежде необходимо отметить наметившуюся тенденцию по предельному упрощению многих узлов и систем. С инженерной точки зрения машины становятся все более отказоустойчивыми и содержат все меньше узлов, требующих замены даже в интервалах 5-10 лет. Корпуса для большинства систем унифицированы.

Источники рентгеновского излучения эволюционировали достаточно сильно. От классических трубок LFF компания де-факто полностью отказалась, даже машины начального уровня комплектуются микрофокусными источниками. Вращающиеся аноды теперь занимают нишу для специализированных экспериментов, т.к. для большинства задач исследовательских и сервисных лабораторий возможностей микрофокусных источников 3-4 поколений вполне достаточно.

Детекторы на сегодняшний день полностью перешли на технологию HPAD, при это стоимость при «домашнем» производстве подобных детекторов остается низкой. Более простые требования к охлаждению, возможность работы без заслонки при все возрастающих потоках излучения приводит к росту производительности на порядок за последние 4 года, многие эксперименты занимают 3-6 минут.

Этому помогают и гониометры – на сегодняшний день скорость была повышена в два раза относительно моделей 2013 года, добавлена телескопическая «рука» на оси детектора. При этом сохраняется надежная и проверенная каппа-геометрия. Развитие программного обеспечения продолжается, причем необходимо отметить, что речь идет не только о хорошо известном и бесплатном пакет CrysAlis. На все системы на данный момент мы предлагаем систему автоматической расшифровки структуры и управления экспериментом Autochem 3.0, что также повышает эффективность работы. Таким образом, главный итог последних четырех лет – существенное снижение стоимости систем (особенно начального уровня) и рост их возможностей.

На конференции будут представлены результаты сравнения эффективности систем прошлых и нового поколений, проведенные российскими научными группами в 2017-2018 годах (Zakharov B.A., Galcz., Cruickshank D., Boldyreva E.V., Studying weak interactions in crystals at high pressures: When hardware matters, Acta Cryst., E, 2018, E74, <https://doi.org/10.1107/S205698901800470X>).

## **ФОТОАКТИВНЫЕ МЕЗОКРИСТАЛЛЫ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ**

Бойцова О.В.<sup>1,2</sup>, Нечаев Е.Г.<sup>1</sup>, Япрынцева А.Д.<sup>1</sup>, Бранчиков А.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

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

Всплеск интереса к явлению самоорганизации неорганических материалов в последние 2-3 года произошел благодаря развитию приемов структурообразования с помощью сурфактантов, матриц

полимеров и жидких сред. Уникальная возможность удерживать метастабильные состояния поверхности для несферических наночастиц и собирать их в мезокристаллы с интересными физическими свойствами позволило некоторым передовым научным коллективам мира сделать колоссальные шаги, приблизившие фундаментальные исследования к реальным устройствам [1-2].

В данной работе на примере мезокристаллов диоксида титана показаны физико-химические аспекты и особенности образования неорганического ориентированного оксида из прекурсора, выращенного в матрице линейного полимера. Были впервые проведены исследования с помощью методов синхронного термического разложения и масс-спектрометрии, а также исследования трансформации структуры *in situ* от комнатной температуры до 700°C. Впервые исследована (визуализирована) внутренняя структура мезокристаллов на основе диоксида титана. Впервые для мезокристаллов диоксида титана проведены *in situ* исследования с помощью малоуглового рентгеновского излучения для оценки элементов микроструктуры. Впервые уточнены структуры всего каскада фаз от оксфлюоротитаната аммония (прекурсора) до диоксида титана методом рентгеновской дифракции на синхротронном источнике. Проведено исследование влияния массы органической матрицы, в которой проводится синтез, на фотокаталитические свойства получаемых мезокристаллов. Получены фотокатализаторы на основе TiO<sub>2</sub>, превосходящие существующий коммерческий продукт по активности. Впервые получены фотоактивные мезокристаллы системы Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>V<sub>x</sub>.

Установленные зависимости на основе данных *in situ* техник, несомненно, внесут вклад в знания о кристаллизации гибридных материалов, позволят проектировать свойства материалов с каркасом Ti-O, а также других оксидных материалов для устройства экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-336.2017.3)

1. E. V. Sturm, H. Cölfen, *Chem. Soc. Rev.* 2016, **45**, 5821-5833
2. O. V. Boytsova, A. A. Sadovnikov, K. E. Yorov et al. *CrystEngComm.* 2017, **19**, 3281-3287.

#### МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ 4-АЛКИЛОКСИКОРИЧНАЯ КИСЛОТА – 4,4'-БИПИРИДИН

Сырбу С.А., Гиричева Н.И., Федоров М.С., Филиппов И.А.  
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия  
[syrbue@yandex.ru](mailto:syrbue@yandex.ru)

Поиск и исследование новых супрамолекулярных систем с ЖК свойствами является актуальной задачей современной химии. В данной работе приводятся результаты исследования мезоморфных свойств систем 4-алкилоксикоричной кислоты (АОКК) и 4,4'-бипиридина (БП). Соотношение компонентов систем определялось предполагаемым строением возможных Н-комплексов. Так Н-комплексы состоят из 1 молекулы БП и двух молекул АОКК, смеси АОКК-БП имели молярное соотношение компонентов 2:1 соответственно. В процессе исследований был использован ряд экспериментальных методов: ДСК, ИК-спектроскопия, поляризационная термомикроскопия. Методом ИК-спектроскопии было определено, что между молекулами исследуемых систем АОКК-БП образуются Н-связи, о чем свидетельствовал характерный сдвиг частоты валентного колебания связи О-Н в ИК-спектрах систем 2:1 в коротковолновую область по сравнению с индивидуальными АОКК, образующими циклические димеры (рис. 1).

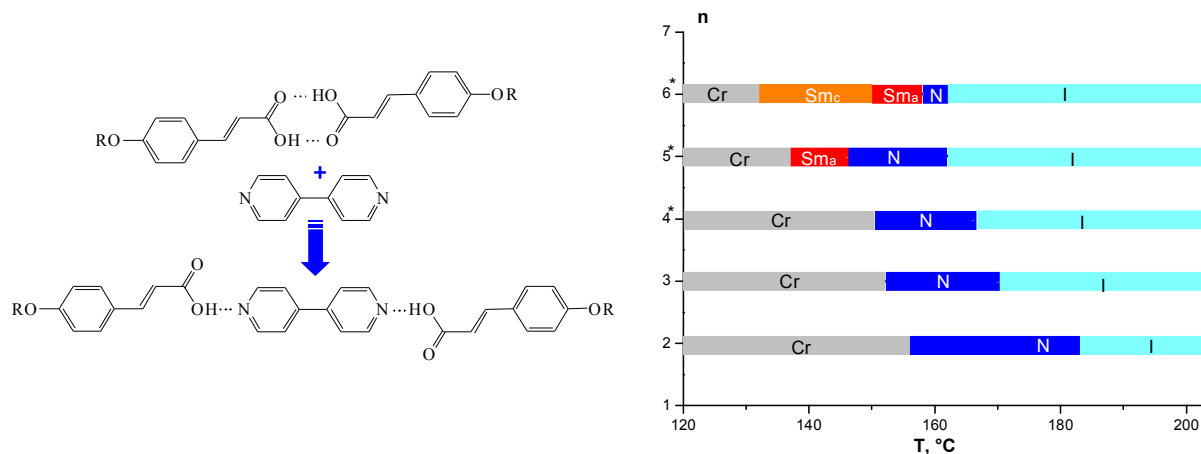


Рис. 1. Схема образования Н-комплексов АОКК-БП и температуры фазовых переходов систем n-АОКК-БП (Cr – кристалл, N – нематик, Sm – смектик, I – изотропная жидкость) \* - данные из работы [1]

Из рисунка видно, что в системах n-АОКК-БП с увеличением числа атомов углерода в алкильном радикале сокращается температурный интервал существования нематической мезофазы. Полученная нами система на основе 2-АОКК обладает наиболее термостабильной и широкой нематической мезофазой. С ростом n термостабильность мезофазы в системах с БП уменьшается, также изменяется тип мезофаз. Начиная с  $n = 5$  [1], наряду с нематической появляется смектическая мезофаза.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (4.7121.2017/8.9)*

1. Yoon-Sok Kang, Heesub Kim, Wang-Cheol Zin. *Liquid Crystals*, 2001, **28**(5), 709–715.

## PHARMACEUTICAL MULTICOMPONENT CRYSTALS OF EMOXYPINE WITH DICARBOXYLIC ACIDS

Manin A.N., Drozd K.V., Voronin A.P.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

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

2-Ethyl-6-methylpyridin-3-ol (Emoxypine, EMX) is a Russian-made drug that belongs to the class of 3-hydroxypyridines, which are the structural analogues of vitamin B6. Emoxypine produces antihypoxic, nootropic, anticonvulsant, anxiolytic action, increases the body's ability to cope with stress. Since emoxypine in its pure form has a rather low solubility, it is used in pharmaceutical industry as a hydrochloride salt (Emoxipine).

The strategy of solubility and bioavailability enhancement by obtaining new active pharmaceutical ingredient (API) salts with different organic counter-ions is more and more often becoming an alternative to obtaining salts with chloride ions. [1] Salts of API with dicarboxylic acids improve the solubility of drug compounds by dozens of times. [2] In some cases, salts with dicarboxylic acids have higher solubility values than hydrochloride salts. [3] Besides, most dicarboxylic acids are considered pharmaceutically acceptable and potentially less harmful for the gastrointestinal tract compared to HCl due to lower  $pK_a$  of the acid.

In the present work, emoxypine reacted with a series of dicarboxylic acids. The cocrystal/salt screening was conducted by the method of slow crystallization from solution. The solvents were methanol, ethanol, acetonitrile, acetone, tetrahydrofuran, ethyl acetate and mixtures of these solvents.

New salt forms of the antioxidant drug emoxypine with pharmaceutically acceptable maleic (Mlt), malonic (Mln) and adipic (Adp) acids were obtained and their crystal structures were determined. The single crystal X-ray diffraction data confirm the protonation of the pyridine ring of EMX by acid groups of the salt formers, as evidenced by the proton location and bond length analysis. The thermal stability of the emoxypine salts has been evaluated by the DSC method. The melting temperatures for all of the studied salts are located below the melting temperatures of the respective pure components. The [EMX+Adp] (1:1) salt has the lowest melting temperature (115.8 °C), while the largest thermal stability (133.2 °C) is observed in [EMX+Mlt] (1:1). The solubility of emoxypine and its salts was examined in the phosphate buffer with pH 7.4 at 25 °C. Formation of salts with dicarboxylic acids leads to a significant increase in EMX solubility. The EMX solubility in EMX adipate becomes 8 times higher, while the salts with maleic and malonic acids enhance emoxypine solubility by over 36 times.

*This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 17-73-10351).*

1. G.S. Paulekuhn, J.B. Dressman, C. Saal, *J. Med. Chem.*, 2007, **50**, 6665–6672.

2. A.O. Surov, A.N. Manin, A.P. Voronin, K.V. Drozd, A.A. Simagina, A.V. Churakov, G.L. Perlovich, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2015, **77**, 112–121.

3. A.N. Manin, A.O. Surov, A.V. Churakov, G.L. Perlovich, *Crystals*, 2015, **5**, 650–669.

## МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ 4-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Дрозд К.В., Манин А.Н.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

[ksdrozd@yandex.ru](mailto:ksdrozd@yandex.ru)

В последнее время все большее внимание уделяется скринингу и изучению новых кристаллических форм известных активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) за счет солеобразования и сокристаллизации, что позволяет модулировать конечные физико-химические свойства АФИ без изменения его фармакологической характеристики [1]. Данный подход позволяет существенно сократить энерго- и финансово затратные стадии, связанные с разработкой нового фармакологически активного

вещества и исследованием его лекарственных свойств, согласно статистике которые, как правило, обладают низкой биодоступностью, характеризующейся низкой растворимостью и проницаемостью.

В качестве объекта исследования была выбрана 4-аминобензойная кислота – противовирусное и антигистаминное лекарственное средство, обладающее широким спектром физиологического действия на организм. Для скрининга новых многокомпонентных кристаллических форм 4-аминобензойной кислоты были использованы производные пиридина, пиримидина и бензамида. Все двухкомпонентные системы после механохимической обработки исследовались с помощью рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Для исследования физико-химических свойств новых многокомпонентных систем 4-аминобензойной кислоты были выращены их монокристаллы путем медленной кристаллизации из различных растворителей и расшифрованы их кристаллические структуры. Это позволило рассчитать энергии кристаллических решеток и провести оценку влияния различных кофакторов (второй компонент) на энергию межмолекулярных взаимодействий.

Одним из главных преимуществ сокристаллов является способность повысить растворимость АФИ. Тем не менее повышению растворимости могут препятствовать степень ионизации и сольubilизации компонентов. По этой причине, для всех новых многокомпонентных кристаллов 4-аминобензойной кислоты была исследована растворимость в водных растворах с различными значениями pH, что позволило проанализировать как растворимость и термодинамическая стабильность исследуемых сокристаллов/солей могут изменяться с изменением pH.

*Работа выполнена при поддержке РНФ №17-73-10351.*

1. P. Cerreia Vioglio, M.R. Chierotti, R. Gobetto. Adv. Drug Deliv. Rev., 2017, **117**, 86-110.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Ямановская И.А., Агафонов А.В.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[xttnism@mail.ru](mailto:xttnism@mail.ru)*

В последнее время большое внимание уделяется исследованию закономерностей взаимодействия полиэлектролитов (ПЭ) с поверхностно-активными веществами (ПАВ) и изучению свойств образованных ими комплексов. Интерес к продуктам такого взаимодействия во многом обусловлен удобством их использования для моделирования процессов самосборки и самонастройки сложных полимер - коллоидных систем.

Золь-гель метод является эффективным способом формирования различных наноархитектур неорганических материалов, посредством темплатных и бестемплатных подходов. Выбор темплата позволяет регулировать не только размер, но и морфологию пор. Наиболее вероятная форма и размер ансамбля определяются структурой молекул и их упаковкой, которая зависит от ряда внешних факторов (температура, растворителя, присутствие солей, pH-среды и т. д.).

Основная идея работы состояла в использовании в качестве темплатов для формирования мезофаз, на которых адсорбируются прекурсоры оксида алюминия, Плурион Р123, полиэтиленимин, а также создание полимер-коллоидного комплекса (ПКК), образованного при их взаимодействии.

Синтез мезоструктурированных материалов, полученных с применением индивидуальных темплатов, приводил к формированию гексагональной упаковки и появлению цилиндрических пор. Использование полимер-коллоидного комплекса способствовало образованию ламеллярного каркаса и щелевидных пор. Все полученные материалы имели упорядоченную структуру с узким распределением пор и значительными площадями поверхности.

Применение полимер-коллоидного комплекса позволило повлиять на механизм самосборки между составляющими компонентами системы: увеличить диаметр пор до 10 нм и сохранить большие значения площади поверхности ( $297_{\text{ВЕТ}} \text{ м}^2/\text{г}$ ), а также перейти от цилиндрических пор к щелевидным.

Для проверки каталитических свойств была выбрана реакция трансэтерификации растительных масел с метанолом. Темплатом был выбран полиэтиленимин, а в качестве каталитически активной фазы – алюминат натрия. В зависимости от концентрации исходных компонентов были получены материалы, характеризующиеся различной удельной площадью поверхности (от 262 до 91  $\text{ м}^2/\text{г}$ ), размером пор (от 7,4 до 20,1 нм) и объемом пор (от 0,48 до 0,19  $\text{ см}^3/\text{г}$ ). Была показана высокая каталитическая активность синтезированных систем в процессе трансэтерификации. Степень превращения растительных масел в метиловые эфиры жирных кислот достигает 93% уже после 2 ч обработки при 60<sup>0</sup>С.

Выявление закономерностей образования форм структуры дает возможность прогнозировать будущие текстурные свойства материалов и применить их уже для конкретного процесса.

## **ДВУХМЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР В ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЗМОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Ходов И.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

<sup>2</sup> *Казанский федеральный университет, Казань, Россия*

[ilya.khodov@gmail.com](mailto:ilya.khodov@gmail.com)

Механизмы кристаллизации малых молекул лекарственных соединений являются весьма сложными и многоступенчатыми. Известно, что получение новых кристаллических форм производят именно в жидкой фазе. Кристаллическая форма лекарственного соединения во многом определяется его молекулярной структурой в насыщенном растворе [1]. Было предсказано теоретически и показано экспериментально, что в насыщенном растворе содержатся все возможные преднуклеационные конфигурации. Однако известно [2], что в растворе может одновременно сосуществовать несколько энергетически стабильных конформаций молекул, что весьма усложняет исследование механизмов кристаллизации малых молекул лекарственных соединений в насыщенных растворах. Кроме того, как оказалось, различные конформеры могут провоцировать различную форму кристаллов; это явление называется конформационно-определяемым полиморфизмом. Суть данного феномена заключается в том, что полиморфные кристаллические формы различаются не только упаковкой (расположением) молекул в кристалле, но и пространственной геометрией молекул. Явление конформационного полиморфизма выявлено в ряде известных лекарственных нестероидных соединений противовоспалительного действия, таких, как тазофелон, ибупрофен, мефенаминовая кислота, и др. Несмотря на небольшое различие в кристаллической структуре конформационно определяющих полиморфов, зачастую наблюдается значительная разница в физико-химических (температура плавления, растворимость и др.) и фармацевтических характеристиках лекарственных препаратов. Важно отметить, что только ЯМР спектроскопия может дать прямую информацию о конфигурации молекул в растворе.

В данной работе будут обсуждены особенности методологии ЯМР применительно к исследованию малых молекул лекарственных средств в растворах. Представлены результаты ЯМР спектроскопии, а также их сравнение с квантово-химическими расчетами для ряда малых молекул. Будет приведен подробный сравнительный анализ полученных результатов ЯМР с данными рентгеноструктурного анализа, что позволит предположить возможные механизмы формирования кристаллов той или иной полиморфной формы.

*Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также при финансовой поддержке фондов РФФИ (проекты №16-53-150007, №17-03-00459 и №18-03-00255), федеральной целевой программы № RFMEFI61618X0097 и в рамках государственного задания номер государственной регистрации: 01201260481.*

1. A.J. Cruz-Cabeza, J. Bernstein. *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 2170-2191.
2. C.P. Butts, C.R. Jones, J.N. Harvey. *Chem. Com.*, 2011, **47**, 1193-1195.

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА МОРФОЛОГИЮ И РАЗМЕР ОСАЖДАЕМЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ АНТИСОЛЬВЕНТНОМ ОСАЖДЕНИИ**

Воробей А.М.<sup>1,2</sup>, Покровский О.И.<sup>1</sup>, Устинович К.Б.<sup>1</sup>, Паренаго О.О.<sup>1,2</sup>, Лунин В.В.<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

[vorobei@supercritical.ru](mailto:vorobei@supercritical.ru)

Сверхкритическое антисольвентное осаждение (SAS – Supercritical AntiSolvent) представляет собой метод получения микро-, субмикро- и наночастиц заданной морфологии с узким распределением по размеру. Данный метод аналогичен обычному антисольвентному осаждению, но в случае метода SAS в роли антирастворителя (осадителя) выступает сверхкритический флюид, чаще всего CO<sub>2</sub>. Суть процесса SAS состоит в следующем: раствор вещества, нерастворимого в сверхкритическом CO<sub>2</sub> (СК-CO<sub>2</sub>), через узкое сопло распыляют в сосуд, через который одновременно пропускают СК-CO<sub>2</sub>. Смешение раствора со сверхкритическим флюидом приводит к пересыщению раствора и выпадению в осадок



микронизируемого вещества. Органический растворитель подбирается таким образом, чтобы он смешивался с потоком CO<sub>2</sub> и полностью выводился из камеры осаждения.

Одним из наиболее важных параметров, обеспечивающих направленное осаждение частиц с заданными характеристиками, является состав исходного раствора. Влияние данного фактора на морфологию и размер получаемых методом SAS аморфных частиц, исследовано достаточно детально. Для кристаллических веществ влияние состава раствора изучено гораздо хуже, а механизмы осаждения гораздо сложнее. Из литературных данных известны примеры уменьшения, увеличения и незначительного изменения среднего размера кристаллов с ростом концентрации в исходном растворе. Целью данной работы было изучение изменения морфологии и размера кристаллов, осаждаемых методом SAS при изменении концентрации осаждаемой субстанции в растворе. Исследование проводили в максимально широком диапазоне концентраций для большого числа растворителей.

В качестве модельных объектов были выбраны щавелевая, малоновая и янтарная кислоты, моксифлоксацин, левофлоксацин, арбидол и сальбутамол. Показано, что, в отличие от аморфных веществ, зависимость среднего размера кристаллических частиц, осаждаемых методом SAS, от концентрации вещества в растворе может быть немоноотонной. Области уменьшения, увеличения и слабой зависимости среднего размера частиц от концентрации могут быть разными частями одной концентрационной кривой. Для объяснения полученных результатов разработан метод онлайн-измерения растворимости микронизируемой субстанции в смеси CO<sub>2</sub> – растворитель, совмещающий сверхкритическое антисольвентное осаждение и сверхкритическую флюидную хроматографию. Полученные этим методом данные позволяют качественно предсказывать морфологию и размер осаждаемых методом SAS кристаллов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 17-03-01134. Часть работы, связанная с микронизацией сальбутамола выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 03.G25.31.0273.*

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ГИДРООРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV)**

Шекунова Т.О.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*  
[taisya.shekunova@yandex.ru](mailto:taisya.shekunova@yandex.ru)

Кислые фосфаты церия(IV) на данный момент исследованы заметно в меньшей степени по сравнению с фосфатами церия(III), несмотря на то, что работы, посвященные изучению их состава и свойств, начали появляться еще в конце XIX века. Во многом это связано с тем, что получаемые методами мягкой химии кислые фосфаты церия зачастую представляют собой аморфные вещества. В то же время такие соединения, а также получаемые из них кристаллические фосфаты церия, являются перспективными для использования в качестве ионных проводников, катализаторов, ионообменных материалов, и т.д. В связи с этим, исследования, направленные на изучение физико-химических характеристик подобных веществ, представляют собой заметный практический и фундаментальный интерес.

Целью работы стало установление закономерностей фазообразования при синтезе гидроортофосфатов церия(IV) из фосфорнокислых растворов. Были поставлены задачи: 1) определить границы гелеобразования церийсодержащих фосфорнокислых растворов, 2) проанализировать зависимость микроструктуры церийсодержащих фосфорнокислых гелей в зависимости от концентрации исходных церийсодержащих фосфорнокислых растворов, 3) получить кристаллические кислые фосфаты церия(IV) из церийсодержащих фосфорнокислых гелей различного состава.

В ходе выполнения работы была определена максимальная растворимость нанокристаллического диоксида церия в горячей концентрированной ортофосфорной кислоте  $\square 14$  г/100 мл. Показано, что формирование монолитного геля происходит одинаково в независимости от концентрации церийсодержащего фосфорнокислого раствора при добавлении деионизованной воды в пределах соотношений раствор:вода = 1:3÷1:7-1:8. Было выявлено, что концентрация церийсодержащего фосфорнокислого раствора влияет на формирование волокнистой микроструктуры аморфных кислых фосфатов церия(IV), увеличение концентрации приводит к исчезновению волокон. Показано, что на микроструктуру также влияет количество добавляемой к церийсодержащему фосфорнокислому раствору деионизованной воды – при увеличении содержания воды волокна становятся более тонкими и невыраженными. Также были получены кристаллические продукты различного состава из аморфных церийсодержащих фосфорнокислых гелей при их гидротермальной обработке в различных средах. При

этом использование деионизованной воды или раствора азотной кислоты в качестве реакционной среды приводило к формированию фазы  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ , а использование раствора аммиака – к формированию  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ ,  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$  в зависимости от концентрации  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00275*

## **ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ**

Пудова Н.Е., Какуркин Н.П., Малашенко А.А., Полуосьмак Е.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
[npk@muctr.ru](mailto:npk@muctr.ru)*

Проблема осаждения малорастворимых соединений является весьма распространенной в процессах обратноточического опреснения воды. Образование осадка в данных системах приводит к уменьшению производительности установки, уменьшению межрегенерационного периода работы системы, увеличению стоимости обслуживания установки и др.

Наиболее распространенным примесным компонентом, осаждающимся при мембранной очистке воды, является карбонат кальция. Для предотвращения образования осадка  $\text{CaCO}_3$  используют ингибиторы осадкообразования – антискаланты – вещества, снижающие скорость образования осадка и делающие его структуру более удобной для удаления. На рынке имеется значительное количество предложений антискалантов различного состава. Для выбора оптимального типа ингибитора необходимо располагать данными по его эффективности.

Нами выполнена оценка влияния антискалантов на количество осадка карбоната кальция, а также на морфологию образующейся твердой фазы в опытах на модельных системах, включающих  $\text{CaCO}_3$ .

Исследуемую систему получали путем одновременного сливания в стехиометрическом соотношении растворов хлорида кальция (ч.д.а) и карбоната натрия (х.ч.), взаимодействующих по реакции:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl}$

Концентрация  $\text{CaCO}_3$  в системе варьировалась в интервале 1 – 2,5 ммоль/л. pH раствора составлял 10.3.

Система тщательно перемешивалась в течение 30 сек., что обеспечивало равномерность распределения реагентов в растворе и увеличивало скорость образования осадка. Контроль процесса осадкообразования или его отсутствия осуществлялся с применением разработанной нами визуально-микроскопической методики. Для этого использовался микроскоп Levenhuk 40L с цифровой камерой C130, подключенной к компьютеру. Методика позволяет наблюдать за выпадением осадка и его изменением во времени в режиме непрерывной съемки или выполняя отдельные снимки. Интенсивность осадкообразования определялась переводом фотографий графическим редактором в черно-белую палитру и нахождением специальной программой процента (%) заполнения фотографии цветом, который пропорционален количеству образовавшегося осадка.

В качестве ингибиторов осадкообразования использованы промышленно выпускаемые препараты на основе оксиэтилендифосфоновой кислоты, нитрилтриметилфосфоновой кислоты, полиакрилата, смесевые композиции на основе фосфонатов и полимерных соединений.

Твердая фаза исследовалась с использованием сканирующего электронного микроскопа, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии. Измерения выполнялись на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Показано, что выбранные ингибиторы полностью, либо в значительной степени подавляют осаждение карбоната кальция. Степень ингибирования составляла от 95 до 100 %. Анализ твердой фазы указывает на присутствие кальцита в системе без ингибитора. Добавление антискаланта приводило к изменению размеров кристаллов и их формы, а в некоторых случаях и морфологии осадка.

## **ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ГИДРОСУЛЬФАТОВ РЯДА $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2\text{-Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$**

Тимаков И.С., Коморников В.А., Гребенев В.В., Зайнуллин О.Б.

*Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия.  
[selos93@mail.ru](mailto:selos93@mail.ru)*

**Цель.** Изучение фазовых равновесий в сечении  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2\text{-Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$  четырехкомпонентной системы  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и определение условий получения сложных гидросульфатов рубидия - калия в виде крупных монокристаллов, пригодных для дальнейшего исследования их физико-химических свойств.

**Эксперимент.** Кристаллизации готовили с изменением соотношения K:Rb в растворе от 1:9 до 9:1 и при фиксированном содержании серной кислоты равном 35 % моль. Указанное содержание H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> выбрано превышающим стехиометрическое (25 % моль) для реакции образования кристаллов группы M<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Твердый раствор (K<sub>x</sub>Rb<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> кристаллизуется в области от 6 до 19 мольных процентов K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в кристаллизаторе (или в области соотношений K:Rb от 1:9 до 3:7). Кристаллизация монокристаллов (K<sub>x</sub>Rb<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> из растворов с большим содержанием рубидия обуславливает близость параметров решетки, определенных по результатам РФА к параметрам кристалла Rb<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Образование твердых растворов дополнительно подтверждено с использованием метода энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Твердый раствор (K<sub>x</sub>Rb<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кристаллизуется в области от 32 до 65 мольных процентов K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в кристаллизаторе (или в области соотношений K:Rb от 1:1 до 9:1). Кристаллизация монокристаллов (K<sub>x</sub>Rb<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> происходит из растворов с содержанием калия равным или превышающим содержание рубидия. Это обуславливает приближение параметров решетки, определенных по результатам РФА, к параметрам кристалла K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по мере увеличения содержания в растворе калия.

**Выводы.**

- В изотермических условиях (при 25°C) исследованы фазовые равновесия в сечении K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–Rb<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O.

- выявлено две области кристаллизации: область кристаллизации твердого раствора (K<sub>x</sub>Rb<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и довольно широкая область кристаллизации твердого раствора (K<sub>x</sub>Rb<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

- Выявлены зависимости равновесий насыщенных растворов от исходных условий приготовления.

- Определены условия получения крупных монокристаллов сложных кислых сульфатов рубидия - калия.

*Работа выполнена в рамках темы НИР № 2.2 Исследования процессов образования кристаллических материалов, их дефектной структуры и свойств, в том числе под влиянием внешних воздействий.*

*Экспериментальные исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки (проект № RFMEFI62114X0005).*

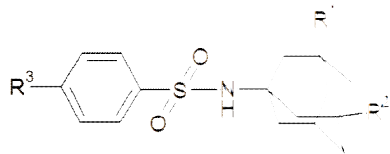
**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА УПАКОВКУ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛАХ АДАМАНТАНЗАМЕЩЁННЫХ СУЛЬФОНАМИДОВ**

Воронин А.П., Волкова Т.В., Перлович Г.Л.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

[glp@isc-ras.ru](mailto:glp@isc-ras.ru)

В данной работе нами был получен и охарактеризован ряд производных сульфонамидов, содержащих адамантановый или мемантиновый фрагмент и один из набора заместителей в фенильном кольце (Схема 1), выращены их монокристаллы и расшифрована кристаллическая структура [1]. На основании кристаллографических и расчётных данных установлено, что топология водородных связей N–H...O между сульфонамидными фрагментами в различных кристаллах отличается в зависимости от природы заместителя. Так, объёмный мемантиновый фрагмент препятствует образованию энергетически более выгодных цепочечных мотивов топологии C(4), вместо которых в кристаллах реализуются димерные синтоны топологии R<sub>2</sub><sup>2</sup>(8).



№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14
R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
R <sup>3</sup>	H	H	Cl	Cl	Br	Br	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	?

*Схема 1. Общая структурная формула исследованных соединений*

На основании анализа сходства упаковочных мотивов в программе XРac были обнаружены три группы изоструктурных кристаллов, основанных на различной упаковке адамантановых/мемантиновых фрагментов. К первой группе относятся кристаллы фрагментом **3, 5, 9, 11** симметрии P2<sub>1</sub>/c, отличающиеся цепочечной структурой и парной упаковкой адамантановых фрагментов. Вторая группа состоит из производных мемантина **4, 6, 8, 10**

симметрии P2<sub>1</sub>/c и характеризуется димерной структурой водородных связей и чередующейся упаковкой мемантиновых групп. В третью группу входят два кристалла **12** и **14** симметрии P2<sub>1</sub>/n, состоящих из водородно-связанных димеров, упакованных в цепочки «бок о бок».

Согласно данным квантово-топологического анализа периодической функции электронной плотности в кристалле (QТАИМС) и анализа поверхностей Хиршфельда, основными межмолекулярными взаимодействиями в кристаллах являются дисперсионные взаимодействия H...H и водородные связи N–H...O и C–H...O, которые вносят соответственно % и % от энергии решётки. В кристаллах

галогенсодержащих молекул часть связей C-H...O замещена на контакты C-H...Hal, составляющие от 10 до 30% энергии решётки. Упаковка алмазанных и фенильных фрагментов наиболее энергетически выгодна для кристаллов 1 группы и наименее выгодна для кристаллов 3 группы. Для водородной связи N-H...O было показано наличие зависимости между минимальным значением параметра  $d_{\text{ном}}$  и энергией водородной связи, оцененной из данных QТАИМС.

1. А.Р. Voronin, Т.В. Volkova, А.В. Ilyukhin, Т.Р. Trofimova, G.L. Perlovich. *CrystEngComm*, 2018 (submitted)

## О ПРОЦЕССАХ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСПЛАВАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Мясниченко В.С.<sup>1</sup>, Сдобняков Н.Ю.<sup>1</sup>, Колосов А.Ю.<sup>1</sup>, Соколов Д.Н.<sup>1</sup>, Ершов П.М.<sup>1</sup>, Хорт А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственный университет, Тверь, Россия

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

[viplabs@ya.ru](mailto:viplabs@ya.ru), [nsdobnyakov@mail.ru](mailto:nsdobnyakov@mail.ru)

В настоящей работе исследуется процесс формирования структуры биметаллических кластеров  $Ag-Cu$ ,  $Co-Cu$  и  $Cu-Pt$  в ансамбле с общим числом атомов  $N=1188$  при постепенном охлаждении из разупорядоченного состояния. Проведённые нами молекулярно-динамические эксперименты показали, что в биметаллической системе  $Cu-Ag$  при охлаждении из расплава формируется преимущественно аморфная структура. Образование кристаллического зародыша (ГЦК/ГПУ фазы) наблюдается преимущественно в наносплавах с высоким содержанием меди 70–90%. Икосаэдры  $Ih13$  присутствуют во всех составах кроме  $Cu$  90%. В наносплавах с долей атомов меди в 10,30 и 51% метод анализа общих соседей распознаёт множественные икосаэдрические ядра (соответственно 8,31 и 26 икосаэдров  $Ih13$ ), являющиеся признаком образования металлических стёкол. Икосаэдры образуются вокруг медных атомов и каждый имеет от 1 до 11 атомов  $Ag$ . Некоторые икосаэдры связываются между собой через общие вершины и ребра. Также имеются межкластерные связи без общих вершин у двух икосаэдров. Для всех рассмотренных составов наносплавов в биметаллических системах  $Cu-Co$  и  $Cu-Pt$  наблюдается выраженная кристаллизация с температурой начала кристаллизации  $T_{cr}$ , зависящей от состава. Температура  $T_{cr}$  возрастает от 590 К для 10%  $Cu$  до 780 К для 90%  $Cu$  атомов с увеличением доли медных атомов в наносплаве  $Cu-Co$ . В кластере  $Cu_{777}Pt_{333}$  (доля  $Pt$  30%) образуется значительное число (4,7%) ОЦК атомов. На рис. 1 (правый) показан состав ядра рассмотренных биметаллических наносплавов от атомного состава, а именно доля упорядоченных атомов ГЦК, ОЦК и ГПУ фазы от всех атомов наночастицы. Остальная часть ядра состоит икосаэдров  $Ih12$ , полиэдров Франка-Каспера  $Z14$  и аморфной фазы  $\chi$  с координационным числом 12 и 13. Наличие этих некристаллических фаз влияет также на расстояние между атомами в наносплавах. На рис. 1 (левый) наблюдается положительное отклонение от закона Вегарда для всех трёх бинарных систем, особенно выраженное для сплава  $Cu-Ag$ .

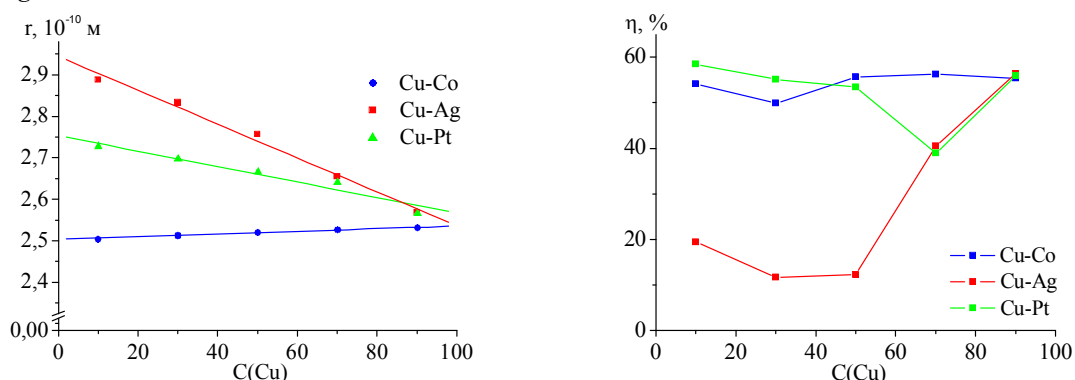


Рис. 1. Зависимость среднего межатомного расстояния (слева) и доли атомов упорядоченного ядра (справа) от состава охлажденных кластеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00132 и № 17-53-04010 Бел\_мол\_а) и БРФФИ (проект № X17PM-032).

## **СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ РЗЭ (Y, Eu-Tb), ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ТЕРЕФТАЛАТ И 4-СУЛЬФОБЕНЗОАТ АНИОНАМИ**

Япрынцев А.Д.<sup>1</sup>, Родина А.А.<sup>2</sup>, Гавриков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт общей неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

[yaprynsev@mail.ru](mailto:yaprynsev@mail.ru)

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) — новый класс слоистых анионообменных соединений, которые являются аналогами слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных металл-гидроксидных слоёв, между которыми находятся отрицательно заряженные ионы, которые могут быть заменены на остатки различных органических и неорганических кислот. Состав СГ РЗЭ отвечает формуле  $Ln_2(OH)_5X \cdot nH_2O$  (где Ln = редкоземельный элемент и X = интеркалированный анион). Значительный интерес к СГ РЗЭ связан с возможностью сочетания уникальных свойств лантанидов (оптических, магнитных, каталитических), обусловленный их электронным строением, и находящихся в их межслоевом пространстве анионов для создания многофункциональных материалов на основе данных соединений. В частности, интеркаляция ряда органических и неорганических анионов в структуру СГ РЗЭ (Tb и Eu) позволяет управлять их люминесцентными свойствами.

Среди интеркалируемых органических анионов особый интерес представляют ароматические бензолкарбоксилаты, поскольку люминесцентные свойства и структура их комплексов с РЗЭ хорошо изучены.

Цель данной работы – установление закономерностей формирования слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Eu-Tb), содержащих в межслоевом пространстве терефталат и 4-сульфобензоат анионы. Для синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ использовали, в том числе, методы гидротермальной и, впервые, метод гидротермально-микроволновой обработки. Анализ состава, структуры и морфологии полученных продуктов проводили с использованием методов рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, рентгено-спектрального микроанализа, ИК-спектроскопии, термического и химического анализа. Анализ люминесцентных свойств соединений проводили с использованием люминесцентной спектроскопии в диапазоне температур 100-300 К.

Показано, что использование метода гомогенного осаждения в условиях гидротермально-микроволновой обработки позволяет в одну стадию получать слоистые гидроксиды РЗЭ, содержащие терефталат и 4-сульфобензоат анионы. Аналогичные соединения формируется путем анионообменных реакций (рН 7, 170-200°C) между гидроксохлоридами РЗЭ и водными растворами каливых солей терефталевой и 4-сульфобензойной кислот. Оба аниона сенсibiliзируют люминесценцию  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  в получаемых СГ РЗЭ.

В твердых растворах  $Tb_{0.86}Eu_{0.14}$  наблюдается перенос энергии с тербия на европий, который для твердых растворов  $Gd_{0.89}Tb_{0.095}Eu_{0.015}$  отсутствует. Для твердых растворов  $Tb_{0.9}Eu_{0.1}$  при понижении температуры в два раза уменьшается соотношение полос  $Eu$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) /  $Tb$  ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ), что делает возможным использование полученных соединений в качестве твердотельных люминесцентных датчиков температуры.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№18-33-00117).*

## **ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ $TiO_2$ -Sc, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Ульянова Е.С.<sup>1</sup>, Кожевникова Н.С.<sup>1</sup>, Горбунова Т.И.<sup>2</sup>, Пасечник Л.А.<sup>1</sup>, Булдакова Л.Ю.<sup>1</sup>,  
Янченко М.Ю.<sup>1</sup>, Ворох А.С. Шалаева Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

<sup>2</sup>*Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

[tsivileva.yekaterina@yandex.ru](mailto:tsivileva.yekaterina@yandex.ru)

$TiO_2$  является полупроводниковым материалом, который обладает шириной запрещенной зоны 3-3.2 эВ и используется в различных областях от производства лакокрасочной продукции, бумаги, химических волокон до титансодержащих сплавов, электродов, силикатных эмалей и стекла. Нанокристаллический  $TiO_2$  обладает уникальными фотокаталитическими свойствами и является перспективным материалом для элементов солнечных батарей. Из-за большой ширины запрещенной зоны  $TiO_2$  может проявлять фотокаталитическую активность только при облучении ультрафиолетовым

светом. Одним из наиболее эффективных способов уменьшения запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  является внедрение ионов металлов в оксидную матрицу. Использование скандия в качестве легирующего иона основано на близких значениях радиусов катионов  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  [1].

В данной работе допирование  $\text{TiO}_2$  катионами  $\text{Sc}^{3+}$  проводили золь-гель методом. Расчетное количество *n*-бутоксид титана (IV) растворяли в водном растворе соли  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ , в котором концентрация  $\text{Sc}^{3+}$  составляла 1, 2.5 и 5 мол. %. Растворы нагревали до температуры кипения при непрерывном перемешивании и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. Растворитель выпаривали и полученный порошок сушили при  $150^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Кристаллическую структуру и фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгеновской дифракции. Дифракционные спектры всех композитов получены с использованием автоматического дифрактометра Shimadzu MAxima-X XRD-7000. Спектры оптического поглощения в диапазоне длин волн 190-800 нм регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 с использованием  $\text{BaSO}_4$  в качестве стандарта. Химический состав образцов определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа с использованием анализатора JED 2300. Согласно данным рентгеновской дифракции, все образцы имеют кристаллическую структуру анатаза, размер кристаллитов  $\text{TiO}_2$  составляет около 9 нм.

Установлено, что содержание атомов Sc в образцах, полученных из растворов с концентрацией  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$  1, 2.5 и 5 мол. %, составило 3.3, 4.4 и 6.9 ат. %, соответственно. Наблюдаемый «хвост» на спектрах оптического поглощения в диапазоне 500-800 нм коррелирует с количественным содержанием в образцах атомов Sc. Наиболее интенсивный «хвост» имеет образец с содержанием атомов Sc 5 мол. %.

Фотокаталитическую активность полученных композитов изучали на примере реакции окисления гидрохинона при облучении синим светом с длиной волны 440-460 нм. Фотоокисление водного раствора гидрохинона в присутствии  $\text{TiO}_2$ -Sc показало почти полную деградацию гидрохинона в течение 14 ч.

*Работа поддержана Российским научным фондом (Проект № 17-79-20165).*

1. X. Chen, S.S. Mao. *Chemical Reviews*, 2007, **107**, 2891-2959.

## КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Балякин И.А.<sup>1,2</sup>, Ремпель А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

[i.a.balyakin@gmail.com](mailto:i.a.balyakin@gmail.com)

Коэффициент диффузии наночастиц в жидкостях в общем случае отличается от значения, предсказываемого соотношением Стокса-Эйнштейна [1]. В связи с необходимостью установления истинного коэффициента диффузии, в настоящей работе на примере наночастиц сульфида серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) был проведён расчёт методом молекулярной динамики.

Компьютерное моделирование проводилось в среде *LAMMPS*. Наночастицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  различного размера были помещены в кубический бункер, заполненный молекулами воды. Использовались периодические граничные условия. Температура поддерживалась равной 298 К по алгоритму Нозе-Гувера. Плотность воды была принята равной  $0.998 \text{ г/см}^3$ . Использовалась модель воды *SPCE*. Потенциал взаимодействия между наночастицей и молекулой воды задавался следующим образом

$$U(r) = \frac{2 \cdot a \cdot \sigma^3 \cdot A_{CS}}{9 \cdot (a^2 - r^2)^3} \cdot \left[ 1 - \frac{(5 \cdot a^6 + 45 \cdot a^4 \cdot r^2 + 63 \cdot a^2 \cdot r^4 + 15 \cdot r^6) \cdot \sigma^6}{15 \cdot (a - r)^6 \cdot (a + r)^6} \right],$$

где *a* – радиус наночастицы,  $\sigma$  – средний размер атомов, из которых состоит наночастица, *ACS* – константа Гамакера для взаимодействия частица-растворитель, *r* – расстояние между центром наночастицы и атомом кислорода в молекуле воды. В результате были получены автокорреляционные функции скоростей (АФКС) для каждой наночастицы, по ним из соотношения Грина-Кубо были вычислены коэффициенты диффузии наночастиц.

На рисунке 1 изображена АКФС для наночастицы размером 1 нм, а также АКФС рассчитанная исходя из теории Стокса-Эйнштейна.

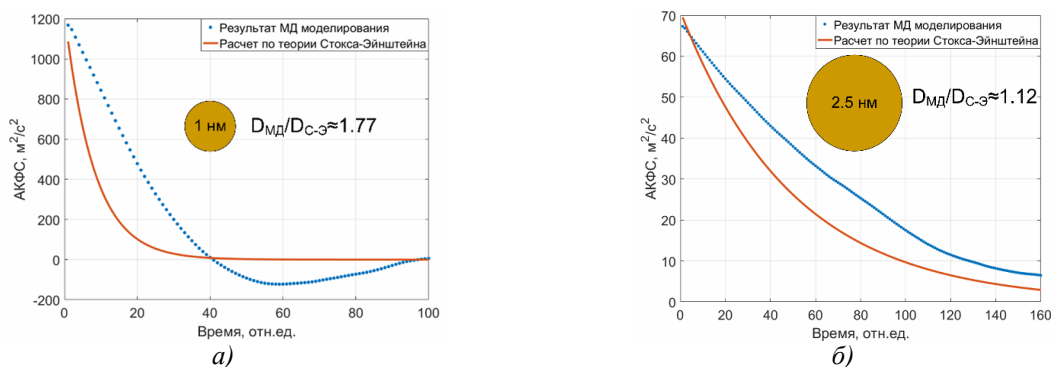


Рис. 1. АКФС для наночастиц  $Ag_2S$  в воде. (а) – размер наночастицы 1 нм; (б) – размер наночастицы 2.5 нм. Также указано отношение вычисленного коэффициента диффузии к коэффициенту диффузии по теории Стокса-Эйнштейна

Расчёты показали, что расхождение теории для микрочастиц с истинными коэффициентами диффузии наночастиц существенно зависит от размеров наночастиц.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант РФФ 14-23-00025).

1. В.Я.Рудяк, А.А.Белкин. *Наносистемы: физика, химия, математика*, 2010, 1, 156-177.

### ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ РАДИУС И $\zeta$ -ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

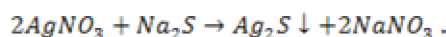
Балякин И.А.<sup>1,2</sup>, Кузнецова Ю.В.<sup>1</sup>, Ремпель А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский Федеральный университет, Екатеринбург, Россия

[i.a.balyakin@gmail.com](mailto:i.a.balyakin@gmail.com)

Синтез стабильных водных коллоидных растворов наночастиц сульфида серебра является важной научной задачей [1]. Чаще всего для стабилизации применяют различные, обычно органические, молекулы-стабилизаторы, которые, покрывая поверхность наночастиц, предотвращают их агломерацию [2]. Для исключения влияния стабилизатора на свойства наночастиц  $Ag_2S$  в настоящей работе был предложен метод их синтеза с избытком источника серы в исходном водном растворе. Наночастицы сульфида серебра ( $Ag_2S$ ) были синтезированы методом химической конденсации в водном растворе с избытком источника ионов серы по реакции ионного обмена нитрата серебра ( $AgNO_3$ ) и сульфида натрия ( $Na_2S$ )



Зависимость гидродинамического радиуса и  $\zeta$ -потенциала частиц от концентрации избытка ионов серы наблюдалась *in situ*. При небольшом избытке серы коллоидные растворы мутнели во время синтеза и в течении короткого времени теряли устойчивость. Резкое изменение в свойствах системы происходило при отношении  $Ag^+:S^{2-}=1:1$ , система становилась устойчивой в течении долгого времени, измеряемое значение  $\zeta$ -потенциала – высоким по модулю, гидродинамический радиус порядка – 2.5 нм. Результаты измерения гидродинамического радиуса и  $\zeta$ -потенциала изображены на рисунке 1.

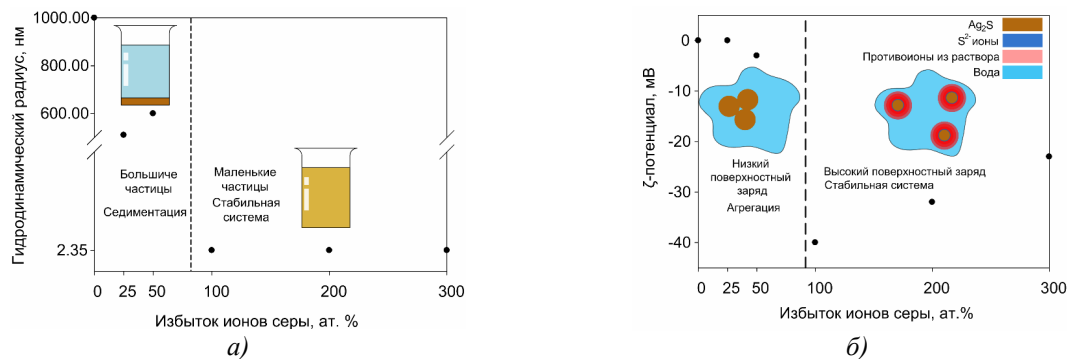


Рисунок 1 – Зависимость гидродинамического радиуса (а) и  $\zeta$ -потенциала (б) от избытка  $Na_2S$ . Работа выполнена при поддержке РФФ (грант РФФ 14-23-00025).

1. С.И.Садовников, Ю.В. Кузнецова, А.А. Ремпель. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2016, 7, 81-91.
2. Ю.В. Кузнецова, С.В. Ремпель, И.Д. Попов, Е.Ю. Герасимов, А.А. Ремпель. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 520, 369-377.

## **ЭФФЕКТ ДОПИРОВАНИЯ МИКРОТРУБОК ОКСИДА МАРГАНЦА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МИКРОЭЛЕКТРОДОВ И СЕНСОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Владимирова Н.А., Голубева А.А., Гулина Л.Б., Гуренко В.Е., Ермаков С.С., Кодинцев И.А.,  
Лобинский А.А., Наволоцкая Д.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

[l.gulina@spbu.ru](mailto:l.gulina@spbu.ru)

Создание нано- и микроматериалов, которые обладают уникальными свойствами, обусловленными нетрадиционной морфологией, является одним из перспективных направлений развития современной химической технологии. Так, микротрубки неорганических соединений обладают улучшенными свойствами при применении в качестве сорбентов или катализаторов, поскольку обладают высокой удельной поверхностью. С другой стороны, данные микроструктуры находят применение в качестве индивидуальных компонентов при создании МЭМС, сенсоров, микроэлектродов, микроконтейнеров.

Сравнительно недавно был предложен оригинальный метод получения микротрубок с морфологией роллов, основанный на «скручивании» слоя, образованного на границе раздела водный раствор соли металла – газообразный реагент [1,2]. С помощью данного простого в аппаратном исполнении метода синтеза к настоящему моменту были синтезированы микротрубки неорганических сульфидов, оксидов, фторидов, которые оказались перспективными для создания на их основе материалов ионники, электрохимических источников тока, люминесцентных и термоусадочных материалов и пр. Отличительной особенностью метода является возможность синтеза материалов с улучшенными характеристиками, полученными за счет допирования соединений непосредственно в процессе их синтеза. Целью настоящей работы являлось изучение возможности применения микротрубок на основе оксида марганца в качестве ультрамикроэлектродов и сенсоров. Для улучшения функциональных свойств оксидных микротрубок было предложено изменять их состав добавлением подходящего допанта. В качестве допирующих элементов для микротрубок оксида марганца были испытаны La, Cu, Fe, Co, Ni, Ag, Au. Исследование синтезированных материалов выполнено методами рентгеновской дифракции, электронного микроанализа, оптической и электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии пропускания и диффузного отражения, термогравиметрии, термического визуального анализа.

На основании экспериментальных результатов были выявлены общие закономерности включения в состав микротрубок оксида марганца гомо- и гетеровалентных катионов, определены максимальные концентрации элемента-допанта в составе микротрубок, показана фотохимическая активность микротрубок оксида марганца, допированных наночастицами серебра, определены аналитические характеристики микроэлектродов составов  $Cu_xMnO_2 \cdot nH_2O$ ,  $Ni_xMnO_2 \cdot nH_2O$ ,  $Ag_xMnO_2 \cdot nH_2O$  для определения перекиси водорода и йодид-ионов.

Авторы благодарят сотрудников ресурсного парка СПбГУ, в частности Центра инновационных технологий композитных наноматериалов и Центра термогравиметрических и калориметрических методов исследования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-13-10223.*

1. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina // *Russ. J. Gen. Chem.*, 2013, **83**, №. 9, 1635–1639.
2. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina // *J. Nano- and Electron. Phys.*, 2013, **5**(1), 01003.

## **РОЛЬ ТЕМПЛАТОВ В ЗОЛЬ – ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Ямановская И.А., Агафонов А.В.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

[xtmism@mail.ru](mailto:xtmism@mail.ru)

На данный момент времени изучение полимер-коллоидных комплексов, являющихся продуктами взаимодействия полиэлектролитов с мицеллообразующими поверхностно-активными веществами, привлекает большое количество исследователей. Интерес к продуктам такого взаимодействия во многом обусловлен удобством их использования для моделирования процессов самосборки и самонастройки сложных систем, поскольку продукты взаимодействия могут являться новыми композиционными материалами, применяющимися в различных областях промышленности для решения экологических проблем. Выбор темплатов, обеспечивающих образование мезофаз – шаблонов, имеет большое значение для формирования мезопористого оксида алюминия, поскольку позволяет регулировать не только размер, но и морфологию пор.



Основная идея работы состояла в использовании в качестве темплатов для формирования мезофаз, на которых адсорбируются прекурсоры оксида алюминия, полимер-коллоидного комплекса, образованного при взаимодействии полиэтиленimina и хлорида цетилтриметиламмония.

Метод послойной супрамолекулярной самосборки материалов основан на постадийном проведении золь-гель синтеза в присутствии координационно-активного темплата, вводя на первой стадии соединения допирующих добавок в раствор и формирование первого каталитического слоя, а затем, последующее введение прекурсора основного каталитически активного материала.

Результаты рентгенофазового анализа в широком диапазоне показывают, что, после прокаливании образцов происходит переход от фазы бемита в кристаллическую фазу  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исследования в малом диапазоне свидетельствуют о получении хорошо упорядоченных пористых материалов. Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота произведены измерения удельной площади поверхности по методу BET и распределения пор по размерам. В зависимости от введенного темплата профиль петли гистерезиса образцов меняется, соответственно при синтезировании полимер - коллоидных материалов структуры их также будут различны. Все образцы, приготовленные по темплатному механизму, обладали узким распределением пор по размерам и имели высокое значение площади поверхности. Для идентификации присутствия соответствующих связей в образцах нами был выбран метод ИК спектроскопии.

Материалы на основе оксида алюминия применяются в различных областях науки и техники, обладают широким спектром практического применения, и в ряде случаев являются незаменимыми, поэтому научные исследования в этом направлении будут продолжены.

## **ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СШИВКИ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СШИТОГО ПОЛИКАПРОЛАКТОНА**

Магсумов Т.И., Абдуллин А.Р., Ярко Е.И., Седов И.А.  
*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*  
*igor\_sedov@inbox.ru*

Поли-ε-капролактон представляет собой биосовместимый и биоразлагаемый легкоплавкий полимер, который может использоваться для производства имплантатов различного назначения методом трехмерной печати, а также для инкапсуляции лекарственных средств в микро- и наносферах из этого полимера. Под действием радикальных инициаторов поликапролактон подвергается перекрестной сшивке с образованием связей между разными полимерными цепями. Сшитый поликапролактон обладает более высокой прочностью, химической стойкостью, более низкой скоростью биodeградации и высвобождения инкапсулированных веществ, а также двухсторонним эффектом памяти формы. Он способен плавиться, что видно по ДСК-кривым, однако его расплав не течет и сохраняет форму даже намного выше температуры плавления. Все это обуславливает большое внимание к данному материалу и процессам его синтеза и обработки, в связи с чем интерес представляет исследование его физических свойств в зависимости от степени сшивки.

Нами было изучено влияние степени сшивки на температуру и скорость кристаллизации сшитого поликапролактона, зависимость доли аморфного полимера от скорости охлаждения расплава. Для этого были получены образцы полимера с различной степенью сшивки. В качестве инициатора сшивки использовалась перекись бензоила с концентрацией от 1 до 10 массовых процентов. Определение степени сшивки каждого образца проводилось методом равновесного набухания в толуоле, значение степени сшивки рассчитывалось по уравнению Флори-Ренера. Методом классической дифференциальной сканирующей калориметрии были определены температуры плавления и кристаллизации образцов в зависимости от скорости сканирования, а также величины энтальпий плавления. При повышении степени сшивки наблюдается падение температур плавления и кристаллизации.

Для изучения кинетики кристаллизации сшитого поликапролактона был использован метод быстрой дифференциальной сканирующей калориметрии, позволяющий нагревать и охлаждать исследуемый образец на микрочипе со скоростями до тысяч К/с. В работе использовался прибор Flash DSC 1. Скорость охлаждения варьировалась от 0,5 до 5000 К/с, последующее нагревание (измерительный скан) проводилось со скоростью 50–100 К/с. Обнаружено, что увеличение концентрации поперечных связей в единице объема полимера приводит к уменьшению критической скорости охлаждения, при которой кристаллизации не происходит. Так, общая скрытая энтальпия плавления, равная сумме энтальпий плавления и холодной кристаллизации, становится нулевой при 300 К/с для несшитого поликапролактона и 100 К/с для сшитого образца, полученного в присутствии 7% бензоилпероксида. Показано, что величина скорости охлаждения, позволяющая достичь 50%-ного содержания аморфной фазы в полимере, коррелирует с величиной плотности сшивки, определенной с помощью равновесного набухания.

*Работа поддержана грантом Президента РФ МК-6547.2018.3.*

## СВЕТОПОГЛОЩАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МЕЗОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА И ПОРФИНА А<sub>3</sub>В-ТИПА

Смирнова А.И.<sup>1</sup>, Березин И.В.<sup>1</sup>, Ежов А.В.<sup>2</sup>, Брагина Н.А.<sup>2</sup>, Галанин Н.Е.<sup>3</sup>, Шапошников Г.П.<sup>3</sup>, Усольцева Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Московский технологический университет, Москва, Россия

<sup>3</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

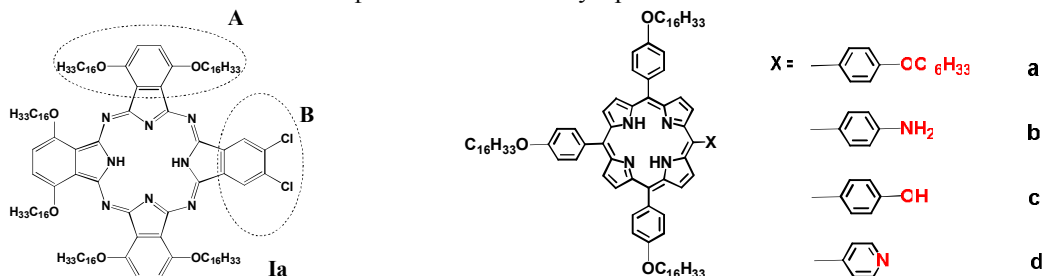
[antonia\\_smirnova@mail.ru](mailto:antonia_smirnova@mail.ru)

Традиционные фотовольтаические устройства на основе кремния сохраняют ряд недостатков (сложности технологии получения, трудоемкость достижения требуемой чистоты, дороговизна, трудности утилизации в связи с токсичностью отходов и сложностью конструкции). Поэтому поиск ученых направлен на получение более дешевых и эффективных материалов для создания солнечных батарей.

Современной мировой тенденцией повышения эффективности органических солнечных батарей является замена кремниевых пластин в фотовольтаических ячейках на более дешевые низкомолекулярные органические соединения, которые относительно легко синтезировать, их можно наносить на любые подложки любого размера.

Метод центрифугирования (spin-coating) широко используется для получения тонких пленок на плоских подложках и является более технологичным и дешевым по сравнению с другими методами (метод Ленгмюра-Блоджетт, вакуумного испарения и др.). Метод основан на нанесении раствора на твердую вращающуюся подложку. Толщина и однородность получаемых пленок зависят от скорости вращения, поверхностного натяжения, состояния поверхности подложки, а также от температуры и влажности окружающей среды. Создание тонкой пленки происходит в четыре этапа: 1) нанесение раствора на подложку, 2) постепенное увеличение скорости вращения подложки до необходимого значения, 3) вращение подложки с постоянной скоростью и утончение наносимого слоя, 4) вращение подложки с постоянной скоростью и выпаривание растворителя.

Целью работы является получение методом spin-coating (с использованием центрифуги WS-650MZ-23NPPB0) пленок низкомолекулярных макрогетероциклических соединений (производных фталоцианина **I** и порфина **II**) и исследование спектральных свойств полученных пленок для дальнейшего их использования в фотовольтаических устройствах.



В докладе будет представлен сравнительный анализ спектров поглощения пленок как индивидуальных соединений **I** и **II**, так и их смесей, полученных методом spin-coating, и проанализированы пути повышения их светособирающей способности.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ «Наука будущего» (грант Ивановскому государственному университету № 16.1037.2017/4.6) и РФФИ (грант № 16-03-00883а).

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИНА А<sub>3</sub>В-ТИПА МЕТОДОМ TD-DFT

Солдатова К.М.<sup>1</sup>, Смирнова А.И.<sup>2</sup>, Гиричева Н.И.<sup>1</sup>,

Ежов А.В.<sup>3</sup>, Брагина Н.А.<sup>3</sup>, Усольцева Н.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

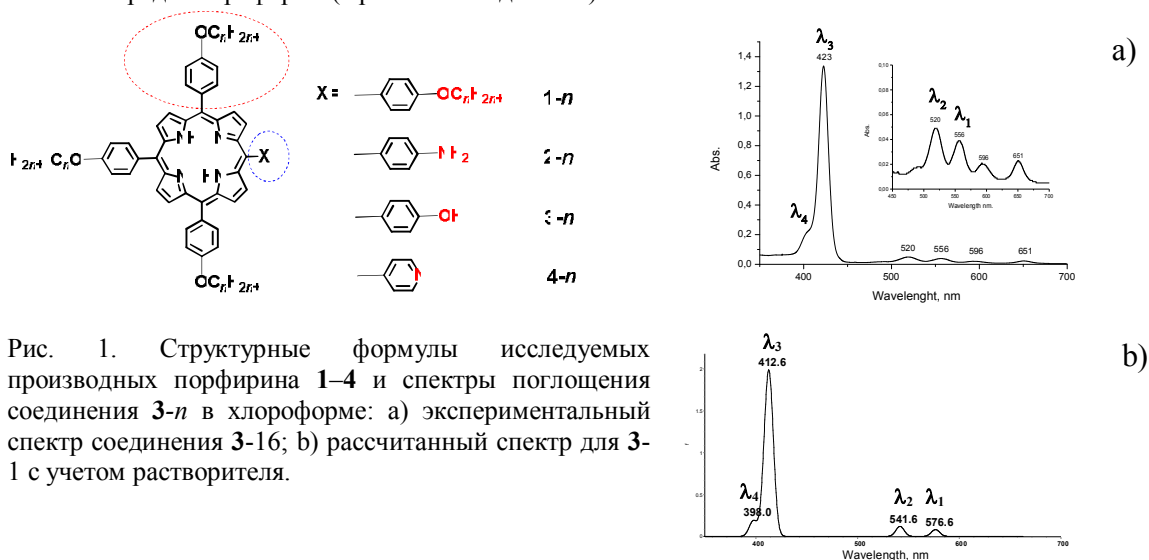
<sup>2</sup>НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

<sup>3</sup>Московский технологический университет, Москва, Россия

[antonia\\_smirnova@mail.ru](mailto:antonia_smirnova@mail.ru)

Производные порфина в последнее время рассматриваются как перспективные материалы для органической оптоэлектроники. Относительная легкость синтеза и широкие возможности функционализации, наряду с термической устойчивостью и способностью стекловаться, делают эти соединения объектами интенсивных исследований.

С целью получения представления о факторах, влияющих на их электронные спектры поглощения (ЭСП) и эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую, были выполнены расчеты энергий шести электронных переходов методом TD-DFT (B3LYP/6-311G\*\*) для оптимизированной геометрии основного электронного состояния соединений **1–4** ( $n = 1$ ) в газообразной форме, а также для соединений **3-1** и **4-1** в среде хлороформа (в рамках метода PCM).



Наиболее интенсивные полосы ( $\lambda_3$ ) относятся к переходам, затрагивающим орбитали HOMO-1, НОМО, LUMO, LUMO+1, каждая из которых представляет собой  $\pi$ -МО, относящуюся к макроциклической части соединения.

Расчитанные длины волн электронных переходов для соединений в газообразном состоянии качественно передают картину экспериментальных спектров поглощения (Рис. 1). Так, наибольшей интенсивностью обладает одна из полос  $\lambda_3 = 396$  нм, в то время как 3 полосы при  $\lambda_4 = 381$ ,  $\lambda_2 = 539$  и  $\lambda_1 = 575$  нм имеют малую интенсивность. Учет растворителя (хлороформа) еще более приближает смоделированный спектр поглощения к экспериментальному, при этом положение наиболее интенсивной полосы  $\lambda_3$  смещается от 396 к 412,6 нм, что близко к экспериментальному значению ( $\lambda_3 = 423$  нм).

Установлено, что ЭСП не зависят от длины алкоксильного радикала («А»), изменение природы заместителя «В» также слабо влияет на положение полос в ЭСП. Однако вариация заместителя «В» оказывает влияние на силы осцилляторов электронных переходов, дипольный момент молекул, энергии граничных орбиталей (с сохранением разницы  $E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$ ), способность к образованию межмолекулярных водородных связей и др.

*Работа поддержана программой Минобрнауки РФ «Наука будущего» (Грант Ивановскому государственному университету № 16.1037.2017/4.6) и РФФИ (грант № 16-03-00883а).*

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОПАЛЫ И ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ НИХ $\alpha$ -КРИСТОБАЛИТА ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ

Дышин А.А.<sup>1</sup>, Елисеева О.В.<sup>1</sup>, Бондаренко Г.В.<sup>2</sup>, Яковлева Е.П.<sup>3</sup>, Киселёв М.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup> Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия  
aad@isc-ras.ru

В настоящее время одной из самых актуальных задач является поиск новых материалов для фотоники с повышенной механической устойчивостью. Благодаря своей высокой прозрачности и прочности, опалоподобные структуры являются уникальными материалами для создания оптических устройств и композитов. Из опаловых матриц, также, возможно получение высокочистого  $\alpha$ -кристобалита, который является сырьем для кварцевых стекол и оптических волокон.

Распространенным способом получения синтетического  $\text{SiO}_2$  является гидролиз тетраэтоксисилана, который позволяет контролировать как состав, так и геометрические характеристики сферических наночастиц оксида кремния. Микроструктура полученных при помощи золь-гель синтеза опаловых

матриц представляет собой плотную упаковку монодисперсных шаров из аморфного диоксида кремния. Размер микрочастиц можно задавать в ходе синтеза.

При обычном высушивании на воздухе или в вакууме в порах образцов возникают большие внутренние напряжения, связанные с высоким поверхностным натяжением на границе раздела жидкость–газ. Действие этих сил в процессе сушки приводит к деформации полостей, а иногда и к разрушению опалоподобных структур. Сушка в сверхкритических флюидах позволяет обойти эти проблемы.

Целью работы было исследование и оптимизация процесса сверхкритической сушки опалоподобных матриц.

Синтетические опаловые матрицы, состоящие из сферических частиц аморфного диоксида кремния, были получены модифицированным многоступенчатым золь-гель методом Штобера.

Полученные ксерогели первоначально подсушивали при давлении насыщенных паров растворителя, а затем были высушены методом сверхкритической сушки. В качестве среды для проведения процесса сушки использовали как сверхкритический диоксид углерода, так и сверхкритический этанол.

Все процессы проводились под контролем электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. В зависимости от параметров сушки возможно получение, как бездефектной опаловой матрицы, так и микропорошка SiO<sub>2</sub>. Оптимизированные условия сушки приводятся в докладе.

*Работа выполнена в рамках государственного задания (номер регистрации 01201260481).*

## **СИНТЕЗ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ И ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОДУКТЫ ИХ ОТЖИГА**

Елисеева О.В.<sup>1</sup>, Дышин А.А.<sup>1</sup>, Бондаренко Г.В.<sup>2</sup>, Киселёв М.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,  
Иваново, Россия*

<sup>2</sup> *Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук,  
Черноголовка, Россия  
eov@isc-ras.ru*

В последнее время быстрыми темпами развивается фотоника. Фотонные кристаллы – одни из наиболее перспективных материалов для создания новых приборов квантовой электроники. Фотонные кристаллы представляют собой пространственно-периодические твердотельные структуры, которые характеризуются периодическим изменением показателя преломления в различных пространственных направлениях на масштабах, сопоставимых с длиной волны света. Одними из первых материалов, которые стали рассматриваться в качестве фотонных кристаллов, были синтетические опалы и наноструктуры SiO<sub>2</sub> с некоторыми металлами. Другой путь использования опаловых матриц – это получение из них высокочистого α-кристаллита, который является сырьем для кварцевых стекол и оптического волокна. Золь-гель метод получил широкое распространение при получении аморфных синтетических опаловых матриц, которые в дальнейшем могут использоваться как основа для получения различных композитов и сенсоров. Он позволяет получать продукты с новыми заданными свойствами, контролировать размер составляющих частиц и т.д.

Целью настоящей работы является синтез матриц синтетических опалов, из которых в дальнейшем возможно изготовление композитных материалов различного назначения, и получение α-кристаллита методом высокотемпературного обжига.

В докладе описаны условия получения и концентрации реагентов для золь-гель синтеза синтетических опалов, описан разработанный и успешно опробованный многостадийный температурный режим сушки кремневого ксерогеля с получением пористых матриц и его отжига для получения высокочистого α-кристаллита. Показан переход кремневого ксерогеля из аморфного в кристаллическое состояние в результате сушки и отжига. Все процессы проводились под контролем электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеноструктурного анализа.

*Работа выполнена в рамках государственного задания (номер регистрации 01201260481).*

## **МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ (1-X)VI<sub>2</sub>TE<sub>3</sub>–(X)SB<sub>2</sub>TE<sub>3</sub> С ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫХ ГРАНИЦ**

Петрова Н.С.<sup>1</sup>, Бойков А.Ю.<sup>1</sup>, Зайцев В.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *ФТИ им. А.Ф. Иоффе, СПб, 194021, ул. Политехническая, 26  
[nataljapetrova27@gmail.com](mailto:nataljapetrova27@gmail.com)*

В настоящее время изучением свойств пленок и вопросами их использования занимается большое число исследователей. Это объясняется, с одной стороны, обширным применением полупроводниковых

пленок в промышленности и, в первую очередь, в микроэлектронике, с другой, большим интересом к фундаментальным свойствам вещества в тонкопленочном состоянии, которые могут существенно отличаться от свойств массивных кристаллов. [1, 2]

Твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы обладают наивысшими значениями термоэлектрической эффективности  $Z$  при температурах, близких к комнатной. [2-4]

В результате выполнения настоящей работы

1. Разработан новый метод получения пленок с высокой плотностью межкристаллитных границ на основе  $(1-x)\text{Bi}_2\text{Te}_3-(x)\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . [5]
2. Показана перспективность повышения термоэлектрической эффективности материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, обладающих наивысшей эффективностью при  $T=300\text{K}$  за счет оптимизации межкристаллитных границ и возможных топологических эффектов.
3. Исследованы особенности деструктурирования кристаллов  $(1-x)\text{Bi}_2\text{Te}_3-(x)\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .
4. Исследованы температурные зависимости термоэлектрических свойств полученных пленок (удельной электропроводности и термоЭДС).
5. На основе комплексного исследования структуры и температурных зависимостей термоэлектрических свойств показано, что этот класс соединений является перспективным для создания термоэлектрических “чернил” для 3D-принтера. [5]

#### *Литература*

1. Иоффе А.Ф. Полупроводники и их применение. М.-Л. Изд. АН СССР, 1956, изд.2.
2. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термодинамические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Под редакцией Мойжеса Б.Я. Изд. Наука, М. 1972
3. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. Киев, “Наукова думка”, 1979.
4. J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D.W. McComb, P D.Nellist, V. Nicolosi, Science, 2011, vol. 331 (6017), p 568-571.
5. Петрова Н.С., В.А. Данилов, Ю.А. Бойков, В.С. Кузнецова, С.В. Новиков. Расслоение монокристаллов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и синтерование полученных микро- и нанотолщинных пластин. ЖТФ, 2018, т.7

### **ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА В ПРИСУТСТВИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Воронова М.И.<sup>1</sup>, Суров О.В.<sup>1</sup>, Афинеевский А.В.<sup>2</sup>, Рублева Н.В.<sup>1</sup>, Захаров А.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,  
Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[miv@isc-ras.ru](mailto:miv@isc-ras.ru)*

Исследовано влияние добавок нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) на морфологию и свойства ее композитов с полиэтиленоксидом (ПЭО). Пленки и аэрогели композитов НКЦ-ПЭО были получены, соответственно, испарением воды при нормальных условиях и сублимационной сушкой. Композиты НКЦ-ПЭО с содержанием целлюлозы от 0 до 70% были охарактеризованы методами сканирующей электронной (СЭМ) и поляризационной микроскопии (ПОМ), ИК спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгеноструктурного (РСА) и термогравиметрического анализа (ТГ). Показано, что добавка НКЦ приводит к значительному изменению морфологии ПЭО. Содержание НКЦ в композите выше 25% приводит к разрушению сферолитов ПЭО. При содержании НКЦ в композите от 25 до 46 % формируется ламеллярная структура ПЭО. Дальнейшее увеличение содержания НКЦ приводит к постепенному разрушению ламелей и образованию волокнистой структуры РЕО. При концентрации 46 % в композитах наблюдается образование редко встречающейся структуры «шиш-кебаб».

В диапазоне состава композита 25-30% НКЦ, который характеризуется разрушением сферолитов ПЭО и появлением явной волокнистой структуры ПЭО, наблюдается максимальная плотность композитных пленок, максимальные значения температуры плавления, температуры разложения, модуля упругости, минимальная адсорбционная способность по отношению к насыщенным парам воды.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-13-01240. Данные получены с использованием оборудования центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".*

## **НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕШАННО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА**

Казак А.В.<sup>1,2,3</sup>, Усольцева Н.В.<sup>1</sup>, Смирнова А.И.<sup>1</sup>, Марченкова М.А.<sup>2,4</sup>, Терещенко Е.Ю.<sup>2,4</sup>, Набатов Б.В.<sup>2</sup>,  
Яблонский С.В.<sup>2</sup>, Боднарчук В.В.<sup>2</sup>, Холодков И.В.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>*Научно-исследовательский институт наноматериалов, Ивановский государственный университет,  
Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Московский государственный областной университет, Москва, Россия*

<sup>4</sup>*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

<sup>5</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[alekxkazak86@gmail.com](mailto:alekxkazak86@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. Одними из перспективных органических материалов являются соединения, содержащие электронодонорные и электроноакцепторные функциональные группы (push-pull типа) на базе органических красителей. Использование таких соединений можно достичь высокой степени эффективности преобразования света.

Объектами исследования данной работы являются производные фталоцианина несимметричного строения с различным соотношением донорных и акцепторных функциональных групп в одной молекуле. Совмещение в одной молекуле донорных и акцепторных групп создает уникальные условия формирования внутримолекулярных комплексов с переносом заряда, что может придать необходимые свойства данным соединениям в тонких пленках. Кроме того, исследуемые соединения обладают способностью стекловаться с сохранением структуры мезофазы, что важно для увеличения одномерной проводимости в тонкопленочных материалах. Для создания новых эффективных тонкопленочных наноматериалов на основе производных фталоцианина несимметричного строения в данной работе определялась структура получаемых тонких пленок с использованием ряда современных методов исследования и изучались их физико-химические свойства.

*Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ, № 16.1037.2017/4.6 и частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-03-00883, 17-47-500757) и РНФ (грант № 14-12-00553)*

## **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПВС/КРАХМАЛ/ТiO<sub>2</sub> ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Кочкина Н.Е.<sup>1</sup>, Скобелева О.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия  
[nek@isc-ras.ru](mailto:nek@isc-ras.ru)*

Пленочные материалы на основе крахмала являются перспективными биоразлагаемыми системами, которые способны с успехом заместить экологически вредные синтетические пластики, широко применяемые в настоящее время в качестве пищевой упаковки. В силу высокой гидрофильности крахмальные пленки облагают неудовлетворительными механическими и барьерными характеристиками и не могут быть использованы на практике. Эффективным приемом улучшения качества подобных материалов является совмещение полисахаридной матрицы с искусственным полимером, а также ее наполнение керамическими микро- и наночастицами, способными повысить прочность, гидрофобность биополимерных пленок и придать им специальные, например, УФ-протекторные и антимикробные свойства.

Целью настоящей работы являлось получение пленочных материалов на основе матрицы, включающей смесь крахмала и ПВС, наполненной анизотропными частицами TiO<sub>2</sub> (0 – 3 масс.% по отношению к весу биополимерной основы), синтезированными биотемплантным методом и характеризующимися высокой удельной площадью поверхности. Для ориентационного упорядочивания керамического наполнителя в структуре вязкой полимерной основы жидкофазные пленкообразующие композиционные системы обрабатывали путем наложения сдвиговых воздействий в коническом активаторе оригинальной конструкции.

В результате исследования вязко-упругих характеристик жидкофазных композитов выявлено, что введение в структуру последних частиц  $\text{TiO}_2$  способствует повышению в ней плотности сшивки трехмерной пространственной сетки межмолекулярных связей.

Установлена экстремальная зависимость прочности пленочных композитов от концентрации частиц  $\text{TiO}_2$  в их составе с максимумом при 0.05 масс.%. Добавление малых количеств керамического (0.05-0.1 масс.%) наполнителя в ПВХ/крахмал композиционную матрицу приводит к снижению ее влагопроницаемости. Почвенный тест исследованных пленочных материалов показал, что биоразрушаемость композитов практически не отличается от таковой для чисто биополимерных пленок. В результате выполненного исследования выявлена оптимальная концентрация частиц  $\text{TiO}_2$ , обеспечивающая придание пленочным материалам на основе полимерной смеси УФ-протекторные свойства, а также сниженной влагопроницаемости и улучшенной прочности без потери эластичности.

### **ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИОМОРФНОГО $\text{TiO}_2$ , ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЬНЯНЫХ ВОЛОКОН И ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ТИТАНА**

Кочкина Н.Е.<sup>1</sup>, Бутман М.Ф.<sup>2</sup>, Овчинников Н.Л.<sup>2</sup>, Карасев Н.С.<sup>2</sup>, Иванова Э.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

[nek@isc-ras.ru](mailto:nek@isc-ras.ru)

Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) представляет собой недорогой и экологически безопасный материал, который находит широкое применение в качестве фотокатализатора, используемого в различных технологических процессах, в т.ч. для очистки водных сред от органических примесей. Эффективным способом получения  $\text{TiO}_2$  с улучшенными фотокаталитическими свойствами является использование природных целлюлозных волокон в качестве темплатов, пропитываемых растворами солей-прекурсоров и способных придать частицам  $\text{TiO}_2$  развитую структуру, характеризующую наличием микро- и макропор. В настоящей работе образцы биоморфного  $\text{TiO}_2$  синтезированы биотемплатным методом с использованием в качестве прекурсора – раствора гидроксокомплексов титана, в качестве темплата – волокон беленого и небеленого льна. Пропитку биотемплата выполняли иммерсионным методом при наложении ультразвуковых воздействий частотой 22 кГц. Исследованы фазовый состав, текстурные характеристики, а также фотокаталитическая активность образцов  $\text{TiO}_2$ , полученных при различных температурах прокаливания.

Установлено, что привес биотемплата после пропитки выше в случае использования небеленого льна. Фазовый состав биоморфного  $\text{TiO}_2$  определяется температурой прокаливания пропитанных биотемплатов. Выявлено, что образец  $\text{TiO}_2$ , полученный с помощью небеленого льняного волокна, характеризуется повышенной сорбционной и фотокаталитической активностью в процессе разложения красителя Родамина Б под действием УФ-излучения.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-03-01016-а).*

### **REDUCTION OF NICKEL OUT OF HYDROSILICATE NANOSCROLLS IN HYDROGEN FLOW**

Kryachko E.V.<sup>1</sup>, Khrapova E.K.<sup>1</sup>, Popkov V.I.<sup>1</sup>, Rummyantseva M.N.<sup>2</sup>, Nomine A.<sup>3</sup>, Ghanbaja J.<sup>3</sup>, Krasilin A.A.<sup>1,4,5</sup>

<sup>1</sup>*Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*Chemistry Department, Moscow State University, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Institut Jean Lamour, Université de Lorraine – CNRS, Nancy, France*

<sup>4</sup>*Department of Nanophotonics and Metamaterials, ITMO University, St. Petersburg, Russia*

<sup>5</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia*

*zhenya.kryachko@yandex.ru, ikrasilin@gmail.com*

At present, the methods of production metal nanoparticles (NPs) are of great research interest. Such structures can be used to create new materials for use in medical diagnostic devices, optical systems, chemical catalyst processes, and for other applications.

This study is focused on features of nickel nanoparticles obtained by reduction of  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  ( $x=0.5$  and 1) nanoscrolls [1-3] by hydrogen gas. The nanoscrolls were synthesized hydrothermally at 350 °C in NaOH water solution using coprecipitated (in presence of amorphous  $\text{SiO}_2$ ) hydroxides as precursors. Temperature-programmed reduction technique was performed in the 20-1000 °C range with 10 °C/min speed. Splitting of reduction profiles on two major peaks is, most probably, related with phase transition at around 600 °C.

XRD and TEM/EDX studies reveals the formation of Ni NPs, and absence of detectable amounts of NiO. Depending on the nanoscrolls initial chemical composition, residual tubular matrix may either become amorphous or remain crystalline (MgSiO<sub>3</sub>). Ni NPs size distribution measured by TEM are consistent with crystallites size distribution measured by PXRD in case  $x=1$ . In case  $x=0.5$ , there is a mismatch between those distributions, which may be due to an increase in Ni NPs oriented attachment contribution. The research was supported by the Russian Science Foundation (grant #17-73-10426).

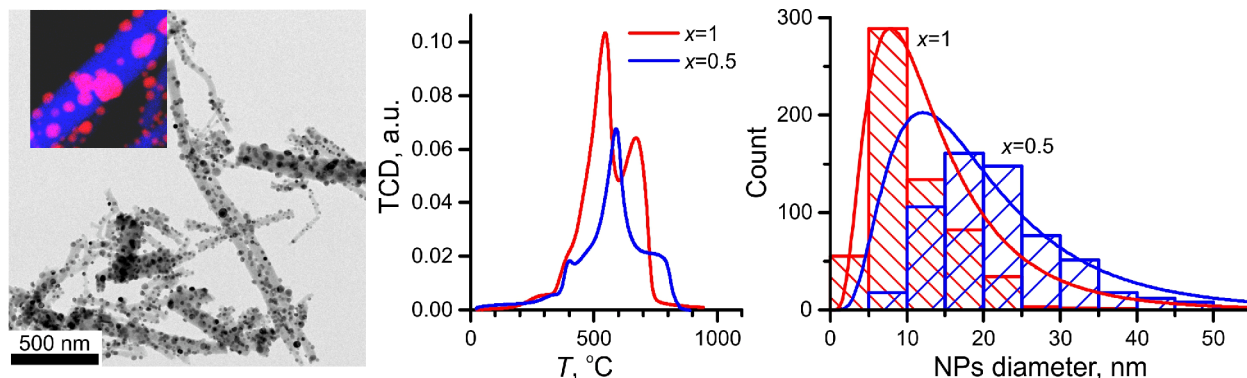


Fig. TEM/EDX image of reduced nanoscrolls, hydrogen consumption profiles, and size distribution obtained by TEM (bars) and XRD (solid lines) analysis.

1. A.A. Krasilin, V.N. Nevedomsky, V.V. Gusarov. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**(22), 12495-12502.
2. A.A. Krasilin et al. *EPL*, 2016, **113**(4), 47006.
3. A.A. Krasilin et al. *Mater. Lett.*, 2016, **171**, 68-71.

## ПОЛУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕДНО-СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Ерохина Е.В.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

*E-mail: [erochina2007@yandex.ru](mailto:erochina2007@yandex.ru)*

В условиях роста резистентных к антисептикам микроорганизмов (МО) важной задачей является необходимость придания медицинским материалам антимикробности, техническим материалам - биозащищенности. О возможности применения для этих целей наночастиц (НЧ) меди и серебра сообщается в многочисленных источниках [1, 2].

Некоторые авторы полагают, что медь и серебро могут многократно усиливать положительные свойства друг друга. Совмещение в одной частице двух этих металлов, различающихся физико-химическими свойствами, а также изменение их соотношений, может сопровождаться неаддитивным изменением свойств нового нанобъекта [3, 4].

Целью работы является синтез биологически активных бикомпонентных НЧ частиц меди и серебра при различных соотношениях металлов и оценка эффективности использования их в качестве антимикробного агента.

Кинетику образования серебряных, медных и медно-серебряных частиц изучали по изменению оптической плотности поглощения в видимой области спектра 350-750 нм. Опыты проводили со смесями со следующими мольными соотношениями Cu:Ag 1:0.05 – 1:0.3. В качестве стабилизаторов наночастиц использовали природные полимеры и комплексон - нитрилотриметиленфосфоновую кислоту, в качестве восстановителя - борогидрид натрия, имеющий высокий окислительно-восстановительный потенциал, благодаря чему обеспечиваются условия для появления в растворе на начальной стадии восстановления значительного числа зародышей металлической фазы.

Показано, что в зависимости от условий проведения процесса синтеза могут формироваться различные по размерам частицы ядро-оболочка (core-shell) в которых в качестве ядра могут выступать как медь, так и серебро. На основании данных по исследованию золей методом динамического рассеяния света установлено формирование бикомпонентных НЧ меди и серебра со средним радиусом от 20 до 30 нм, включая оболочку стабилизатора.

Микробиологические исследования по зонам задержки роста тест-культур показали высокую антимикробную активность бикомпонентных частиц к тест-культурам *Staphylococcus aureus*, [Escherichia coli](#) и *Candida albicans*, которая практически не уменьшается при длительном хранении золей.



Показана возможность применения формируемых металлических частиц для функционализации текстильных матриц на основе целлюлозных волокон. В зависимости от свойств синтезированных золей устойчивость льонаноконкомпозитов к микробиологическому разрушению составляла 30-95%.

1. Арсентьева И.П., Зотова Е.С., Фолманис Г.Э. *Нанотехника. Спец. выпуск «Нанотехнологии – медицине»*, 2007, № 2 (10). С. 72-77.
2. Щербаков А.Б., Корчак Г.И., Сурмашева Е.В. *Фармацевтический журнал*, 2006, №5. С. 45-57.
3. Ершов Б.Г., Абхалимов Е.В. *Коллоидный журнал*, 2009, Т. 71. №4. С. 486-491.
4. Michel Pellarin, Inas Issa, Cyril Langlois u.and. *The Journal of Physical Chemistry*, 2015, 119. P. 5002–5012.

### **ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ПАРАМЕТРОВ НА ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ В СМЕСЯХ ВОДА + АМИД**

Егоров Г.И., Макаров Д.М., Колкер А.М.  
*Институт химии растворов им. Г.А Крестова РАН, Иваново, Россия*  
[gie@isc-ras.ru](mailto:gie@isc-ras.ru)

Внутреннее давление  $p_{int}$  характеризует изменение внутренней энергии системы в процессе небольшого изотермического расширения и описывается уравнением и хорошо определяется из экспериментальных данных:

$$p_{int} = -(\partial U / \partial V)_{T,x} = p - T(\partial p / \partial T)_{V,x} = p - T(E_{P,m} / K_{T,m})_{T,p,x}$$

Величина внутреннего давления  $p_{int}$  системы связана с плотностью энергии когезии и по ее производным можно проследить структурные изменения. Ранее было показано, что наиболее сильные изменения величин внутреннего давления от температуры наблюдаются в системах с развитой сеткой водородных связей. Величины внутреннего давления жидкостей в интервале температур от 278 до 323 К и давлений от 1.01 до 1000 бар, как правило, изменяются монотонно как с ростом температуры, так и с изменением давления. Внутреннее давление воды является самой малой величиной по сравнению с аналогичной характеристикой других жидкостей. Кроме того, внутреннее давление воды характеризуется специфическим изменением: до 450 бар и до 277 К внутреннее давление является отрицательным, а на температурных зависимостях наблюдается область барической инверсии. С ростом давления при низких температурах величины  $p_{int}$  уменьшаются, а при высоких – возрастают.

В докладе рассматриваются изменения внутреннего давления в смесях вода + формамид (ФА), вода + N,N-диметилформамид (ДМФА), вода + карбамид (К), вода + метилкарбамид (МК), вода + 1,3-диметилкарбамид (ДМК), вода + ацетамид (АА) от температуры, давления и состава.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 18-43-370010-р\_центр\_а, 17-03-00309-а).*

### **ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ**

Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Теплякова Н.А.  
*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева –  
обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»,  
г. Апатиты, Россия*  
*E-mail: [palat\\_mn@chemy.kolasc.net.ru](mailto:palat_mn@chemy.kolasc.net.ru)*

Кристалл ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) относится к важнейшим нелинейно-оптическим, пьезоэлектрическим, пироэлектрическим и сегнетоэлектрическим материалам и находит широкое применение в различных устройствах электронной техники и нелинейной оптики [1]. Одним из способов повышения оптической стойкости конгруэнтных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  является легирование металлическими «нефоторефрактивными» катионами с получением кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  (Me: Zn, Mg, Gd, In и др.) [1]. Нами показано, что бор, практически не входя в структуру кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , изменяет структуру расплава и оказывает заметное влияние на структуру и физические характеристики кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ . Так, температура Кюри ( $T_c$ ) кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , выращенных из расплава, содержащего бор, возрастает на  $\sim 47$  К, а температура плавления - на  $\sim 10$  К по сравнению с конгруэнтным кристаллом  $\text{LiNbO}_3$  [2]. При этом, несмотря на то, что содержание бора в расплаве может достигать  $\sim 2.0$  мол. %, его концентрация в

кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  находится на уровне следовых количеств ( $10^{-3} - 10^{-4}$  мол. %). Отсутствие бора в структуре кристаллов можно объяснить малым размером радиуса катиона  $\text{B}^{3+}$  ( $\sim 0.2 \text{ \AA}$ ), невозможностью октаэдрической координации иона  $\text{B}^{3+}$  по кислороду в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , а также невозможностью образовать ионное взаимодействие с кислородом. В спектрах КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  по сравнению с конгруэнтным кристаллом  $\text{LiNbO}_3$  обнаружены заметные изменения, что свидетельствует об изменении порядка чередования основных катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  и «возмущении» кислородных октаэдров. При этом, «возмущение» кислородных октаэдров носит анизотропный характер. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  характеризуется более высокой структурной и оптической однородностью, чем конгруэнтные кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ , а по количеству антиструктурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  близки к кристаллу  $\text{LiNbO}_3$  стехиометрического состава, отличаясь от него существенно меньшим эффектом фоторефракции. По-видимому, оксидные соединения бора, как сильные комплексообразователи, оказывают заметное влияние на структуру и физические характеристики расплава, а, следовательно – на структуру кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Определенным образом структурируя расплав, примесь бора уменьшает количество дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и снижает содержание неконтролируемых примесей, тем самым, понижая эффект фоторефракции в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , повышая его структурную и оптическую однородность. Полученные результаты позволяют расширить понятие «легирование». Таким образом, осуществлен подход к получению кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с заданными свойствами, когда химически активным элементом структурируется расплав, но при этом легирующая добавка не входит в структуру ниобата лития.

1. Н.В.Сидоров, Т.Р.Волк, Б.Н.Маврин, В.Т.Калинников. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. О.В.Макарова, М.Н.Палатников, И.В.Бирюкова, Н.А.Теплякова, Н.В.Сидоров. *Неорганические материалы*, 2018, Т. 54, № 1, 53 – 58.

## **ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПРИМЕСИ НА СВОЙСТВА И МАКРОДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ**

Макарова О.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Сидоров Н.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, Россия  
[makarova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:makarova@chemy.kolasc.net.ru)*

В работе [1] было уделено особое внимание неметаллическим примесям в расплаве  $\text{LiNbO}_3$  и их влиянию на процессы кристаллизации, что позволило ввести понятие: «легирование неметаллическими примесями». Эти экспериментальные данные сделали актуальным сравнительное исследование влияния электронного строения (ЭС) примеси в расплаве на процессы кристаллизации  $\text{LiNbO}_3$ , дефектную структуру и свойства кристаллов. Для этого были выбраны элементы с различным ЭС: Mg (s- элемент), Zn (d-элемент), В (p-элемент) и Се (f-элемент). Были исследованы макро- и микроструктура легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , изучены их оптические спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния света, установлены коэффициенты распределения примеси. На рис. 1 продемонстрировано влияние электронной конфигурации примеси на макродоменную структуру ниобата лития. Так, неметаллическая примесь бора не дает типичной для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  картины доменной структуры. При этом, в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  присутствуют дефекты, свойственный только этому легирующему элементу: девиация оптической плотности, что при использовании метода оптической микроскопии в режиме ДИК проявляется как псевдоцветовая картина. На изображениях рис.1 б, в, г показана довольно типичная макродоменная структура кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных примесями s-, d- и f-элементов. Доменная структура кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Ce}$  (рис.1. г) принципиально отличается высокой степенью периодичности с малой величиной периода. Можно сделать вывод, что именно в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , легированных f-элементами, возможно формирование ростовой регулярной доменной структуры. Легирование кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  Mg и Zn, имеющими одинаковое валентное состояние, но разную электронную конфигурацию, не приводит к формированию доменной структуры с выраженной периодичностью, рис. 1 б, в. Но кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в отличии от  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  характеризуются более высокой склонностью к трещинообразованию и выделению в процессе кристаллизации примесных фаз.

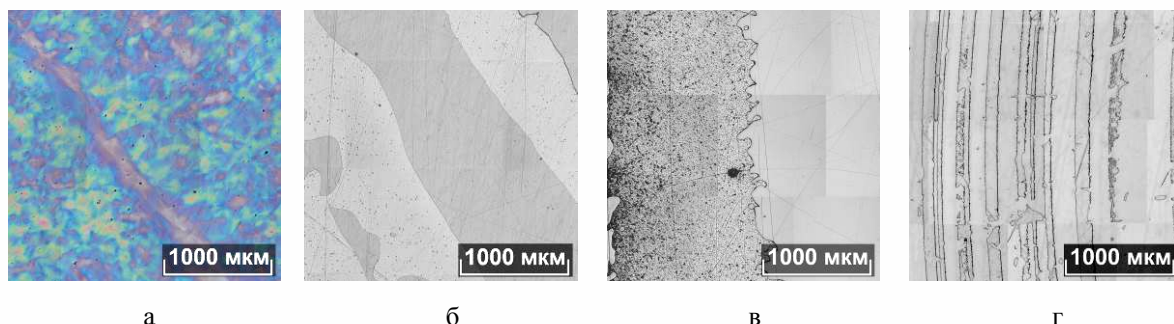


Рисунок 1. Макродоменная структура кристаллов LiNbO<sub>3</sub>, легированных бором - p- элемент (а), магнием - s-элемент (б), цинком - d-элемент (в), церием - f-элемент (г).

1. М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.Э. Кравченко, С.М. Маслобоева, О.В. Макарова, В.В. Ефремов. *Ж. неор. химии*, 2016, 61, 20-25.

## СИНТЕЗ ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Иванов К.В., Агафонов А.В., Алексеева О.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново 153045, Российская Федерация*

В последнее время уделяется большое внимание синтезу и исследованию свойств неорганических материалов на основе щелочноземельных титанатов со структурой перовскита, обладающих различными полиморфными формами в зависимости от температуры. Из всего многообразия перовскитов можно выделить титанат кальция (CaTiO<sub>3</sub>), имеющий довольно высокую диэлектрическую проницаемость, уникальные фотохимические свойства, химическую стабильность и совместимость с биологическими тканями, что обуславливает его применение в микроэлектронике, фотокатализе и биомедицине в качестве имплантов костных тканей.

Существует большое количество методов синтеза CaTiO<sub>3</sub>. В целом их можно разделить на две группы: жидкофазные и твердофазные. Твердофазный синтез заключается в спекании TiO<sub>2</sub> с CaCO<sub>3</sub> или CaO при температуре порядка 1200°C, а также это может быть механохимическая активация представленных оксидов мелющими телами различного типа. К методам жидкофазного синтеза CaTiO<sub>3</sub> относятся: золь-гель, со-осаждения, гидротермальный, и др.

Целью настоящей работы является исследование влияния способа синтеза на структуру и фотокаталитические свойства синтезируемого CaTiO<sub>3</sub>.

Методом низкотемпературного синтеза в щелочной среде NH<sub>4</sub>OH и механохимическим способом был получен титанат кальция. С помощью низкотемпературной адсорбции/десорбции азота в интервале температур от 100 до 800°C определены сорбционные характеристики порошков. Установлено, что с ростом температуры прокаливания удельная поверхность образцов, синтезированных по низкотемпературному (жидкофазному) способу уменьшается от 166 м<sup>2</sup>/г до 35 м<sup>2</sup>/г. в то время как для порошков полученных с использованием метода механохимической активации увеличивается от 10 м<sup>2</sup>/г до 12 м<sup>2</sup>/г.

Выявлено, что синтезированные различными способами порошки имеют мезопористую структуру.

Методом дифракции рентгеновских лучей обнаружено, что формирование фазы титаната кальция, полученного по щелочному способу, наблюдается при 600°C. Следует отметить, что при твердофазном способе синтеза образца формирование фазы CaTiO<sub>3</sub> происходит при более низкой температуре 120°C.

На основании результатов фотокаталитической активности порошков, синтезированных по жидкофазному и механохимическому способам установлено влияние, структуры и фазового состава полученных материалов на скорость разложения красителя родамина Б.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ БЕЛКОВОСВЯЗЫВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИУРОНИДОВ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Кирпичева Е.Е.<sup>1</sup>, Лепилова О.В.<sup>2</sup>, Захарова И.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

*kirel-1996@mail.ru*

Исследования базируются на разрабатываемых методах и полученных результатах оценки влияния химического строения полиуронидов на технологические свойства фитосорбентов и льноволокнистых материалов [1-3]. На пленочных образцах пектиновых веществ, подвергнутых циклу трансформаций [4,5] для количественного перевода карбоксильных групп в незамещенное состояние пектовой кислоты

(гкН), исследована кинетика преобразования галактуронатных звеньев полимера в кальций-пектатную форму ( $гкСа = 0...1$  уд. ед.) с последующей оценкой белковосвязывающей способности модельных субстратов в отношении альбумина. Математическая обработка данных для цитрусового пектина и вспомогательных образцов позволила с высоким коэффициентом достоверности аппроксимации ( $R^2$ ) описать зависимость изменения равновесной сорбции белка ( $A_B$ , мкмоль/г) от содержания в препаратах формы гкСа в виде полиномиальной функции четвертой степени:

$$A_B = 30,294 + 9,078гкСа - 305,180гкСа^2 + 509,690гкСа^3 - 242,310гкСа^4; R^2 = 0,9892$$

Графическая интерпретация зависимости в сопоставлении с данными для исходных образцов цитрусового и льняного пектина и полученных на их основе пектинатных препаратов позволила проследить специфику комплексного влияния состояния мономерных галактуронатных звеньев, включая роль метоксилированной формы гкСН<sub>3</sub>:

- начальная стадия перехода гкН → гкСа (до 0,15 уд. ед.) – малое влияние на белковосвязывающую способность субстрата ( $A_B = 30...27$  мкмоль/г);
- диапазон гкСа 0,2...0,4 уд. ед. – резкое снижение хемосорбционного связывания белка;
- гкСа более 0,4 уд. ед. – доминирующая роль механизмов физической сорбции, с дифференциацией вклада пористости, задаваемой боковыми ответвлениями рамногалактуронана;
- увеличение в 3,8 раза вклада физической сорбции в присутствии форм гкСН<sub>3</sub> в макромолекуле пектината кальция относительно уровня, достигаемого кальций-пектатной формой;
- повышение доступности звеньев гкН в образцах этерифицированных полиуронидов для хемосорбционных взаимодействий с белковыми соединениями за счет уменьшения плотности образования водородных связей между незамещенными звеньями и дополнительной аморфизации субстрата: замена 50 % звеньев гкН на гкСН<sub>3</sub> обеспечивает достижение величины  $A_B$ , эквивалентной уровню сорбции образцами пектовой кислоты.

1. О.В. Лепилова, С.А. Кокшаров. Химия растительного сырья, 2015, 2, 249-251.
2. С.В. Алеева, С.А. Кокшаров. Изв. вузов. Технология текстильной промышленности, 2015, 5, 43-48.
3. С.В. Алеева, О.В. Лепилова, С.А. Кокшаров. Изв. вузов. Технология текстильной промышленности, 2017, 1, 319-324.
4. С.В. Алеева, Г.В. Чистякова, С.А. Кокшаров. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2009, 52, 10, 118-121.
5. С.В. Алеева, С.А. Кокшаров. Химия растительного сырья, 2010, 4, 5-10.

## **СТРУКТУРНАЯ И ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ КАНАЛОВ РЕАКТОРА-ДОПОЛИМЕРИЗАТОРА**

Алексеев Е.А., Головушкин Б.А., Лабутин А.Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

[eea90@inbox.ru](mailto:eea90@inbox.ru)

Одной из актуальных проблем химии высокомолекулярных соединений является получение конструкционного термопласта – полиамида-6. Благодаря своим хорошим эксплуатационным свойствам - высокой прочности, эластичности, устойчивости к истиранию, полимер находит широкое применение в различных отраслях промышленности и медицине.

Традиционно процесс полимеризации капролактама в расплаве протекает при температурах 250÷270 °С. Проведение синтеза полиамида-6 по новой технологии, предусматривает введение дополнительной стадии твёрдофазного дополиамидирования, которая позволяет существенно снизить температуру полимеризации на 40÷50 °С и содержание низкомолекулярных соединений в полимере.

Объектом исследования служил трубчатый химический реактор, в котором протекает стадия твёрдофазного дополиамидирования в процессе синтеза полимера.

Цель работы заключалась в проведении структурной и параметрической идентификации динамических каналов реактора-дополимеризатора.

Компьютерная модель реактора-дополимеризатора, построенная на основе математической модели объекта и состоящая из 70 ячеек, не может быть применена для непосредственного управления аппаратом. Это обусловлено количеством, сложностью и нелинейностью составляющих её дифференциальных уравнений, для одновременного решения которых требуются значительные вычислительные ресурсы ЭВМ. В этой связи для определения минимально необходимого количества ячеек, которыми может быть представлен реактор, было проведено компьютерное моделирование работы аппарата.

Ключевой задачей стадии твёрдофазного дополиамидирования является максимально возможное удаление мономера из гранул полимера. В качестве параметров сравнения моделей были выбраны значения концентрации капролактама в готовом продукте и температуры полимера на выходе.

Сравнительный анализ экспериментальных данных показал, что для целей непосредственного управления реактором-дополимеризатором в процессе синтеза может быть использована компьютерная модель, состоящая из трёх ячеек. На следующем этапе была проведена линеаризация нелинейной распределённой модели объекта в окрестности рабочей точки. Для её выполнения использовали дискретный аналог аппарата по пространственной координате – модель, состоящую из трёх ячеек. Выбранные каналы управления и возмущения реактора аппроксимировали типовыми динамическими звеньями. Аппроксимация проводилась в приложении System Identification Toolbox математического пакета MATLAB. Полученная линеаризованная модель объекта позволит в дальнейшем синтезировать систему управления аппаратом, используя методы линейной теории управления. Введение системы управления приведёт к стабилизации ключевых параметров процесса получения полимера, что положительно скажется на потребительских качествах готовой продукции.

### **СКРИНИНГ СОКРИСТАЛЛОВ D,L-ТАРТАРОВОЙ КИСЛОТЫ**

Козленко В.С.<sup>1</sup>, Манин А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

[vkozlenko1995@mail.ru](mailto:vkozlenko1995@mail.ru)

Одной из актуальных проблем современной химии является поиск и получение сокристаллов фармацевтического назначения. Сокристаллы – это многокомпонентные кристаллы, состоящие из молекул активного лекарственного соединения (коформера) и второго компонента, соединённые между собой водородными связями. Интерес к сокристаллам обусловлен тем, что они способны улучшать фармакологические характеристики, такие как растворимость и распределение лекарственного соединения в биологической среде. Однако существует ряд проблем, такие как выбор коформера и получение монокристаллов, которые усложняют поставленную задачу.

Целью настоящей работы является проведение скрининга и изучение процесса сокристаллизации производных пиридина с D,L-тартаровой кислотой. Скрининг сокристаллов проводился двумя методами: перемолом с добавлением растворителя и медленной кристаллизацией из раствора с последующим анализом полученных образцов на порошковом рентгеновском дифрактометре, монокристалльном дифрактометре и дифференциальной сканирующей калориметрией.

В процессе исследования было проанализировано 8 двойных систем. В результате скрининга методом перемолом с добавлением растворителя было подтверждено образование пяти новых многокомпонентных кристаллов. Критерием положительного результата скрининга сокристаллов с D,L-тартаровой кислотой является появление на дифрактограммах поликристаллов новых пиков, не характерных дифрактограммам индивидуальных компонентов. Для отобранных образцов производился поиск условий получения монокристаллов методом медленной кристаллизации из раствора. В результате кристаллизации были получены 2 монокристалла сокристаллов производных пиридина с тартаровой кислотой. Исследована конформационная подвижность молекулы тартаровой кислоты в исследуемых сокристаллах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант N 17-73-10351).*

### **МОНОКРИСТАЛЛЫ CaF<sub>2</sub>-SrF<sub>3</sub>-RF<sub>3</sub> КАК ОСНОВА НОВЫХ ЛАЗЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИК И ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА**

Кузнецов С.В.<sup>1</sup>, Конюшкин В.А.<sup>1</sup>, Накладов А.Н.<sup>1</sup>, Морозов О.А.<sup>2</sup>, Гориева В.Г.<sup>2</sup>, Марисов М.А.<sup>2</sup>, Воронов В.В.<sup>1</sup>, Ляпин А.А.<sup>3</sup>, Ермаков А.С.<sup>3</sup>, Рябочкина П.А.<sup>3</sup>, Низамутдинов А.С.<sup>2</sup>, Семашко В.В.<sup>2</sup>, Федоров П.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Prokhorov General Physics Institute, RAS, 38 Vavilova str., Moscow, 119991 Russia*

<sup>2</sup>*Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya, Kazan, 420008 Russia*

<sup>3</sup>*Ogarev Mordovia State University, Bolshevistskaya str., 68, Saransk, 430005, Russia*

[ppfedorov@yandex.ru](mailto:ppfedorov@yandex.ru)

#### *Мотивация*

Выращивание лазерных монокристаллов щелочноземельных фторидов, легированных редкоземельными фторидами преимущественно сконцентрировано на CaF<sub>2</sub>:Yb, т.к. его технология выращивания является достаточно хорошо разработанной и достигнуты высокие величины КПД генерации (35%). На составах твердых растворов Ca<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>Yb<sub>y</sub>F<sub>2+y</sub> были достигнуты высокие величины КПД генерации, более 90%. Судя по литературным данным, этот результат по настоящее время не был повторен. В результате целью

данной работы является исследование монокристаллов данного семейства  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-RF}_3$  ( $R=\text{Pr, Er, Tm, Ho}$ ) как новых лазерных сред видимого и ИК-диапазонов.

#### *Экспериментальная часть*

Методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) в вакууме во фторирующей атмосфере  $\text{CF}_4$  были выращены монокристаллы твердых растворов  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-RF}_3$  ( $R = \text{Pr, Tm, Er, Ho}$ ) высокого оптического качества (Рис.1). В результате было определено, что были выращены однофазные образцы на основе флюоритовой структуры.

Были определены коэффициенты теплопроводности в широком температурном диапазоне (50-300 К), показатели преломления в широком диапазоне длин волн (Рис.2), изучены спектрально-кинетические характеристики образцов. Для твердых растворов  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-PrF}_3$  были определены квантовые выходы люминесценции в диапазоне 450-1100 нм при накачке на длине волны 443 нм. Было определено, что наибольший квантовый выход 7,7 % достигнут на твердом растворе  $\text{CaF}_2(60,0)\text{-SrF}_2(39,0)\text{-PrF}_3(1,0)$ .

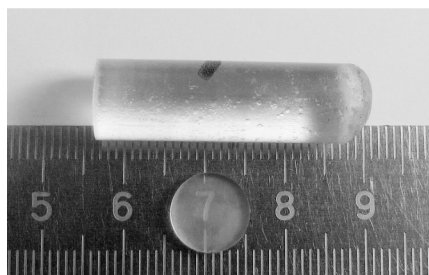


Рис.1. Фото монокристалла твердого раствора  $\text{CaF}_2(60)\text{-SrF}_2(38)\text{-TmF}_3(2)$ .

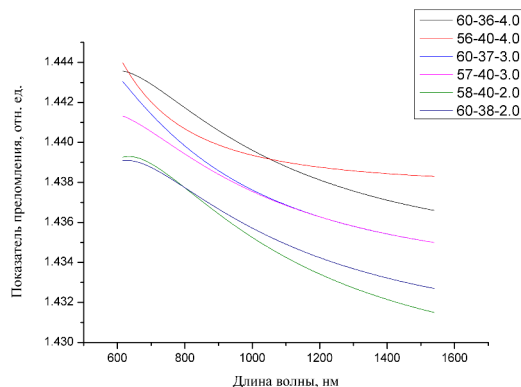


Рис.2 Зависимости показателя преломления от длины волны для твердых растворов  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-TmF}_3$ .

*Работа поддержана Программой РАН 1.7 "Актуальные проблемы фотоники, зондирование неоднородных сред и материалов".*

### **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ВОДНОГО ОКРУЖЕНИЯ И КИНЕТИКИ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДА ГЕРМАНИЯ**

Балицкий В.С.<sup>1</sup>, Балицкий Д.В.<sup>2</sup>, Докина Т.Н.<sup>1</sup>, Балицкая Л.В.<sup>1</sup>, Гребенев В.В.<sup>3</sup>, Сеткова Т.В.<sup>1</sup>, Ханин Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка Россия

<sup>2</sup>Деневр, Франция

<sup>3</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН,  
Москва, Россия

[balvlad@iem.ac.ru](mailto:balvlad@iem.ac.ru)

Диоксид германия со структурой низкотемпературного кварца входит в семейство кварцеподобных ацентричных кристаллов, представляющих интерес для использования в радиотехнических и акустоэлектронных устройствах благодаря более высоким, чем у кварца, пьезоэлектрическим характеристикам [1,2]. Известны две стабильные кристаллические фазы  $\text{GeO}_2$  – низкотемпературная тетрагональная рутил-фаза (пространственная группа  $P4_2/mnm$ ), переходящая в тригональную фазу со структурой  $\alpha$ -кварца (пространственная группа  $P3_121$  или  $P3_221$ ) при температурах 727–1000 °С. Переход в высокотемпературную гексагональную  $\beta\text{-GeO}_2$  фазу часто не происходит и фаза  $\alpha\text{-GeO}_2$  переходит в расплав при 1116°С. Кроме того, известна метастабильная модификация кварцеподобного  $\text{GeO}_2$ , сохраняющая относительную устойчивость в присутствии воды только до 180 °С. При более высокой температуре она переходит в рутилоподобную фазу.

Для выяснения влияния указанных структурных переходов на процессы роста кристаллов, мы осуществили прямые эксперименты как по отжигу с закалкой исходного шихтового порошка оксида германия, так и выращенных на его основе в гидротермальных условиях кристаллов с последующим их рентгенометрическим и ДТА изучением. Исходные и возникшие после опытов стабильные и метастабильные полиморфные модификации оксида германия идентифицировали на основе порошковых рентгенограмм, полученных на дифрактометре Bruker D8-advance. Тепловые свойства выращенных кристаллов кварцеподобного  $\text{GeO}_2$  и ВГК изучали методом синхронного термического анализа (СТА),

дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА). Измерения проводили в потоке аргона (99.9999) 70 мл/мин на комбинированном ТГ-ДСК анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) в интервале температур 100–1200 °С при скорости изменения температуры 5 К/мин. Объекты исследований представляли собой полированные образцы, вырезанные либо из наросшего слоя кристаллов кварцеподобного GeO<sub>2</sub> без кварцевой подложки, либо такие же образцы наросшего слоя, но вместе с кварцевой подложкой. Навески образцов составляли 90–120 мг.

В результате показано, что в отсутствии воды при температурах 180–700°С с выдержкой до 14 суток как исходный шихтовой кварцеподобный GeO<sub>2</sub>, так и выращенные на его основе кристаллы α-GeO<sub>2</sub> сохраняют почти полностью структуру кварца. И только после отжига выше 300°С в течение 3 – 4 суток в рентгенограммах начинают проявляться очень слабые полосы, указывающие на появление рутилоподобной фазы. Поэтому не случайно на кривых ДТА, полученных при обычных скоростях съёмки, переходы в образцах кварцеподобного GeO<sub>2</sub> в рутилоподобную фазу не фиксируются. Это указывает на очень медленную скорость подобных переходов.

*Работа поддержана грантом РФФИ (гранта № 17-05-00976-а).*

1. Д.В. Балицкий и др. ДАН, 1997, 357, № 4, 508 – 510.
2. D.V. Balitsky et al. *J. Crystal Growth*, 1997, 180, 212 – 219.

## **РОЛЬ АММИНОКОМПЛЕКСОВ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА МАЛАХИТА**

Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Сеткова Т.В.  
*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия*  
[tmb@iem.ac.ru](mailto:tmb@iem.ac.ru)

Теоретическое и экспериментальное моделирование процесса кристаллизации основного карбоната меди [Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>] проводилось в рамках работ по определению условий воспроизводимого метода получения синтетического аналога природного малахита. Предшествующие исследования показали возможность синтеза малахита при невысоких температурах (до 100°С), в диапазоне pH 2 – 12, при парциальных давлениях CO<sub>2</sub> от 10<sup>-2.4</sup> до 10<sup>-3.44</sup> атм. Как наиболее перспективные, для синтеза малахита были выбраны водно-аммиачные растворы, в которых он характеризуется высокой растворимостью. В связи с этим, путем расчета и построения диаграмм растворимости соединений меди исследованы фазовые соотношения в системе CuO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> и установлены поля стабильности малахита для температур 25-75°С и давления 0.1 МПа. Расчеты производили с использованием программного комплекса NCh [1]. Концентрация водных частиц меди в системе рассчитана как функция pH равновесного раствора для тех же температур и концентраций аммиака. Сравнительный анализ проведен для чистой воды и водного раствора аммиака концентрации 2.0 М.

При температуре 25°С в равновесном с малахитом растворе при нулевой концентрации NH<sub>3</sub> (поле устойчивости малахита при pH 4.9 – 5.9) доминирующим является ион меди Cu<sub>2</sub><sup>+</sup>; по мере увеличения концентрации CO<sub>2</sub> в растворе повышается кислотность, концентрация частиц CuOH<sup>+</sup>, CuHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> и CuCO<sub>3</sub><sup>0</sup> растет. Общая концентрация растворенной меди плавно возрастает. С повышением температуры до 75°С характер распределения частиц и ионов в растворе не меняется, однако в растворе резко возрастает количество ионов CuHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, которые дают существенный вклад в общую растворимость меди. Поле устойчивости малахита смещается в более кислую область (pH 4.4 – 5.0).

При введении в раствор 2.0 М аммиака при температуре 25°С общая растворимость меди увеличивается на 3 – 4 порядка по сравнению с растворимостью в чистой воде на протяжении всей области стабильности малахита (pH 8.1 – 9.5). Общая растворимость меди определяется преимущественно наличием комплекса CuNH<sub>4</sub><sup>+</sup>. С повышением щелочности раствора возрастает содержание в нем комплекса CuNH<sub>5</sub><sup>+</sup> и уменьшается количество CuNH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Повышение температуры до 75°С сопровождается уменьшением общего количества растворенной меди и смещением зоны устойчивости малахита в более кислую область (pH 7.3 – 8.4). Так же, как при температуре 25°С, в указанном интервале pH доминирует комплекс CuNH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Экспериментальное изучение растворимости основного карбоната меди в 2.0 М NH<sub>4</sub>OH показало, что содержание растворенной меди при повышении температуры от 25 до 75°С уменьшается на 10-12%. Установленный характер ретроградной растворимости основного карбоната меди и уменьшение стабильности аминокомплексов меди с повышением температуры предопределили возможность осуществления процесса перекристаллизации малахита в аммиачных растворах. На основе полученных данных в ИЭМ РАН разработан метод получения синтетического малахита в закрытой рециркуляционной системе.

1. Yu. V. Shvarov, E.N. Bastrakov. *User's Guide — AGSO Record*, 1999, 25. Canberra.

## **СИНТЕЗ Co-Cl- и Ni-Cl БОРАЦИТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Бубликова Т.М.  
*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка Россия*  
[setkova@iem.ac.ru](mailto:setkova@iem.ac.ru)

Борациты – класс соединений с общей формулой  $M_3B_7O_{13}X$ , где М – двухвалентный ион металла Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn или Cd, а X – галоген Cl, Br, I или F обладают уникальными сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами [1]. В природе борациты образуются путем обезвоживания первоначальных боратов магния. В лабораторных условиях кристаллы Co-Cl- и Ni-Cl борацитов были синтезированы при температурах 600-1000°C в газовой фазе в атмосфере  $N_2$  [2].

В представленной работе осуществлены исследования с целью выяснения возможности синтеза борацитов в гидротермальных условиях. Опыты проводились при температуре 500 °C и давлении 60-100 МПа в автоклавах, изготовленных из титанового сплава (В8). В качестве минерализатора использовали высококонцентрированные растворы кристаллогидрата хлорида кобальта и никеля в присутствии борной кислоты. Температура измерялась стандартными термоизмерительными приборами с точностью  $\pm 3^\circ C$ , давление задавалось коэффициентом заполнения автоклава, рассчитанным по PVT диаграммам для чистой воды. Синтез проводился в условиях постепенного снижения температуры от 500 до 300°C со скоростью  $10^\circ C$  в час и от 300 до 200 -  $20^\circ C$  в час.

В результате были получены кристаллы Co-Cl- и Ni-Cl борацита с соответствующими кристаллохимическими формулами  $Co_3B_7O_{13}Cl$  и  $Ni_3B_7O_{13}Cl$ . Синтезированные кристаллы Co-Cl- борацита размером от 50 до 2000 мкм, характеризуются вишнево-красной окраской и имеют кубический (псевдокубический) габитус, с преимущественно развитыми гранями тетраэдра, куба и ромбододекаэдра. Кристаллы Ni-Cl борацита розовой окраски кристаллизуются в виде скоплений более мелких индивидов размером до 30 мкм и имеют октаэдрический габитус.

Несмотря на то, что габитус кристаллов борацитов кубический, параметры элементарной ячейки  $a = 8.5418(3)$ ,  $c = 20.9517(8)$  Å, установленные для Co-Cl- борацита, соответствуют тригональной сингонии с пространственной группой  $R\bar{3}c$ . Снижение симметрии связано с фазовыми переходами характерными для всего семейства борацитов:

Способность борацитов претерпевать серию фазовых переходов от самой высокотемпературной кубической параэлектрической фазы до низкотемпературной сегнетоэлектрической (или ферро и антиферромагнитными) фазы определяет уникальные свойства этого минерала [1].

Таким образом, в результате экспериментальных исследований, в гидротермальных условиях при температуре 500°C и давлении 60-100 МПа была показана возможность синтеза кристаллов Co-Cl- и Ni-Cl борацита, описана морфология и установлены структурные характеристики полученных кристаллов.

1. В.А. Шуваева, К.А. Лысенко, М.Ю. Антипин, *Кристаллография*, 2011, Т. 56, № 6, с. 1073–1075.
2. D. Li, Z.J. Xu, Z.H. Wang, D.Y. Geng, J.S. Zhang, Z.D. Zhang, G.L. Yuan, J.-M. Liu. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 351, p.235–240.

## **DFT РАСЧЕТ КОНФОРМЕРОВ И СТРУКТУРА ПОЛИМОРФОВ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ И КАРБАМАЗЕПИНА**

Крестьянинов М.А., Опарин Р.Д., Киселев М.Г.  
*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*  
[mak1111@bk.ru](mailto:mak1111@bk.ru)

Исследование конформационного полиморфизма, а также механизмов формирования новых кристаллических форм лекарственных соединений является актуальной задачей современной фундаментальной науки. Первым шагом в этом направлении является исследование конформационного многообразия, необходимое для понимания возможных механизмов нуклеации кристаллических форм лекарственных соединений.

В рамках настоящей работы проведена оптимизация конформеров молекул мефенамовой кислоты и карбамазепина. Расчеты были выполнены в программе Gaussian 09 с использованием теории функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP в базисе 6-31++g(d,p), 6-311++g(2d,p) и aug-CC-PVTZ. Каждая полученная структура соответствовала минимуму энергии, что подтверждено расчетом частот.

Для молекулы мефенамовой кислоты было обнаружено 16 конформеров, для которых рассчитаны характеристические частоты колебаний функциональных групп. Было показано, что кроме данных конформеров существует несколько зеркально симметричных структур, имеющих одинаковые энергетические характеристики и частоты колебаний. На основе анализа энергетических характеристик определены структуры двух наиболее вероятных конформеров, которые так же оптимизированы с



использованием функционалов PBE, APFD, и с использованием полуэмпирической поправки GD3, улучшающей описание дисперсионных взаимодействий. Было установлено, что структуры конформеров, относительные энергии и частоты колебаний зависят от метода расчета и учета дисперсионной поправки, причем замена функционала и учет дисперсионной поправки может приводить к смене наиболее стабильного конформера в паре наиболее вероятных. Так же были рассчитаны барьеры соответствующие повороту фрагмента  $C_6H_3(CH_3)_2$  и переходу между наиболее вероятными конформерами.

Для молекулы карбамазепина обнаружена пара конформеров, представляющих зеркально симметричные структуры с одинаковыми энергетическими характеристиками и частотами колебаний. Таким образом, данные конформеры могут быть рассмотрены как один конформер. Структура данного конформера так же оптимизирована методами PBE, APFD, и с использованием полуэмпирической поправки GD3. Рассчитаны барьеры соответствующие повороту  $CONH_2$  группы. Дополнительно были оптимизированы структуры Н-связанных димеров для различных конформеров мифенамовой кислоты и карбамазепина, которые являются структурными единицами соответствующих полиморфов. Проведен NBO-анализ водородных связей и рассчитаны энергии взаимодействия в димерах. Также были рассчитаны частоты колебаний функциональных групп молекул, входящих в состав данных димеров.

*Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований, грант № 17-03-00459 а.*

### **СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАТИОННОГО ПРОИЗВОДНОГО $Zn(II)$ ФТАЛОЦИАНИНА И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ**

Юсова А.А., Липатова И.М.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук  
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1*

*E-mail: [aay@isc-ras.ru](mailto:aay@isc-ras.ru)*

Интерес к водорастворимым фталоцианинам и их металлокомплексам в качестве объектов исследования в последние годы продолжает расти из-за постоянного расширения областей их применения. Одной из наиболее значимых областей применения металлофталоцианинов является их использование в качестве фотосенсибилизаторов для диагностики и фотодинамической терапии (ФДТ) онкозаболеваний. Возможность управления агрегацией водорастворимых металлофталоцианинов за счет электростатического взаимодействия с полиэлектролитами представляет практический интерес. Использование супрамолекулярного комплексобразования фотокаталитически активных фталоцианинов с биосовместимыми полиэлектролитами открывает новые возможности для решения основных проблем ФДТ, связанных с токсичностью фотосенсибилизаторов, возможностью пролонгированного высвобождения, а также поиском новых носителей для их адресной доставки к органу-мишени. В последнее время все большее внимание привлекают положительно заряженные фталоцианины для использования в ФДТ онкологических заболеваний и для антимикробной ФДТ. Введение положительно заряженных периферических заместителей в молекулу металлофталоцианинов вызывает улучшение их фотофизических свойств и появление высокого сродства к клеточной мембране. Наиболее подходящим биосовместимым полиэлектролитом, способным к комплексобразованию с положительно заряженными фталоцианинами, представляется анионный полисахарид альгинат натрия, широко используемый в медицине и тканевой инженерии.

Целью работы было спектрофотометрическое исследование процесса супрамолекулярного комплексобразования альгината натрия с катионным  $Zn$ -фталоцианином на примере фотосенсибилизатора Холосенс®.

Установлено, что в смешанных разбавленных водных растворах альгината натрия и положительно заряженного  $Zn(II)$ фталоцианина образуются супрамолекулярные комплексы, включающие полимер и фталоцианин в форме Н- и J-агрегатов. Определен стехиометрический состав супрамолекулярного комплекса. Установлено, что образование комплекса стехиометрического состава сопровождается полным тушением флуоресценции. Процесс формирования комплекса включает стадии электростатической самосборки, внутри-супрамолекулярной перестройки, метастабильного состояния и фазового разделения. Метастабильное состояние характеризуется визуальной гомогенностью раствора комплекса и неизменностью его спектра поглощения. Длительность этой стадии сильно зависит от концентрации компонентов в растворе и от мольного отношения полимер-фталоцианин. Для различных составов смешанных растворов определены гидродинамический радиус и дзета-потенциал комплекса в метастабильном состоянии. Определены рН-диапазон существования комплекса и условия его диссоциации при введении низкомолекулярного электролита и катионного полисахарида.

## **ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ХИТИНА НА ЕГО СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕТАЛЛОВ И КРАСИТЕЛЯМ**

Лосев Н.В., Макарова Л.И., Липатова И.М.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

[aa@isc-ras.ru](mailto:aa@isc-ras.ru)

Хитин является широко распространенным в природе полиаминосахаридом, это второй после целлюлозы возобновляемый продукт биосферы. Хитин и хитин-содержащие материалы занимают особое место среди биосорбентов, используемых для извлечения тяжелых металлов и органических токсинов из водных сред, а также в качестве энтеросорбентов.

Сорбционная способность таких материалов может быть существенно увеличена за счет их предварительной механической активации. В работе исследовалась эффективность использования гидроакустического воздействия, реализуемого в роторно-импульсных аппаратах (РИА), для механоактивации хитина. При реализуемом в РИА гидроакустическом воздействии активация твердого вещества, диспергированного в низковязкой жидкости, осуществляется за счет пульсаций скорости и давления потока жидкости, гидродинамических и химических эффектов ультразвуковой кавитации, а также за счет высоких сдвиговых и срезающих напряжений. В качестве модельных сорбатов использовались ионы меди, а также водорастворимые красители. Показано, что модель Ленгмюра позволяет достаточно хорошо описывать процесс сорбции, с коэффициентом корреляции 0.98-0.99. Установлено, что предельная сорбционная емкость образцов сорбента, подвергнутого предварительной активации, возрастает в зависимости от длительности процесса активации в 2-4 раза по сравнению с исходным образцом. Время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе «водный раствор сорбата– хитин» существенно сокращается при использовании образцов предварительно активированного хитина, а при осуществлении совместной активации хитина и сорбата скорость сорбции увеличивается более чем на порядок.

Механоиницируемые процессы, ответственные за повышение сорбционной способности хитина, исследовались методами ЭСМ, РСА, ИК-спектроскопии, а также капиллярной конденсацией азота. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие, что основными факторами механоактивации являются увеличение удельной поверхности, пористости и частичной аморфизации хитина.

## **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-TiO}_2$**

Лютова Е.С., Борило Л.П.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

[lyutova.tsu@mail.ru](mailto:lyutova.tsu@mail.ru)

Современная медицина немыслима без применения искусственных имплантатов – биоматериалов для замены поврежденных тканей и органов. Перспективным материалом для имплантов можно считать композиции на основе гидроксиапатита (ГА), модифицированного кремнием и титаном для улучшения функциональных характеристик. Доказано, что присутствие кремния в объеме кальций-фосфатного материала и на его поверхности ускоряет сращивание имплантата с костью (остеоинтеграция). Двуокись титана считается безвредной при контакте с человеческой тканью, и поэтому используется при получении биоматериалов. Золь-гель синтез один из перспективных методов получения материалов.

Для получения материалов были выбраны составы для системы  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-TiO}_2$  с содержанием оксидов в системе:  $\text{SiO}_2$ –52;  $\text{P}_2\text{O}_5$ –17 и 14;  $\text{CaO}$ –29 и 24;  $\text{TiO}_2$ –10 и 2 мас.%. Растворы готовили на основе тетраэтоксисилана, ортофосфорной кислоты, хлорида кальция и тетрабутоксититана, бутиловый спирт.

Данные ИК-спектроскопии показали, что в исследуемых образцах присутствуют адсорбированная вода и органический растворитель до 600°C. Набор частот в области 3386 – 3837  $\text{cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям –ОН групп, а группа частот 1624–1636  $\text{cm}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям воды. Валентным колебаниям С–Н соответствует набор частот 2873; 2359; 2135; 2359; 2874; 2630; 2852; 2359; 2153  $\text{cm}^{-1}$ , а деформационным колебаниям соответствуют частоты 1475 и 1392  $\text{cm}^{-1}$ . Фиксируются в образцах химические связи, характеризующие колебания P=O,  $\text{PO}_4^{3-}$  групп с максимумом поглощения при 734–1063  $\text{cm}^{-1}$ . Частоты 787 и 790  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют колебаниям цепочек силоксанов  $\delta$  (Si–O–Si). При увеличении температурной обработки до 800°C фиксируются колебания при 601  $\text{cm}^{-1}$  характерные для колебаний связей Ti–O; Si–O; P–O–P и размытый пик при 529  $\text{cm}^{-1}$ , характеризует наличие связей Ca–Ti–O, это свидетельствует о химических процесс и согласуется с результатами термического анализа.

Независимо от содержания оксидов в системе процесс формирования материалов происходит в три стадии: удаление физически связанной и химически связанной воды, сгоранием спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, кристаллизация и полиморфные превращения оксидов в системе. При отжиге 600°C не образуется в образце кристаллической фазы, образцы являются аморфными. При увеличении температурной обработки до 800°C образуется кристаллический материал. Как показали результаты рентгенофазового анализа, в образце с содержанием оксида титана 10 мас.% фиксируются фазы замещенных форм гидроксиапатита, силиката кальция и анатаз. При уменьшении содержания оксида титана в системе до 2 мас.% при 800°C фиксируются фазы замещенных форм гидроксиапатита, силикат кальция. Результаты растрового электронного микроскопа показали, что полученные кристаллические материалы состоят из агрегатов размером более 30 мкм, для состава II характерно наличие агрегатов до 100 мкм.

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МЕЗОМОРФНЫХ ПОЛИ(ПРОПИЛЕНИМИНОВЫХ) ДЕНДРИМЕРОВ ПЕРВЫХ ГЕНЕРАЦИЙ

Груздев М.С.<sup>1</sup>, Александров А.И.<sup>2</sup>, Пашкова Т.В.<sup>2</sup>, Червонова У.В.<sup>1</sup>, Колкер А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

[gms@isc-ras.ru](mailto:gms@isc-ras.ru)

В ходе проведенной работы были синтезированы дендримеры нулевой и первой генерации на основе иминов поли(пропиленимина) с мезогенными фрагментами на периферии. Вещества были синтезированы за счет взаимодействия сложных эфиров сукцинимиды с аминогруппами 1,4-бутандиамина и его разветвленным производным. Структура и физико-химические свойства синтезированных соединений изучены с помощью ряда методов: ИК-, ЯМР -спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии. Методами ДСК и ТГ, а также термополяризационной микроскопии было изучено термическое поведение полученных соединений. Методом рентгеновской дифракции проведены исследования структуры жидкокристаллических поли(пропилениминовых) дендримеров нулевой ( $D_0$ ) и первой ( $D_1$ ) генераций при ориентирующем воздействии магнитного поля. Анализ дифракционных картин проводили с использованием хоземановской модели паракристалла и кластерной модели Фонка.

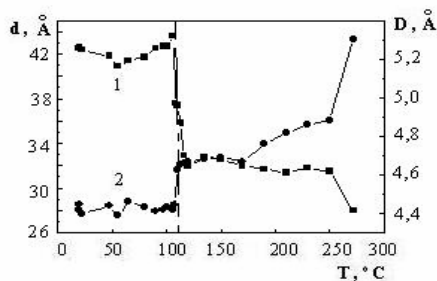


Рис. 1. Температурное поведение периодов ( $a$ ) в укладке слоев (1) и укладке молекул внутри слоя (2)  $D_1$ .

При определении параметров слоевых структур дендримеров применялись структурное моделирование и дифракционные расчеты на моделях. Рассмотрено температурное поведение структурных параметров дендримеров в интервале от комнатной температуры до температуры перехода в изотропный расплав. Установлено, что в магнитном поле ориентируется только дендример нулевой генерации. Этот дендример способен кристаллизоваться, но при этом наблюдается частичное стеклование образца со структурой предшествующей смектической фазы типа С. Наиболее вероятная решетка кристаллической фазы у  $D_0$  ромбическая с параметрами:  $a=39,2 \text{ \AA}$ ,  $b=9,76 \text{ \AA}$ ,  $c=14,25 \text{ \AA}$ . На элементарную ячейку приходится 4 молекулы. Расчетная плотность составляет  $1,09 \text{ г/см}^3$ . Пространственная группа  $P2_12_12$ . С увеличением номера генерации наблюдается более развитый жидкокристаллический полиморфизм.  $D_1$  образует две смектические фазы F и C типов, но не кристаллизуется, а стеклуется со структурой предшествующей смектической F фазы, рис. 1. Согласно дифракционно подтвержденным моделям укладки молекул обоих дендримеров в кристаллической и жидкокристаллических фазах, во всех случаях реализуется вытянутая молекулярная конформация. Схемы фазовых превращений дендримеров имеют вид:  $Cr \rightarrow 159 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Sm-C} \rightarrow 274 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow I$  для  $D_0$  и  $G \rightarrow 55-66 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Sm-F} \rightarrow 108 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Sm-C} \rightarrow 274 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow I$  для  $D_1$ .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00081\_А.

## БИНАПРАВЛЕННЫЕ АЗОМЕТИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА, ПРОИЗВОДНЫЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ БИФЕНИЛКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

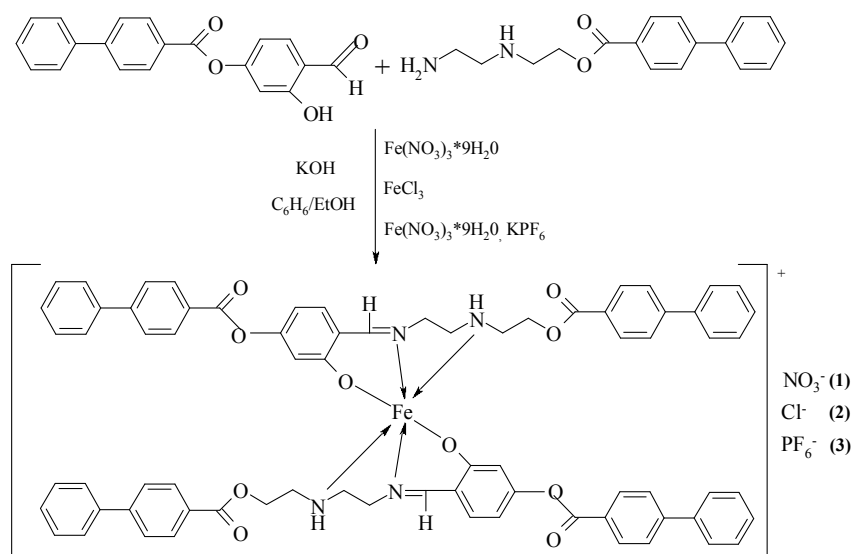
Сорокина И.А.<sup>1</sup>, Груздев М.С.<sup>2</sup>, Червонова У.В.<sup>2</sup>, Ксенофонтов А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

gms@isc-ras.ru

Особое значение в современной координационной химии имеют основания Шиффа (азометины, имины) и их структурные аналоги [1]. Это связано с широкой вариацией получаемых лигандных структур, в зависимости от используемого альдегида и амина, их способностью легко образовывать связь с металлами [2], а также разнообразным применением [3]. Целью данной работы является синтез новых азометиновых комплексов Fe(III) со сложными эфирами 4-бифенилкарбонической кислоты и противоионами NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.



Реакция комплексообразования протекает в бинарном растворителе за счет взаимодействия основания Шиффа и соли металла и приводит к получению билигандных систем. Структура и чистота синтезированных координационных соединений подтверждены с помощью ИК-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, хроматографии, элементного анализа. Характеристики фазовых переходов в соединениях изучены методом ДСК. Определены величины Стоксова сдвига и квантового выхода флуоресценции металлокомплексов.

[1] X. Liu, C. Manzur, N. Novoa, S. Celedón, D. Carrillo, J.-R. Hamon. *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **357**, 144-172.

[2] M.R. Yaftian, S. Rayati, R. Safarbali, N. Torabi, H.R. Khavasi. *Transition Met. Chem.*, 2007, **32**, 374-378.

[3] M.A. Diab, A.Z. El-Sonbati, A.F. Shoaib, A.M. Eldesoky, N.M. El-Far. *J. Mol. Struct.*, 2017, **1141**, 710-739.

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИТЫ АЛЬБУМИНА С ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ БЕЛКОВЫХ ПРЕПАРАТОВ

Долинина Е.С., Акимшева Е.Ю., Парфенюк Е.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

terrakott37@mail.ru

Инкапсулирование белков в пористые частицы диоксида кремния и образование композитов является перспективной платформой для разработки новых форм лекарственных препаратов белковой природы с улучшенными фармакологическими и потребительскими свойствами. Как показывают многочисленные литературные источники, диоксид кремния может защитить эти «хрупкие» биомолекулы от денатурации и деградации под действием агрессивных факторов окружающей среды (экстремальных pH, действия протеолитических энзимов и пр.), т.е. способствовать созданию лекарственных препаратов для перорального введения. Взаимодействие белка с матрицей диоксида кремния в композите способно кардинально изменить режим поступления белка в биологическую среду. Таким образом, композиты

могут стать основой для разработки лекарственных препаратов белковой природы с модифицированным высвобождением.

Данная работа посвящена разработке условий синтеза композитов модельного лекарственного вещества белковой природы – бычьего сывороточного альбумина (БСА) – с диоксидом кремния и исследованию кинетики его высвобождения без потери биологической активности. Композиты были синтезированы золь-гель методом, который позволяет осуществить прямое (одноступенчатое) инкапсулирование белка в «мягких» условиях. Несмотря на большое число исследований, посвященных золь-гель инкапсулированию белков, в них редко содержатся сведения о структурном состоянии белка после высвобождения из композитов, которые необходимы для создания успешно функционирующих систем доставки белковых лекарственных веществ. Поэтому в данной работе изучено структурное состояние белка в среде высвобождения. Изучено также влияние стабилизирующего агента (дисахарида трегалозы) и ее количества на структурное состояние и кинетику высвобождения БСА из композитов.

Результаты исследования полученных твердых композитов методом ИК-Фурье спектроскопии показали, что вторичная структура инкапсулированного белка близка к нативной, и добавки трегалозы не оказывают заметного влияния на структурное состояние БСА.

Обнаружено, что независимо от добавок трегалозы процесс высвобождения белка в течение 441 часа происходит в четыре стадии: эффект выброса, стадии быстрого высвобождения, замедленного высвобождения и поддержания постоянной концентрации белка. Высвобождение на каждой стадии близко к закону нулевого порядка, но механизмы, обеспечивающие это высвобождение, различны. Обсуждаются механизмы высвобождения на каждой из стадий.

Добавки трегалозы при синтезе композита оказывают влияние на эффект выброса, а также на максимальное количество высвободившегося белка.

С помощью метода флуоресцентной спектроскопии установлено, что структура БСА после 7 часов высвобождения близка к нативной независимо от состава композита, т.е. белок не потерял свою биологическую активность после высвобождения из композитов.

## **МИКРОКАПСУЛЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ КАК КОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ БЕЛКОВОЙ ПРИРОДЫ**

*Долинина Е.С., Акимшева Е.Ю., Парфенюк Е.В.*

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
terrakott37@mail.ru*

Синтез и исследование свойств полых частиц диоксида кремния находится в фокусе внимания ученых всего мира в связи с их широким потенциальным применением в различных областях жизнедеятельности человека. Благодаря уникальному сочетанию биологических и физико-химических свойств диоксида кремния, полые частицы из диоксида кремния играют важную роль при разработке различных материалов и устройств для биомедицины, в том числе, для создания новых форм лекарственных препаратов с улучшенными характеристиками. Наличие полого ядра дает возможность «загрузить» в такие частицы большое количество молекул-«гостей», а наличие фото-, механически и термически прочной пористой оболочки из биодеградируемого и нетоксичного материала способствует увеличению сохранности и устойчивости этих молекул к действию окружающей среды и созданию систем с модифицированным высвобождением лекарственных веществ.

В данной работе полые микрочастицы диоксида кремния были синтезированы комбинированным золь-гель/эмульсионным методом по модифицированной методике Fujiwaga [1] и с использованием двух прекурсоров диоксида кремния: тетраэтоксилана и метасиликата натрия. Идентификация состава частиц, их размера и структуры проведена методами ИК-Фурье спектроскопии, динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии соответственно. Исследовано влияние природы прекурсора, состава масляной фазы эмульсии, pH среды синтеза на параметры пористой структуры полученных частиц.

С целью изучения возможности создания на основе таких частиц новых форм лекарственных препаратов белковой природы с улучшенными фармакологическими и потребительскими свойствами проведено инкапсулирование модельного лекарственного вещества (бычьего сывороточного альбумина, БСА). Исследовано влияние параметров пористой структуры синтезированных микрокапсул, начальной концентрации белка в растворе на эффективность инкапсулирования.

Было проведено исследование кинетики высвобождения белка из микрокапсул с максимальной «загрузкой» БСА в среду с pH 7.4. Полученные кинетические профили высвобождения были описаны с помощью различных моделей, наиболее часто применяемых для описания процесса высвобождения из пористых систем. Это позволило определить кинетические законы, по которым осуществляется

высвобождение, константы скорости процесса, его механизмы. Было изучено влияние характеристик пористой структуры микрокапсул на кинетику высвобождения инкапсулированного белка. Сравнение полученных результатов позволило выявить наиболее перспективный материал для дальнейшей разработки систем доставки лекарственных веществ белковой природы.

1. M. Fujiwara, K. Shiokawa, K. Hayashi, K. Morigaki, Y. Nakahara. *J. Biomed. Mater. A*, 2007, **81**, 103-112

### **ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ, ПОМЕЩЕННЫХ В ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ**

Шмелева Д.В., Пасечник С.В., Харламов С.С., Саидгазиев А.Ш.  
*Московский технологический университет (МИРЭА), Москва, Россия*  
[pasechnik@mirea.ru](mailto:pasechnik@mirea.ru)

Успехи, достигнутые жидкими кристаллами ЖК в дисплейной индустрии, привели к расширению практического использования данных материалов, в частности, в устройствах оптоволоконной и сенсорной техники [1]. При этом, электрический метод контроля оптическими характеристиками ЖК слоев, традиционно применяемый в дисплеях, не всегда может быть успешно реализован в оптоволоконных элементах, таких как, полые волноводы, заполненные жидкими кристаллами, и предназначенными для управления оптическим излучением, а также в ЖК элементах терагерцовой (ТГц) техники, где наблюдаются большие потери энергии в пленочных электродах нанометровой толщины. В связи с этим актуальным становится поиск новых способов управления ориентационной структурой и оптическими характеристиками указанных выше ЖК элементов.

В данном докладе приводятся результаты исследований электрокинетических явлений в пористой полимерной ПЭТФ пленке, заполненной жидким кристаллом. При приложении к данной пленке постоянного электрического поля наблюдалось возникновение электроосмотического потока. Малая толщина пленки (23 мкм) обеспечивала создание высоких напряженностей электрического поля (до 10 В/мкм) при относительно небольших управляющих напряжениях. Сильное электрическое поле создавало интенсивные потоки в цилиндрических порах субмикронных размеров. Высокая поверхностная плотность пор (порядка  $10^7$  пор/см<sup>2</sup>) позволила реализовать достаточно эффективный ЭГД насос из образцов пленки малых размеров (порядка 1 см<sup>2</sup>).

Исследование электроосмотических потоков в изотропной и нематической фазах жидкого кристалла, а также измерения эффективной сдвиговой вязкости ЖК в порах, позволили оценить величину дзета потенциала, возникающего на границе раздела жидкий кристалл – полимер. В заключении обсуждаются возможности практической создания оптофлюидных устройств, основанных на указанных выше явлениях.

*Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации, идентификационный номер проекта RFMEFI58316X0058.*

[1]. Vladimir G. Chigrinov. *Liquid Crystal Photonics*, New York: Nova Science Publishers, 2014, 204 pages.

### **ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ**

Филимонова Ю.А.<sup>1</sup>, Сергеев С.А.<sup>2</sup>, Тесакова М.В.<sup>1</sup>, Парфенюк В.И.<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*  
<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*  
[yaf@isc-ras.ru](mailto:yaf@isc-ras.ru)

Полипорфириновые пленки используются в различных электронных устройствах благодаря универсальности их свойств, которые можно варьировать, изменяя природу заместителей или металло-комплексобразователей. Еще одним направлением использования полипорфириновых пленок является электрокатализ в различных реакциях, таких как восстановление O<sub>2</sub>, NO, окисление спиртов, тиолов и т.д. Каталитическая активность зависит от многих факторов и, особенно, от электронной структуры, которая не полностью понятна, хотя и была исследована как экспериментальными, так и расчетными методами. В настоящем исследовании электроосажденные полипорфириновые пленки на основе металлокомплексов: Cu(II)5,10,15,20-тетракис(пара-аминофенил)порфина (CuT(p-NH<sub>2</sub>Ph)P), Fe(III)5,10,15,20-тетракис(мета-аминофенил)порфина (FeCIT(m-NH<sub>2</sub>Ph)P), Mn(III)5,10,15,20-тетракис(мета-аминофенил)порфина (MnCIT(m-NH<sub>2</sub>Ph)P) — исследованы на каталитическую активность в процессе электровосстановления кислорода.

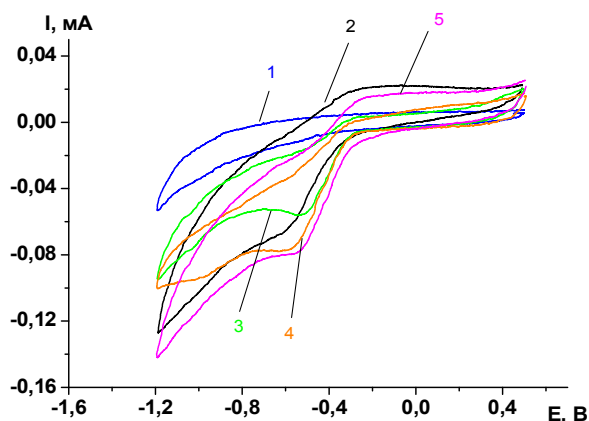


Рис. 1. ЦВА процесса электровосстановления кислорода на стеклогуглероде (СУ) в 0,1 М водном растворе KOH: 1 - насыщенном Ar, 2 - насыщенном O<sub>2</sub>, 3 – СУ с поли-CuT(p-NH<sub>2</sub>Ph)P, 4 – СУ с поли-FeClT(m-NH<sub>2</sub>Ph)P, 5 - СУ с поли-MnClT(m-NH<sub>2</sub>Ph)P.

При использовании электродов с электроосажденными полипорфириновыми пленками потенциал начала процесса электровосстановления кислорода смещен в область положительных значений (рис. 1). Потенциал полуволны пика тока электровосстановления кислорода также смещается в область положительных значений, плотность тока в пике возрастает, за исключением пленки поли-CuT(p-NH<sub>2</sub>Ph)P (рис. 1). Такие изменения на ЦВА однозначно указывают на протекание каталитического процесса на поверхности полученных пленок. Сопоставление характеристик электрохимического процесса на различных пленках позволяет построить ряд каталитической активности полипорфиринов: поли-CuT(p-NH<sub>2</sub>Ph)P < поли-FeClT(m-NH<sub>2</sub>Ph)P < поли-MnClT(m-NH<sub>2</sub>Ph)P.

Полученный ряд позволяет утверждать, что в случае металлокомплексов аминзамещенных тетрафенилпорфиринов Mn-комплексы проявляют наибольшую каталитическую активность в процессе электровосстановления кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00678)

## О ВЛИЯНИИ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ НА ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ МАЛОГО ОБЪЕМА НА ПРИМЕРЕ РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА Bi-Sb

Шишулин А.В.<sup>1</sup>, Федосеев В.Б.<sup>1</sup>, Шишулина А.В.<sup>2,3</sup>

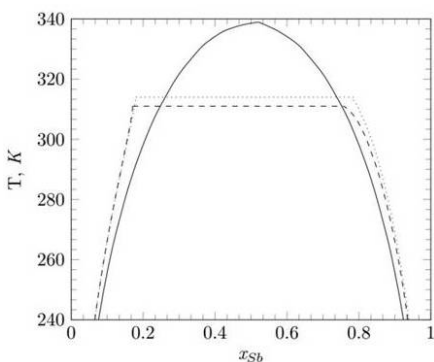
<sup>1</sup>ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>3</sup>ДПИ НГТУ им. Р.Е. Алексеева, Дзержинск, Россия

[Chichouline Alex@live.ru](mailto:Chichouline_Alex@live.ru)

Для фазовых превращений в системах (частицах, каплях, включениях) нанометрового размера характерен ряд специфических особенностей, заключающихся во влиянии размера системы, ее геометрических свойств и термодинамических характеристик ее межфазных границ [1] на равновесные состав и объем существующих в системе стабильных и метастабильных фаз.



В докладе продемонстрировано влияние внешней среды на фазовые равновесия на примере наночастиц бинарного расслаивающегося раствора Bi-Sb с верхней критической температурой растворения (ВКТР), имеющих конфигурацию «core-shell». Для данной конфигурации возможно два термодинамически устойчивых состояния, отличающиеся тем, какой из твердых растворов находится в положении core-фазы. В макроскопической системе свободная энергия обеих состояний одинакова. Для систем с нанометровыми размерами состояние с раствором Bi в Sb в положении core, имеющее более высокую поверхностную энергию, становится метастабильным. Равновесный фазовый состав системы определяется минимизацией функции Гиббса с учетом энергии всех границ раздела. Фазовые диаграммы макросистемы и наносистемы в стабильном и метастабильном состояниях различаются между собой положением характеристических точек и формой и положением характеристических линий и зависят от внешней для системы среды, задаваемой величиной удельной поверхностной энергии на внешней границе системы. Установлено, что изменение внешней для системы среды приводит к изменению равновесного состава всех сосуществующих фаз и ВКТР, причем ВКТР может как повышаться, так и понижаться в зависимости от того, какой из твердых растворов образует внешнюю (shell-) фазу. На рисунке приведены фазовые диаграммы для состояния с раствором Sb в Bi в положении core-фазы. Пунктиром изображена диаграмма для внешней среды с поверхностными энергиями чистых

компонентов  $\sigma_{Bi} = 0.521$  Дж/м<sup>2</sup>,  $\sigma_{Sb} = 0.300$  Дж/м<sup>2</sup>, точками – для модельной внешней среды с  $\sigma_{Bi} = 0.500$  Дж/м<sup>2</sup>,  $\sigma_{Sb} = 0.175$  Дж/м<sup>2</sup>, сплошной линией – фазовая диаграмма макросистемы.

Учет полученных тенденций может быть полезным при оптимизации производстве наноматериалов методами золь-гель-синтеза и спрей-технологий, для фармацевтической промышленности, при моделировании процессов кристаллизации в заданных условиях, а также при проектировании стабильных нанокристаллических материалов с заданными свойствами.

*Работа А.В. Шишулина и В.Б. Федосеева выполнена в рамках государственного задания №45.7 ИМХ РАН, а также при поддержке РФФИ (проект № 18-08-01356), РФФИ и Правительства Нижегородской области (проект № 18-43-520037).*

1. Шишулин А.В., Федосеев В.Б., Шишулина А.В. *Бутлеровские сообщения*, 2017, **51**, 7, 31-37.

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПЛЁНКИ Zn(II) ТЕТРАКИС-5,10,15,20-(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНА**

Филимонова Ю.А.<sup>1</sup>, Кузьмин С.М.<sup>1</sup>, Чуловская С.А.<sup>1</sup>, Парфенюк В.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

[yaf@isc-ras.ru](mailto:yaf@isc-ras.ru)

Создание эффективных фотоактивных и полупроводниковых материалов на основе органических веществ невозможно без изучения свойств и тщательного отбора вероятных прекурсоров для создания электропроводящих органических пленок, а также без совершенствования методов их формирования. Одними из кандидатов на эту роль являются порфирины. Перспективность использования в качестве прекурсоров электроактивных веществ соединений порфиринового ряда определяется: высоким квантовым выходом фотоэлектрической ячейки, достигаемым в этом случае [1], возможностью управления методом подбора соответствующих боковых заместителей, возможностью формирования полимерного фотоактивного слоя химическими и электрохимическими методами [2].

В настоящей работе исследовано электрохимическое осаждение Zn(II) тетраakis-5,10,15,20-(4-гидроксифенил)порфирина из водных и водно-органических сред. Осаждение полипорфириновой плёнки проводили при циклировании потенциала рабочего электрода изготовленного из различных материалов. Спектральные характеристики полученной плёнки изучены на ITO электроде. Согласно спектроскопическим данным при формировании плёнки происходит осаждение порфирина в виде металлокомплекса. Полупроводниковые свойства осажденной на стеклоуглерод и платину плёнки исследовали методом Мотта-Шоттки [3]. Продемонстрировано, что при осаждении плёнки из водного раствора полученный полупроводниковый материал обладает проводимостью р-типа. Обсуждено влияние условий осаждения на полупроводниковые свойства материала.

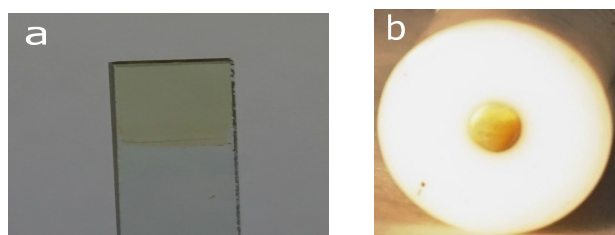


Рис. Фотографии плёнок ZnT(4-OHPh)P, полученных из 0.1 М NaOH раствора в диапазоне от 0 до + 0.8 В на ITO (a) и Pt (b)

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00678). Полупроводниковые свойства исследованы на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» (ИХР РАН, Иваново).*

1. A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao. *J. Science*, 2011, **334**, 629–634.
2. J. Rault-Berthelot, at el. *J. Electroanal. Chem*, 2008, **623**, 204–214.
3. K. Gelderman, L. Lee, S. W. Donne. *J. Chem. Ed.*, 2007, **84**, 685-688.



## ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ С НАНОТУБУЛЯТОРНЫМИ ГИДРОСИЛИКАТАМИ НИКЕЛЯ В КАЧЕСТВЕ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Храпова Е.К.<sup>1,3</sup>, Ежов И.С.<sup>2</sup>, Крячко Е.В.<sup>3</sup>, Румянцев А.М.<sup>1</sup>, Красилин А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

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

В работе проводится исследование потенциала применимости нанотубулярных гидросиликатов никеля [1–3] со структурой пекораита и продуктов их термической обработки на воздухе в качестве анодных материалов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА).

Получением нанотубулярных гидросиликатов и их производных включало три этапа: осаждение методом «мягкой химии», гидротермальную обработку (ГТО) и термическую обработку. На первой стадии в водный раствор NaOH добавляли аморфный SiO<sub>2</sub> (аэросил) при постоянном перемешивании до полного растворения, затем добавляли по каплям водный раствор NiCl<sub>2</sub>. Осадок промывали дистиллированной водой методом декантации до нейтральной реакции раствора и отсутствия хлорид-ионов. После этого осадок высушивали при температуре 90 °С на воздухе и измельчали в агатовой ступке. ГТО проводили в стальном 400 мл автоклаве при постоянном перемешивании в течение 10 часов при температуре 350 °С и давлении 140 бар. Полученные гидросиликаты никеля подвергали термической обработке (ТО) на воздухе при температурах 400, 600 и 1000 °С. Данные образцы сохраняют тубулярную форму, но изменяют свой фазовый состав. По мере увеличения температуры ТО Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> переходит в Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Термическая обработка сказывается на удельной поверхности, которая со 100 м<sup>2</sup>/г падает до единиц м<sup>2</sup>/г.

Для сборки макета ЛИА готовилась суспензия из поливинилиденфторида в метилпирролидоне. В данный раствор добавлялись навески сажи и исследуемого образца. Затем суспензию доводили до однородного состояния, наносили на алюминиевую фольгу и высушивали при температуре 100 °С на воздухе. Данная заготовка представляла собой анод. В качестве катода использовался металлический литий, а в качестве сепаратора – LiPF<sub>6</sub>. Далее производилась формировка и циклирование изготовленных макетов на автоматизированном зарядно-разрядном стенде. Испытание работы ЛИА проводилось в двух диапазонах напряжений от 0.01 В до 1 В и до 3В. В диапазоне от 0.01 В до 1 В деградация незначительная и образцы обратимо циклируются, а в диапазоне от 0.01 В до 3 В наблюдается более существенная деградация. Наибольшая емкость наблюдается у образца после ТО при 400 °С относительно других образцов в обоих диапазонах напряжения. Таким образом, нанотубулярные гидросиликаты никеля применимы в составе анодных материалов ЛИА. На эффективность их работы влияет проведение ТО ввиду изменения фазового состава и удельной поверхности.

1. A.A. Krasilin, V.N. Nevedomsky, V.V. Gusarov. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**(22), 12495-12502.

2. Т.П. Масленикова, Э.Н. Гагина. *Ж. прикл. химии*, 2018, **91**, 238-243.

3. I.S. Bodalyov et al. *Rus. J. App. Chem.*, 2014, **87**, 168-176.

## РОСТ И СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК П-КВИНКИФЕНИЛА

Постников В.А.<sup>1</sup>, Кулишов А.А.<sup>1</sup>, Лясникова М.С.<sup>1</sup>, Сорокина Н.И.<sup>1</sup>,

Борщев О.В.<sup>2</sup>, Сурин Н.М.<sup>2</sup>, Свидченко Е.А.<sup>2</sup>, Пономаренко С.А.<sup>2</sup>, Волошин А.Э.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

[adakyla1255@gmail.com](mailto:adakyla1255@gmail.com)

Среди органических полупроводников линейные олигофенилы (*p*-*n*P) с числом фенильных колец в структуре молекулы  $n \geq 4$  известны как высокостабильные оптические синие излучатели, обладающие высоким квантовым выходом фотолюминесценции. Для изготовления высокопроизводительных устройств оптоэлектроники востребованы монокристаллические образцы органических полупроводников с высоким структурным совершенством. Наиболее существенной трудностью для выращивания из растворов линейных олигофенилов с числом сопряженных звеньев  $n \geq 4$  является низкая растворимость при комнатных температурах. В настоящем докладе представлены результаты по росту из раствора и паровой фазы монокристаллических пленок *n*-квинкифенила (*p*-5P).

Синтез и наработка *n*-квинкифенила осуществлены в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН. Методом ДСК при использовании герметичного тигля с целью предотвращения потери вещества при нагреве произведено уточнение параметров плавления данного олигофенила. Впервые методом медленного охлаждения горячего раствора были получены сравнительно крупные образцы монокристаллических плёнок и платин *p*-5P толщиной до 150 мкм (рис.1а,б). Также монокристаллические образцы выращены с помощью парового физического транспорта (ПФТ).

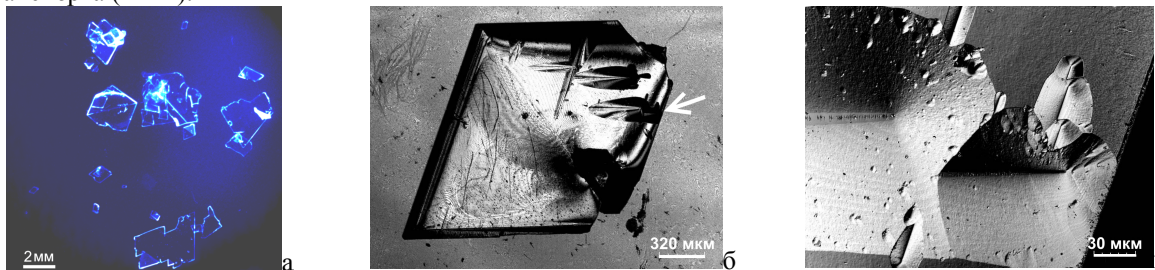


Рис.1. Кристаллы *p*-5P: а – под УФ освещением; б,в - конфокальные микроизображения (в –участок поверхности кристалла на рис.1б, отмеченный стрелкой).

Методом монокристаллической рентгеновской дифракции произведено уточнение кристаллической структуры при 85К и 293К. Габитус и морфология поверхности кристаллов исследованы методами оптической и сканирующей лазерной конфокальной микроскопии. На поверхности выращенных из растворов монокристаллов наблюдаются сравнительно крупные холмики роста высотой до 7 мкм, вытянутые вдоль кристаллографических направлений боковых граней (рис.1б,в). Кристаллические пленки, выращенные методом ПФТ, как правило, обладают более гладкой поверхностью. Измерены и проанализированы спектры поглощения и фотолюминесценции растворов и кристаллов *p*-5P.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-02-00931-а)

#### ИССЛЕДОВАНИЯ *IN SITU* И *EX SITU* РОСТА ИЗ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК *p*-ТЕРФЕНИЛА, *p*-КВАТЕРФЕНИЛА И ИХ ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Постников В.А.<sup>1</sup>, Кулишов А.А.<sup>1</sup>, Лясникова М.С.<sup>1</sup>, Борщев О.В.<sup>2</sup>, Скоротецкий М.С.<sup>2</sup>,  
Пономаренко С.А.<sup>2</sup>, Волошин А.Э.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва  
[adakyala1255@gmail.com](mailto:adakyala1255@gmail.com)

Для ряда органических полупроводниковых олигомеров стержневого типа наблюдается закономерная склонность к образованию и росту монокристаллических пленок на границе раздела жидкость – воздух [1-2]. К данному ряду веществ относятся линейные олигофенилы, являющиеся термостабильными эффективными синими излучателями. Межфазная активность таких олигомерных систем является благоприятным фактором для развития методов формирования качественных тонкопленочных кристаллических структур из раствора на подложке при разработке оптоэлектронных устройств. В данной работе представлены результаты исследований *in situ* и *ex situ* роста *n*-терфенила (3P) и *n*-кватерфенила (4P), а также их производных с концевыми заместителями –Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> на межфазной границе жидкость – воздух при высыхании капель раствора на подложке. Наличие концевых заместителей в структуре молекулы улучшает растворимость и тем самым способствует увеличению скорости роста кристаллов. В связи с относительно высокой растворимостью при комнатных температурах *n*-терфенил и его триметилсилильный производный могут рассматриваться как модельные объекты для данного семейства олигофенилов с точки зрения исследований *in situ* кинетики роста кристаллов. С помощью лазерного конфокального микроскопа Olympus OLS3100 проведена серия опытов по исследованию кинетики роста кристаллов на поверхности раствора *in situ* (рис.1а,б). Получены данные по скоростям роста граней (110) и микроступеней на поверхности (001) исследуемых олигофенилов. Для расширения представлений о раннем этапе формирования кристаллических пленок на границе раздела жидкость – воздух исследована морфология осажденных на подложке микрокристаллов после медленного высыхания малых капель раствора (рис.1в).

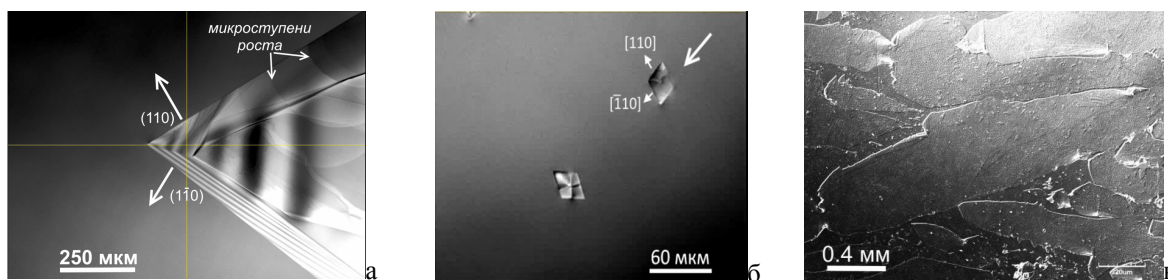


Рис.1. а,б – кадры из видео-клипов, характеризующие рост кристаллов 3Р (а) и 4Р (б) на поверхности раствора; в – микроизображение тонких (20-30 нм) монокристаллических пленок 4Р в условии глубоко фазового контраста.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-02-00931-а)

1. Valery A. Postnikov et al. *ACS Crystal Growth & Design*, 2014, **14**, 1726-1737.
2. В.А. Постников, С. В. Чертопалов. *Кристаллография*, 2015, **60**, №4, 651-658.

## КОНТРОЛЬ ВЯЗКОСТИ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДАХ СОЗДАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Мицинов Б.П., Зиганшин И.Р.

Пермский Национальный Исследовательский Политехнический Университет, Пермь, Россия  
[clay1326@gmail.com](mailto:clay1326@gmail.com)

Развитие современной науки становится всё более комплексным процессом, что обусловлено резким скачком новых популярных методов работы с материалами (например, аддитивные технологии) и выражается в необходимости развивать всё более разноплановые подходы к решению, зачастую, одной единственной проблемы. Популярность аддитивных технологий говорит о возможной перспективности данного направления в области создания керамических изделий, особенно в случае комбинации с таким инновационным методом как гелевое литьё. Главной проблемой является высокая вязкость подобных суспензий, что препятствует печати. Данную проблему можно решить, сменив техпроцесс [1], однако такой вариант технически намного сложнее. В нашей работе проведены измерение и сопоставление вязкостей суспензий для гелевого литья, пригодных для использования в 3д-принтинге. Данное исследование основано на наших предыдущих исследованиях в области гелевого литья: получение образцов с использованием агара [2] и серии образцов с использованием поливинилового спирта (ПВС) в качестве гелеобразователя [3].

Гелевое литьё основывается на формировании биконтинуальной структуры – полимерной сетки, прочность которой зависит от соотношения «гелеобразователь–порошок» и, соответственно, от вязкости суспензии. На основе результатов предыдущих работ были проведены измерения вязкости нескольких суспензий с различными добавками к основному гелеобразователю (ПВС) – этиловым спиртом, пропиленгликолем, глицерином, ацетоном и дибутилфталатом в количестве 10% от объёма гелеобразователя.

Полученные результаты дают сделать следующие выводы:

- 1). Скорость высыхания не зависит от степени открытости системы – постепенный рост вязкости наблюдался даже в закрытой системе. Это можно объяснить постепенным процессом гелеобразования, который, как выяснилось, способен происходить даже при температуре 90<sup>0</sup>С.
- 2). Наилучшие результаты в области снижения вязкости были получены при добавлении пропиленгликоля, глицерина и ацетона, что на практике выявило другую проблему – слишком высокую скорость высыхания суспензии.

На основе этого можно говорить, что дальнейшую работу необходимо проводить в области контроля скорости высыхания – слишком низкая скорость даёт неточную форму при печати, слишком высокая скорость высыхания приводит к застыванию суспензии до контакта с поверхностью. Предполагается в дальнейшем проверить возможность достижения нужного эффекта температурным контролем.

1. R. Gmeiner, U. Deisinger, J. Schönherr, B. Lechner, R. Detsch, A. R. Boccaccini, J. Stampfl. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2015, **06**, 75-86
2. Б.П. Мицинов, С.Е. Порозова. *Вестник ПНИПУ*, 2014, **№3**, 37-42
3. Б.П. Мицинов, С.Е. Порозова. *Современные проблемы науки и образования*, 2015, **2-2**.

## MF<sub>2</sub>:Yb:R (M=Ca, Sr; R=Ce, Eu, Pr) SOLID SOLUTION POWDERS AS PROMISING COMPOSITION FOR SILICON SOLAR CELL

Kuznetsov S.V.<sup>1</sup>, Morozov O.A.<sup>2</sup>, Gorieva V.G.<sup>2</sup>, Mayakova M.N.<sup>1</sup>, Proydakova V.Yu.<sup>1</sup>, Marisov M.A.<sup>2</sup>,  
Voronov V.V.<sup>1</sup>, Yapryntsev A.D.<sup>3</sup>, Ivanov V.K.<sup>3</sup>, Nizamutdinov A.S.<sup>2</sup>, Semashko V.V.<sup>2</sup>, Fedorov P.P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,  
38 Vavilov str., Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup>Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya, Kazan, 420008 Russia

<sup>3</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, 31 Leninsky pr., Moscow, 119991 Russia

[ppfedorov@yandex.ru](mailto:ppfedorov@yandex.ru)

### Motivation

Down-conversion luminescence appears to be the most promising venue to enhance the efficiency of the silicon solar panels [1]. This gives one the ability to convert solar energy from insensitive for crystalline silicon panels UV or blue light spectrum ranges and insensitive for amorphous silicon panels UV range to other parts of visible or near IR. Quantum cutting phenomenon (i.e., formation of two lower energy photons from one photon of higher energy) is one of the most important mechanisms in the down-conversion.

### Experimental part

We synthesized the single phase MF<sub>2</sub>:Yb:R (M=Ca, Sr; R = Ce, Pr, Eu) powders by co-precipitation from aqueous solution technique (Fig.1). We analyzed samples by XRD, SEM, BET, DLS, reflection spectra, lifetime and quantum yields estimation.

Energy efficiency of energy transfer from rare-earth cations to ytterbium approach 95% but quantum yield is low (Fig.2). Samples based on strontium fluoride were a higher quantum yield rather than samples based on calcium fluoride. The maximum quantum yield was 1.1 % for Sr<sub>0.9495</sub>Pr<sub>0.0005</sub>Yb<sub>0.05</sub>F<sub>2.0505</sub> solid solution.

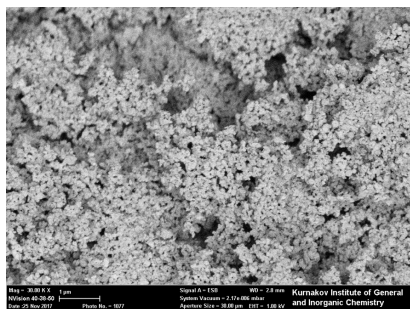


Fig.1. SEM image of SrF<sub>2</sub>:Yb:Pr

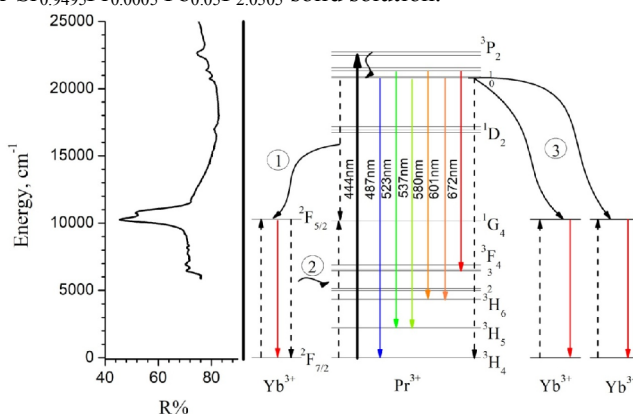


Fig.2. Energy level diagram of praseodymium (III) and ytterbium (III) cations with luminescence transitions

### Conclusion:

By co-precipitation from aqueous solutions we synthesized the single phase solid solutions MF<sub>2</sub>:Yb:R (M=Ca, Sr; R = Ce, Pr, Eu). We determined the quantum cutting phenomenon. Energy transfer approach up to 99% but quantum yields is low.

### Acknowledgement

The study was funded by a grant from the Russian Science Foundation (project # 17-73-20352).

## INVESTIGATION OF SYNTHESIS AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF NaGdF<sub>4</sub>:Yb:Er HEXAGONAL PHASE

Proydakova V.Yu.<sup>1</sup>, Pominova D.V.<sup>1</sup>, Kuznetsov S.V.<sup>1</sup>, Voronov V.V.<sup>1</sup>, Yapryntsev A.D.<sup>2</sup>,  
Ivanov V.K.<sup>2</sup>, Fedorov P.P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov str., Moscow, 119991

<sup>2</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, 31 Leninsky pr., Moscow, 119991 Russia

[ppfedorov@yandex.ru](mailto:ppfedorov@yandex.ru)

### Motivation

The great interest in upconversion nanoparticles (NPs) exists due to a different kind of their biomedical applications. For this study we chose  $\beta$ -phase of NaGdF<sub>4</sub> doped with Yb<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup>. This substance has thermo-sensitive upconversion luminescence and also may be used for magnetic resonance imaging. This allows to use these NPs as theranostic agents for luminescence diagnosis, MRI and controlled hyperthermia.

*Experimental part*

We synthesized the single phase nanoparticles of  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb-Er by solvothermal technique (Fig.1, 3). As precursor we used acetates of rare-earth elements, oleic acid and 1-octadecen and NH<sub>4</sub>F as fluorination agent. XRD was performed by Bruker D8 Advanced. SEM – Carl Zeiss NVision 40. Energy yield was performed by integrating sphere (Table 1).

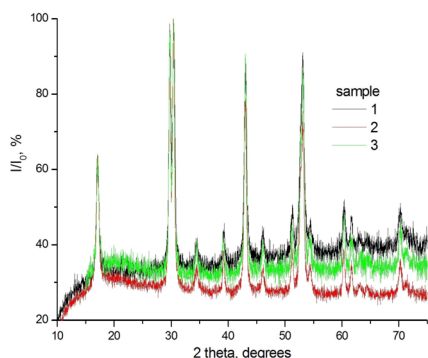


Fig.1. XRD data of samples.

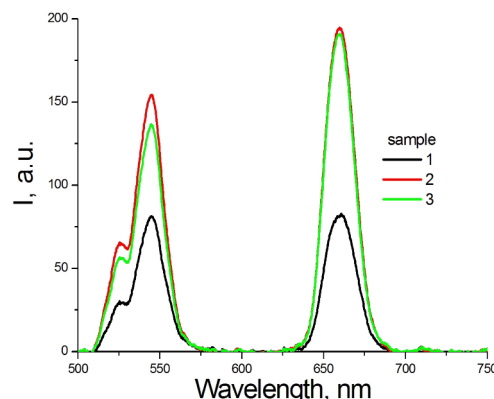


Fig.2. Luminescence spectra of samples.

Table 1.

Sample	Lattice parameter, Å	Energy yield, %	Particle size, nm
1	$a=6.016(2)$ , $c=3.561(2)$	0.017	26
2	$a=6.014(2)$ , $c=3.566(1)$	0.036	25
3	$a=6.015(2)$ , $c=3.564(1)$	0.033	23

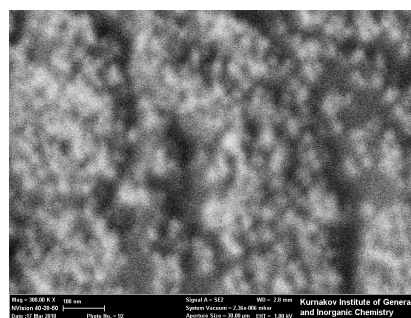


Fig.3. SEM image of sample 2.

*Conclusion:*

We synthesized non-agglomerated single phase NPs with energy yield 0.036 %

*Acknowledgments.* The study was funded by a grant from the Russian Science Foundation (project N 17-72-20186).

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В 2D ОБЪЕКТАХ – ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ АЛКОКСИДОВ ТИТАНА И ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ**

Шилова О.А., Глебова И.Б., Уголков В.Л.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
[olgashilova@bk.ru](mailto:olgashilova@bk.ru)

Эпоксидно-титанатные покрытия перспективны для защиты каменных поверхностей от биодegradации. При этом желательно, чтобы в эпоксидно-титанатной (Ep/T) матрице формировались кристаллы фотокатализатора анатаза. Наличие анатаза, а также мягкого биоцида – детонационного наноалмаза (DND), усиливает ингибирующее действие, препятствуя развитию биодеструкторов [1, 2]. Эпоксидно-титанатные покрытия успешно апробированы в качестве морозоустойчивых и химически стойких к маслам и нефтепродуктам для защиты изделий из резины в условиях крайнего Севера. Для обеспечения научно-обоснованного, воспроизводимого синтеза необходимо изучать их структуру, варьируя условиями золь-гель синтеза. Методами малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) и термического анализа исследованы Ep/T нанокомпозиты, полученные золь-гель синтезом на основе тетрабутоксититана (TBT) и эпоксидной смолы Eponex 1510 при различном соотношении TBT и эпоксидной составляющей (Ep), а также при введении в золи, содержащие равные массовые количества TBT и Ep, DND. С помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) были исследованы процессы гелеобразования в золях, протекающие при нормальных условиях и при повышенных температурах, в том числе, непосредственно в камере установки. Установлено, что при достаточно низком содержании TBT (10 и 33 масс.%) наблюдается образование массово-фрактальных кластеров больших размеров со средней плотностью. Однако при этом сильно замедляется процесс

формирования структурной сетки гибридного нанокompозита. С уменьшением концентрации *TBT* этот эффект усиливается. При увеличении концентрации *TBT* уменьшается плотность образующейся структурной сетки и размер фрактальных кластеров, что позволяет значительно быстрее формироваться сетке гибридного нанокompозита. Введение в эпоксидно-титанатные золи с равным соотношением *TBT* и *Er* небольшого количества *DND* (от 0.025 до 0.2 масс. %) приводит к уплотнению и упрочнению формируемой структуры нанокompозитов за счет образования массово-фрактальных кластеров, которые с увеличением концентрации *DND* становятся еще более плотными. Осуществление гелирования зольей, содержащих равное массовое соотношение *TBT* и *Er*, при повышенных температурах (от 60 до 140°C), приводит к образованию массовых фракталов, плотность которых увеличивается с повышением температуры. Термический анализ показал, что наличие титанатной составляющей в *Er/T* повышает температуру деструкции вплоть до 240°C. *DND* способствует термостабилизации композитов в этом температурном диапазоне.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН 55, проект «Научные основы новых технологий экологически безопасных защитных покрытий от обледенения и биодegradации в условиях Арктики».*

1. Т.В. Хамова, О.А. Шилова, Д.Ю. Власов и др. *Неорг. матер.*, 2012, **48**, 803-810.

2. Пат. РФ № 2518124. Шилова О.А., Хамова Т.В., Власов Д.Ю., и др. / заявл. 22.08.2011; опубл. 10.06.2014, Бюл. № 1.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В ПРЕКУРСОРЕ НА СИНТЕЗ ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ**

Кульметьева В.Б., Чувашов В.Э.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,*

*Пермь, Россия*

[slavachuvashov@yandex.ru](mailto:slavachuvashov@yandex.ru)

В настоящее время диборид циркония занимает одну из ведущих позиций среди материалов в категории ультравысокотемпературной керамики за счет высокой температуры плавления (3245 °С), высокой теплопроводности, хорошей термостойкости, низкого коэффициента теплового расширения, сохранения прочности при повышенных температурах и стабильности в экстремальных средах. На данный момент известны такие методы синтеза  $ZrB_2$  как самораспространяющийся высокотемпературный синтез, карботермическое восстановление оксида циркония и боротермическое восстановление [1]. Наиболее широкое распространение получил карботермический метод синтеза диборида циркония, который протекает по следующей реакции:  $ZrO_2 + B_2O_3 + 5C = ZrB_2 + 5CO$  [2]. В качестве источника углерода кроме углерода используют сахарозу, фенолформальдегидную смолу. Используемые прекурсоры оказывают сильное влияние на характеристики порошка [3].

В настоящей работе исследовано влияние соотношения компонентов на синтез диборида циркония. В качестве исходных материалов для синтеза использовали золь оксида циркония, борную кислоту и коллоидный графит марки С-1. Содержание борной кислоты и графита брали в различных соотношениях: от стехиометрического до 3:8.

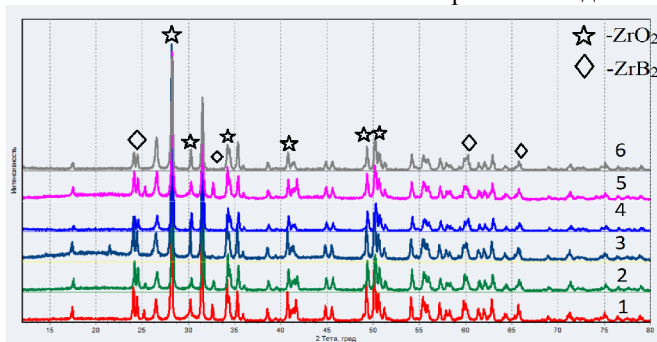


Рисунок – Фазовый состав порошка после синтеза

Синтез проводили в потоке аргона, температуру синтеза варьировали от 1300 до 1500 °С, изотермическая выдержка составляла 2 ч. По данным рентгеноструктурного анализа уже после синтеза при 1300 °С зафиксировано образование  $ZrB_2$ , хотя основную массу порошка составляет  $ZrO_2$  (рис.). Наибольшее содержание  $ZrB_2$  наблюдается при соотношении  $ZrO_2 : B_2O_3 : C = 1 : 3 : 6$ .

1. W.G. Fahrenholtz, E.J. Wuchina, W.E. Lee, Y. Zhou. *Ultra-high temperature ceramics*, 2014, 458.

2. J. K. Sonber, A. K. Suri. *Advances in Applied Ceramics*, 2013, **6**, 321-334.

3. Eun –Young Jung, Jung – Hun Kim, Se – Hyuk Jung, Sung – Churl Choi. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **538**, 164-168.

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ОПТИЧЕСКУЮ ПЛОТНОСТЬ ЗОЛЕЙ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

Возяков А.О., Порозова С.Е.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия  
[al.vozyakov@gmail.com](mailto:al.vozyakov@gmail.com)

Золь-гель технология представляет интерес, прежде всего в связи с высокой технологичностью применений в таких современных областях, как тонкие пленки и стекла в электронных или оптических приборах. Отличительной чертой современных технологий синтеза материалов является возможность получения материалов высокой степени чистоты и однородности.

Традиционно при синтезе материалов золь-гель методом в качестве катализаторов используют минеральные кислоты, однако в последнее время заметна тенденция, направленная на использование в качестве катализаторов органических кислот [1].

Ранее было показано, что в качестве критерия процесса гелеобразования может быть исследовано изменение оптической плотности [2].

Цель исследования провести сравнительную характеристику изменения оптической плотности при использовании таких катализаторов как щавелевая и лимонная кислоты. На рисунке представлена зависимость оптической плотности золей от времени.

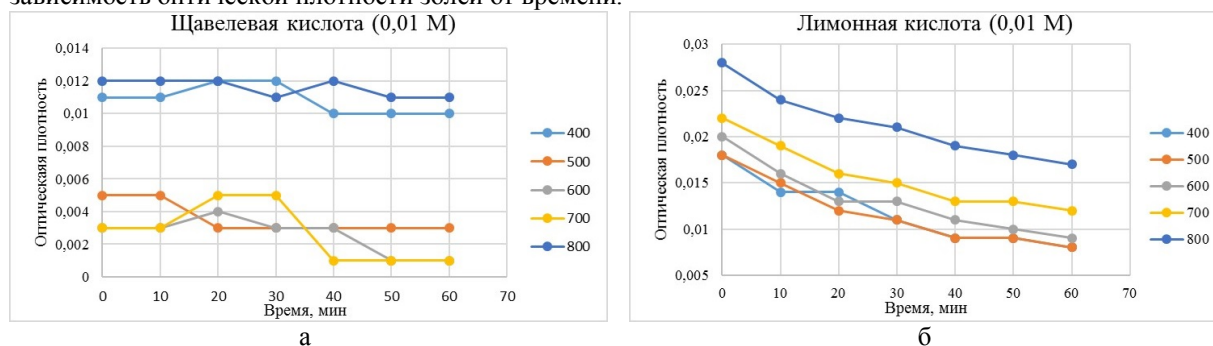


Рисунок – Зависимость оптической плотности золя полученного гидролизом тетраэтоксисилана от времени. Катализатор: а – щавелевая кислота; б – лимонная кислота.

По результатам проведенных измерений отмечено, что при использовании в качестве катализатора лимонной кислоты можно наблюдать постепенное снижение оптической плотности, что косвенно может свидетельствовать о формировании в ходе гидролиза более крупных частиц твердой фазы, золя которые постепенно оседают под действием силы тяжести. В тоже время при использовании в качестве катализатора щавелевой кислоты можно отметить незначительное снижение оптической плотности, что свидетельствует о формировании мелких частиц  $\text{SiO}_2$  не оседающих под действием силы тяжести.

1. А.О. Возяков, С.Е. Порозова. *Современные материалы, техника и технология: сб. науч. статей*, 2017, 97-100.
2. S. K. Estok, T. A. Hughes IV, M. K. Carroll, A. M. Anderson. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2014, 70, 371-377.

## ДИПОЛЬНЫЕ И КВАДРУПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ИОНОВ $\text{Э}^{3-}$ МОЛЕКУЛ $\text{ЭX}_3$ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИЯХ

Халитов К.Ф., Халитов Ф.Г.

Казанский государственный энергетический университет,  
Российская Федерация, Казань, Россия  
[khalitovfar@mail.ru](mailto:khalitovfar@mail.ru)

В работах [1,2,3] на базе экспериментальных данных были получены количественные соотношения между величинами разности первых потенциалов ионизации атомов Э и молекул  $\text{ЭX}_3$  ( $\Delta E$ ), валентными углами ( $\alpha$ ), дипольными моментами ( $\mu$ ) для рядов соединений  $\text{ЭX}_3$  ( $\text{Э}=\text{N, P, As, Sb; X}=\text{F, Cl, Br, I, CH}_3$ ) и  $\text{ЭX}_2$  ( $\text{Э}=\text{O, S, Se, Te; X}=\text{CH}_3$ ). Показано, что между дипольными моментами ионов  $\text{Э}^{3-}$  ( $\mu_{3-}$ ) и ( $\Delta E$ ) для молекул рядов  $\text{ЭNlg}_3$  при варьировании Э наблюдаются экспоненциальные зависимости. В качестве меры отклонения распределения четырех электронных пар валентной оболочки от шаровой симметрии ( $J$ ) для соответствующих ( $\mu_{3-}$ ) использовано отношение потенциалов ионизации (ПИ) электрона НЭП

иона  $\text{Э}^{3-}$   $E_H^3(109,5^0)$  при равновесной структуре к ПИ НЭП молекулы  $E_H^3$  ( $J = E_H^3(109,5^0)/E_H^3$ ). Величины  $J$  и  $(\mu_{\text{Э}^{3-}})$  для различных молекул  $\text{ЭХ}_3$ , описывают степень отклонения от шаровой симметрии электронов валентной оболочки иона  $\text{Э}^{3-}$ , могут характеризовать способность экранировать положительно заряженное ядро. Согласно теории величины частоты  $\nu$  и константа квадрупольного взаимодействия (ККВ)  $e^2Qq$  в методах ЯКР и микроволновой спектроскопии (МВС), зависят от изменения градиента поля и пропорциональны возрастанию неоднородности электрического поля валентных электронов. Величина  $e^2Qq$  в методе МВС экспериментально измеряется в газовом состоянии, а в методе ЯКР исследуются кристаллические образцы. Поэтому величины градиента электрического поля  $e^2Qq$  и соответственно константы квадрупольного взаимодействия  $e^2Qq$ , а также величины частот ЯКР спектров  $\nu$  определяются не только пространственным распределением электронов вокруг ядра, но и влиянием поля кристаллической решетки.

Для рядов молекул вида  $\text{ЭХ}_3$  ( $\text{Э} = \text{N}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Ph}, \text{H}, \text{Me}$ ) получены количественные соотношения между величинами констант квадрупольного взаимодействия  $e^2Qq$  и параметрами  $J$  и  $\mu_{\text{Э}^{3-}}$ . Общей экспоненциальной зависимостью между  $e^2Qq$  и  $J$  описывается весь ряд рассматриваемых  $\text{ЭХ}_3$ . Различие наблюдаемых линейных зависимостей  $e^2Qq$  от дипольных моментов ионов  $\mu_{\text{Э}^{3-}}$  для молекул в газовой и твердой фазах объясняются влиянием поля кристаллической решетки. Исследованы зависимости значений ЯКР частот  $\nu$  от дипольных моментов ионов  $\mu_{\text{Э}^{3-}}$ .

[1] Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф. Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 99. С. 137-148. <http://ej.kubagro.ru/2014/05/pdf/18.pdf>.

[2] Khalitov K.F., Novikov V.F., Khalitov F.G. Russian Journal of General Chemistry, 2016, Vol. 86, No. 10, p. 2288. DOI: 10.1134/S1070363216100078

[3] Халитов К.Ф. Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2016. № 9 - 10. С. 138 - 144.

## **ОСОБЕННОСТИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ФОРМИРУЕМЫХ НА ПОЛИЭФИРНОМ ТЕКСТИЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ**

Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[tyk@isc-ras.ru](mailto:tyk@isc-ras.ru)*

Интерес к формированию на поверхности волокон текстильного объекта покрытия, обладающего свойствами, отличными от свойств основного волокна, связан с задачей получения материалов с новыми свойствами. Придание новых свойств методом поверхностного модифицирования экономически оправдано, в частности, при использовании полиэфирных (ПЭФ) тканей, которые являются относительно дешевыми и широко применяемыми.

В данном исследовании объектом модифицирования служила ПЭФ ткань. В качестве модификатора применяли теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ) торговой марки «Черфлон», синтезированные в Институте проблем химической физики РАН, г. Черноголовка [1].

За счет формирования на подложке покрытия, образуемого соединениями на основе ТФЭ можно эффективно понизить поверхностную энергию субстрата. Однако путем изменения химического состава поверхности материала при нанесении различных гидрофобизирующих агентов на гладких поверхностях можно достичь краевых углов смачивания не выше  $120^0$ . Для всех как искусственных, так и природных супергидрофобных поверхностей характерна многомодальная шероховатость, поэтому для достижения более высоких значений краевых углов смачивания необходимо использовать фактор шероховатости [2]. В данном исследовании при обработке ПЭФ ткани растворами теломеров ТФЭ на поверхности каждого, образующего ткань, волокна получены покрытия с высоким уровнем гидрофобности, который достигается за счет изменения химического состава поверхностного слоя текстильного материала, структурированности сформированного покрытия и дополнительных структурных включений в слое модификатора. Охарактеризован вклад структуры текстильного материала в гидрофобный эффект, получаемый при формировании пленки из теломеров тетрафторэтилена на ПЭФ материале. Определены характеристики гидрофобности модифицированных текстильных материалов, показано, что покрытия на основе теломеров ТФЭ обладают высокой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям.

1. Д.П. Кирюхин, И.П. Ким, В.М. Бузник. Патент РФ 2381237. Опубл. 10.02.2010 Бюл. № 4.
2. Л.Б.Бойнович, А.М. Емельяненко. Успехи химии. 2008. № 77, С. 619 - 638.



## **РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В РАСПЛАВЕ МЕЗОГЕННОГО ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА**

Lezova I.E., Polushin S.G., Rogozhin V.B  
*St. Petersburg State University, St. Petersburg*  
*i.lezova@spbu.ru*

Жидкокристаллические вещества выше температуры просветления  $T_c$  теряют анизотропные свойства из-за разрушения дальнего ориентационного порядка. Однако выше температуры  $T_c$  в изотропной фазе сохраняется ближний порядок, который быстро уменьшается с повышением температуры.

В работе были исследованы процессы ориентационной релаксации в расплавах мезогенных гребнеобразных полимеров методом электрического двулучепреломления (эффект Керра). Ранее было показано [1], что равновесные электрооптические свойства сополимеров хорошо описываются с помощью модели Ландау-де-Женна. В то же время динамические эффекты ближнего порядка в изотропных расплавах высокомолекулярных ЖК остаются малоисследованными. Установлено, что интегральное время релаксации имеет неклассическую температурную зависимость для смектических полимеров, а также для нематиков. В изотропном расплаве исследуемого гребнеобразного полимера релаксация параметра порядка имеет сложный характер. Анализ полученных данных позволил выделить несколько релаксационных процессов в спектре релаксации, которые могут быть связаны с различными механизмами молекулярной подвижности. С изменением температуры расплава соотношения вкладов наблюдаемых релаксационных процессов изменяется. Результаты эксперимента хорошо согласуются с нашей моделью, используемой для этого явления [1]

[1] S.G. Polushin, S.K. Filippov, T.S. Fiskevich, E.B. Barmatov, E.I. Rjuntsev. *Visokomol. Soed.*, 2010, ser.C, 52 №7, 1256

## **КРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПУЗЫРНОЙ ЖИДКОСТИ В ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ДИАГНОСТИКЕ БУЛЛЕЗНЫХ ДЕРМАТОЗОВ**

Мартусевич А.К.<sup>1,2</sup>, Кривоногова П.Л.<sup>1</sup>, Биткина О.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup>*Кировский государственный медицинский университет, Киров, Россия*  
*cryst-mart@yandex.ru*

Пузырная жидкость – специфичный для буллезных дерматозов биологический субстрат, получаемый непосредственно из состоятельных пузырей. Следовательно, логично предполагать, что данная биосреда способна наиболее детально отображать особенности формирующихся у пациентов метаболических сдвигов, в связи с чем особый интерес представляет сопоставление кристаллогенных свойств пузырной жидкости при различных дерматозах, сходных по клинической картине и локальному статусу кожи.

На основании этого *целью исследования* явилось изучение особенностей дегидратационной структуризации пузырной жидкости при широком спектре буллезных дерматозов.

*Материалы и методы исследования.* Изучали пузырную жидкость у больных с герпетиформным дерматитом Дюринга (n=13), пузырчаткой (n=15), опоясывающим лишаем (n=17), экземой (n=18), аллергическим контактным дерматитом (n=10), буллезным пемфигоидом (n=4), фитофотодерматитом (n=6) и другими заболеваниями, сопровождающимися образованием пузырей. Все образцы биологической жидкости изучали методом тезиокристаллокопии (Мартусевич А.К., Гришина А.А., 2009). Оценку результатов структуризации осуществляли путем морфологического и визуаметрического анализа. Визуаметрию микропрепаратов пузырной жидкости проводили с помощью системы полуколичественных параметров, описывающих способность биосреды к кристаллизации и особенности ее реализации. Статистическая обработка полученных результатов осуществлена с использованием программы Statistica 6.1 for Windows.

*Результаты.* Установлено, что наиболее существенное повышение кристаллогенной активности пузырной жидкости отмечали при герпетиформном дерматите Дюринга, буллезном пемфигоиде и пузырчатке. При этих заболеваниях одновременно регистрировали одновременное нарастание индекса структурности и кристаллизруемости. Напротив, у пациентов с аллергическим контактным дерматитом и буллезным эпидермолизом фации фиксировали уменьшение кристалогенного потенциала биосреды, наблюдаемое преимущественно по индексу структурности. Промежуточным вариантом служит опоясывающий лишай. Наиболее высокая степень деструкции элементов имела место при аллергическом контактном дерматите, опоясывающем лишае и буллезном эпидермолизе, тогда как минимальные значения показателей выявлены при дерматозе Дюринга и пузырчатке. Следует подчеркнуть, что во всех

случаях фиксировали как минимум среднюю степень разрушенности кристаллических структур, что указывало на тяжесть патологического процесса. Максимальный размер краевой белковой зоны обнаруживали при дерматите Дюринга, пузырьчатке и экземе, а наименьший диаметр данной зоны - у больных с буллезным эпидермолизом. Промежуточное значение критерия выявлено при аллергическом дерматите, экземе и буллезном пемфигоиде.

*Заключение.* Таким образом, оценка кристаллогенных свойств пузырьной жидкости позволила продемонстрировать различие морфоструктуры фаций, что дает возможность предполагать дифференциально-диагностическое значение исследования рассматриваемого биологического субстрата у пациентов с пузырьными дерматозами.

## **ОЦЕНКА КРИСТАЛЛОГЕННОЙ АКТИВНОСТИ СЫВОРОТКИ КРОВИ ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ СПОРТСМЕНОВ**

Мартусевич А.К.<sup>1,2</sup>, Карузин К.А.<sup>3</sup>, Самойлов А.С.<sup>3</sup>, Ковалева Л.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup>*Кировский государственный медицинский университет, Киров, Россия*

<sup>3</sup>*Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна, Москва, Россия  
cryst-mart@yandex.ru*

*Цель исследования:* изучение характера дегидратационной структуризации сыворотки крови квалифицированных спортсменов.

*Материалы и методы.* В исследование было включено 262 спортсмена, имеющих разряд по циклическим видам спорта, а также 35 практически здоровых людей, не занимающихся регулярными физическими тренировками. Для проведения исследования у всех обследуемых лиц, подписавших информированное согласие на участие в нем, однократно получали образцы крови (2 мл.). Приготавливали микропрепараты сыворотки крови по технологии классической кристаллоскопии. Описание результатов дегидратационной структуризации биожидкости осуществляли с использованием собственной системы полуколичественных параметров. Полученные данные были обработаны статистически в пакете Statistica 6.1 for Windows.

*Результаты исследования.* Установлено, что по всем основным визуаметрическим показателям в фациях сыворотки крови спортсменов имеют место сдвиги по отношению к здоровым людям, не занимающимся регулярными физическими тренировками. Так, по кристаллизруемости показана отчетливая тенденция к нарастанию (в 1,22 раза;  $p < 0,05$ ) по сравнению с нетренированными испытуемыми. Это может быть обусловлено появлением в плазме крови спортсменов значительных количеств недоокисленных продуктов свободнорадикальных процессов. Высказанную гипотезу подтверждает и динамика индекса структурности. Этот показатель у профессиональных спортсменов также обнаруживается на более высоких значениях по сравнению с нетренированными испытуемыми (в 1,3 раза;  $p < 0,05$ ).

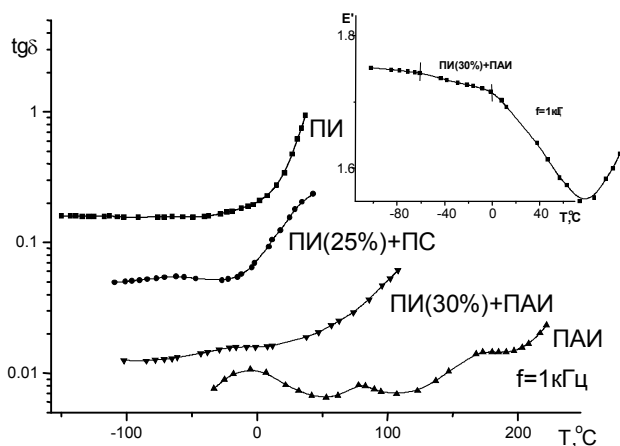
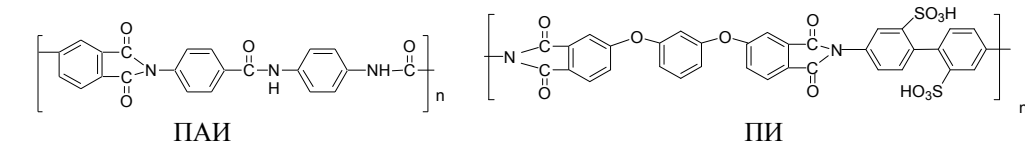
Особый интерес представляет оценка степени деструкции фации. Установлено, что у нетренированных людей в высушенных образцах сыворотки крови регистрировали лишь умеренные признаки деструкции элементов фации, тогда как у большинства квалифицированных спортсменов наблюдали субтотальное разрушение кристаллических структур микропрепарата. Это нашло отражение в уровне степени деструкции фации, составляющем у нетренированных и нетренированных людей  $0,64 \pm 0,14$  и  $2,12 \pm 0,36$  баллов соответственно ( $p < 0,05$ ), что косвенно указывает на патологический характер сдвигов кристаллогенеза у спортсменов, индуцированных интенсивными регулярными физическими тренировками (метаболическая дизадаптация). Обратную тенденцию наблюдали в отношении выраженности краевой зоны микропрепаратов сыворотки крови. По данному параметру у квалифицированных спортсменов отмечали более низкий уровень, что характеризует сужение краевого пояса фаций у этой группы исследуемых лиц. Согласно известным молекулярным механизмам структурообразования в высыхающих каплях биологических жидкостей, в рассматриваемой части образца концентрируются белковые макромолекулы, сохранившие структуру, физико-химические свойства и конформацию, т.е. нативные. На этом основании можно предположить уменьшение количества нативных белков при интенсивных физических тренировках. Это обусловлено тем обстоятельством, что при возникновении сдвигов окислительного метаболизма происходит не только стимуляция процессов липопероксидации в плазме крови и мембранах ее форменных элементов, но и окислительная модификация белков.

*Заключение.* В целом, изучение особенностей реализации кристаллогенных свойств сыворотки крови спортсменов верифицировало негативные сдвиги, инициированные интенсивными регулярными физическими тренировками.

## СМЕСИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОИМИДОВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ ДЛЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Афанасьева Н.В., Губанова Г.Н., Попова Е.Н., Смирнова В.Е., Сапегин Д.А., Кононова С.В.  
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия  
afann@mail.ru

Композиты на основе термостойких полимеров активно используются во многих областях техники, в частности, для разработки новых конструкционных материалов и полимерных мембран промышленного назначения, устойчивых в жестких условиях разделительного процесса. В ИВС РАН разрабатываются новые композиты на основе полиамидоимидов и кристаллических полиимидов для использования данных материалов для пермеационных мембран. В данной работе методом диэлектрической спектроскопии и динамического механического анализа, исследована система на основе полиамидоимидов и полиимида.



На рис. представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) для пленок ПИ, ПС, ПАИ и системы ПИ+ПС. Как можно видеть в исследуемом температурно-частотном интервале ПИ не обнаруживает заметных областей диэлектрических потерь, что весьма странно. По аналогии с другими ПАИ или ПИ можно было ожидать наличия локального процесса в температурном интервале  $-10-20^\circ\text{C}$ . Следуя методу матричной изоляции подвижность полярных молекул можно исследовать, введя их в неполярный полимер матрицу. В качестве полимерной матрицы использован полистирол. Для системы ПИ+ПС наблюдается локальный процесс, который может быть отнесен к подвижности полярных

групп в ПИ. На основе выше сказанного, можно предположить, что ПИ обладает довольно плотно упакованной кристаллической решеткой, в которой отсутствуют слабо связанные диполи. Методами ДСК и ТГА исследованы также теплофизические свойства представленной полимерной системы. Проведен сравнительный анализ релаксационных переходов, полученных методом динамического механического анализа и диэлектрической спектроскопии.

## PECULIARITIES OF NUCLEATION AND CRYSTAL GROWTH OF GLUCOSE IN THE SOLUTIONS WITH USE OF SURFACTANTS

Khvorova L.S., Andreev N.R., Lukin N.D.  
All-Russian research Institute of starch products – the branch of FSBI "Federal research center of food systems  
V.M. Gorbato" RAS.  
140051, Moscow Region, Kraskovo, Nekrasov St., 11. Email: vniik@arrisp.ru

According to the theory of crystallization the energy to formation of nucleus and the radius of the critical nucleus depend on the surface tension of solutions [1]. The purpose of our research was to determine the effect of surfactants on the surface tension of glucose solutions to accelerate the crystallization process.

*Objects and methods of research.* Determination of solutions surface tension was carried out by measuring the maximum pressure in gas bubble concentration of dry substances [DS] in syrup by refractometre IRF-454; the shape and size of crystals was controlled microscopically by DMLN of LEICA; nucleation was controlled by the change of transparency of solution by photocolimeter KFK-2. Surfactants were used as ethanol, butanol, propanol, isopropanol, isobutanol.

*Result and discussion.* Influence of surfactance on surface tension of glucose solutions was determined that aliphatic alcohols with dosages of 0.3 % by weight of the DS solution lowers it surface tension in 1.5 times, when the surfactant dosage is 2 % - 2.5 times. The stability of the shape and size of crystals during storage in absolute alcohols is determined also.

Influence of propanol on the kinetics of glucose crystallization at the stage of nucleation

The results of experiments were determined by control on changing of transparency of solution and are presented as follows [2,3]:

- pure glucose solutions (without surfactants) remained transparent for 210 minutes from the beginning of the experiment, that characterized the induction period. Later on, as the emergence of the nucleus, transparency of the solution began to decrease and dropped sharply after 300 min;
- glucose solutions with the addition of propanol (1 %) had an induction period shorter (about 120 min) and more accelerates nucleation in comparison with a pure solution;
- glucose solutions with the addition of 0.01 % glucose crystal seeds had an induction period of 15-20 min and more active formation of nucleus;
- glucose solutions with crystal seeds (0.01%) and propanol (1 %) showed the most intense reduction the transparency of the solution.

The accelerating effect of surfactants is confirmed at the crystal growth stage, as evidenced by the accelerated growth of crystals introduced into the glucose solution with propanol, and a deeper depletion of the solution in comparison with the solution without surfactants.

*Conclusion.* The surfactants reduces the surface tension of glucose solutions, accelerates nucleation and crystal growth. The stability of the shape and size of crystals in absolute alcohols allows to create seed crystals with surfactant for a long shelf life and improve the capacity of the equipment.

#### References

1. M. Fol'mer. Kinetika obrazovaniya novej fazy: Perevod Moscow, Nauka, 1986, 208 s.
2. N.R. Andreev, L.S. Hvorova, N.I. Zolotuhina. Kinetika zarodysheobrazovaniya angidridnoj glyukozy v izotermicheskikh usloviyah. *Sahar*, 2010, № 12, s. 55-58.
3. L.S. Hvorova, N.R. Andreev, D.N. Lukin. Vliyanie poverhnostno-aktivnyh veshchestv na kinetiku kristallizacii glyukozy. *Tehnika i tehnologiya pishchevyh proizvodstv. KemTIPP*, 2017, T.44, № 1, s. 81-86.

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИСТИРОЛ/ДИОКСИД КРЕМНИЯ

Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С.

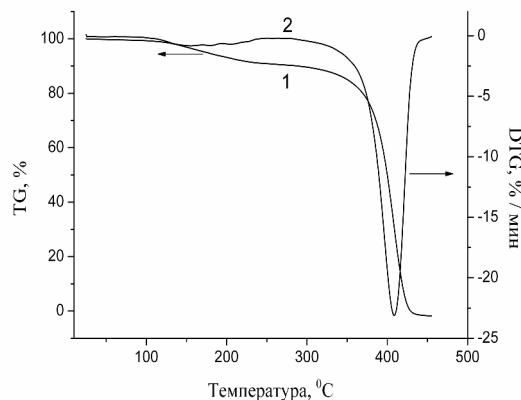
*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

*E-mail: avn@isc-ras.ru*

Термическая стабильность является одним из наиболее важных свойств полимерного материала. Это связано с тем, что как физико-химические характеристики материала, так как и износостойкость и сроки службы образцов в конечном счете определяются его термоустойчивостью: термическая деградация вещества ведет к постепенному ухудшению вышеупомянутых свойств. Поэтому получение материалов с улучшенными тепловыми характеристиками является важной задачей как для полимерного материаловедения, так и в плане их использования в различных областях.

Полистирол (ПС) – это хорошо известный пленкообразующий полимер, который широко применяется во многих отраслях промышленности: авиации, электронике, строительном секторе, пищевой промышленности, а также при производстве препаратов санитарно-бытового и медицинского назначения. Однако условия переработки и эксплуатации предъявляют определенные требования к термической стабильности ПС и композитов на его основе. Один из путей повышения термоустойчивости полимера является его модифицирование неорганическими микро- и наночастицами.

В настоящей работе проведено допирование полистирола кремнеземом, получены образцы композиционных пленок ПС/SiO<sub>2</sub> с концентрацией наполнителя в интервале от 0 до 5 мас. % и изучено



*Термогравиметрические кривые композита  
ПС/(1 мас. % SiO<sub>2</sub>): 1 – TG; 2 – DTG*

влияние состава композита на характеристические температуры и кинетические параметры термодеструкции. Кремнеземсодержащие полистирольные пленки получали методом полива раствора SiO<sub>2</sub> и ПС в о-ксилоле на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя. Термическое поведение немодифицированного полимера и кремнеземсодержащих композитов было изучено методом термогравиметрии.

На рисунке представлены TG и DTG кривые для композиционной пленки, содержащей 1 мас. % диоксида кремния. Подобное поведение типично для всех составов исследованных композитов ПС/SiO<sub>2</sub>. Как видно, TG кривые характеризуются двумя ступенями, т.е. термораспад протекает в две стадии. На первом этапе (в температурном интервале от 100 до 230 °C) потеря массы (5±10 %) связана с удалением остатков растворителя из пленки.

На втором этапе (от 300 до 450 °C) происходит собственно разложение вещества. Проведенные исследования показали, что для композитов ПС/SiO<sub>2</sub> кривые TG и DTG смещены в сторону более высоких температур по сравнению с чистым полистиролом. Это указывает на улучшение термической стабильности полимера при его модифицировании диоксидом кремния.

## **ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ**

Зайнуллин О.Б., Коморников В.А., Тимаков И.С., Ковалев С.И.

*РФ, г.Москва, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», ИК РАН им. А. В. Шубникова  
Evil\_Hamster@mail.ru*

В современном приборостроении оптические фильтры являются важной и неотъемлемой частью. К отдельной категории подобной аппаратуры относится «солнечно-слепая технология», в которой оптическое пропускание наблюдается преимущественно в УФ диапазоне (200÷300 нм) [1].

В Институте кристаллографии разрабатываются методики по выращиванию кристаллов с узкой полосой оптического пропускания в УФ области с минимальным пропусканием в остальных частях спектра. Данные работы ведутся с использованием двойных сульфатов переходных элементов, так называемых солей Туттона [2]. При этом, оптические фильтры, полученные из кристаллов данных веществ, имеют оптическую область пропускания в видимой зоне, что негативно сказывается на технических характеристиках произведенных с их использованием приборов.

Таким образом, данная работа посвящена определению условий получения кристаллов водорастворимых солей кобальта и никеля с улучшенными спектральными характеристиками.

В работе исследованы фазовые равновесия водно-солевых систем NiCl<sub>2</sub>-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>-CoSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>-CoSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>-NiSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, определены области кристаллизации двойных солей и твердых растворов. Исследованы оптические спектры пропускания растворов данных соединений, с близкой к насыщенным растворам концентрацией.

Полученные результаты позволили оптимизировать условия получения кристаллических образцов соединений Ni<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и других.

Полученные кристаллические образцы исследованы методами РФА, ДСК/ТГА, получены спектральные характеристики. Данные, полученные в результате исследований, позволяют разработать методику выращивания крупных монокристаллов из водных растворов, пригодных для практического применения в оптике.

1. А.Э. Волошин, Е.Б. Руднева и др. Патент на изобретение RU 2417388 от 24.11.2006
2. В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева и др. *Кристаллография*, 2005, **50**, 937-942.

## **УСТОЙЧИВЫЕ МОТИВЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В СОКРИСТАЛЛАХ L-ПРОЛИНА С НЕСТЕРОИДНЫМИ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Воронин А.П.<sup>1</sup>, Суров А.О.<sup>1</sup>, Венер М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет, Москва, Россия  
apv@isc-ras.ru*

Данная работа посвящена получению и исследованию новых кристаллических форм нестероидных противовоспалительных соединений, принадлежащих к группе фенаматов: мифенамовая кислота (MFA), толфенамовая кислота (TFA), нифлумовая кислота (NFA), клониксин (CLX) и диклофенак (Dic). Ранее в нашей лаборатории было установлено образование цвиттерийного сокристалла в трёх из пяти систем с аминокислотой L-пролином (Pro): Dic + Pro (1:1), NFA + Pro (1:1), CLX + Pro (1:1). Поскольку между молекулами фенаматов, образующих и не образующих сокристалл с L-пролином, наблюдаются минимальные структурные отличия, в данной работе была предпринята попытка установить причины, препятствующие образованию сокристалла в системах MFA – L-пролин и TFA – L-пролин, на основании анализа межмолекулярных взаимодействий и упаковочных мотивов в кристалле.

Основной структурной единицей в сокристаллах [CLX+Pro], [NFA+Pro] и [Dic+Pro] является водородносвязанная цепочка из цвиттерионов L-пролина, к которым по бокам прикреплены молекулы феноаматов с помощью связей O-H...O, образуя стабильную 1D структуру. Суммарная энергия контактов внутри 1D структуры, оцененная из DFT расчётов и Бейдеровского анализа, составляет примерно 70% от энергии кристаллической решётки. Исходя из результатов XРac анализа упаковки многокомпонентных кристаллов L-пролина в Кембриджской базе структурных данных, было выделено два основных типа цепочечных мотивов водородных связей между цвиттерионами L-пролина, различающихся взаимной ориентацией. Z-тип цепочек реализован в сокристалле [Dic+Pro] (1:1), тогда как C-тип – в сокристаллах [CLX+Pro] и [NFA+Pro]. Моделирование изолированных 1D структур “фенамат-пролин” на основе цепочек C- и Z-типа с использованием DFT расчётов с периодическими граничными условиями показало, что их равновесная геометрия существенно изменяется по сравнению с кристаллом при сохранении топологии водородных связей, а энергия стабилизации цепочки одинакова для всех феноаматов. В оптимизированных 1D структурах MFA-Pro и TFA-Pro на поверхности находятся группы, неспособные к образованию сильных нековалентных взаимодействий друг с другом, в отличие от систем CLX-Pro и Dic-Pro. На основании этого был сделан вывод о том, что выигрыш в энергии при упаковке этих цепочек в кристалле является недостаточным для компенсации конформационного напряжения, что приводит к отсутствию сокристалла в этих системах.

*Работа поддержана грантом РФФИ мол\_а №18-33-00485*

## COCRYSTALS OF 1,2,4-THIADIAZOLE-BASED POTENT NEUROPROTECTOR WITH NUTRACEUTICALS

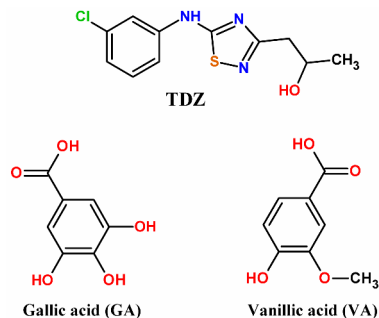
Surov A.O.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045, Ivanovo, Russia  
aos@isc-ras.ru*

Heterocyclic compounds having 1,2,4-thiadiazole moiety in the structure are of a great interest to the pharmaceutical and medicinal chemistry because of their high specific activity within a wide concentration range. This work is a part of our ongoing project concerning the development of new solid forms of a series of 1,2,4-thiadiazole derivatives with established neuroprotective activity proposed for treatment of Alzheimer’s disease.

Despite the satisfactory biological activity, the 1,2,4-thiadiazole derivatives are poorly soluble in aqueous media, indicating that additional formulation approaches have to be applied to enhance the solubility of these compounds and to avoid possible drawbacks in further development. Preparation of new solid forms of active pharmaceutical ingredients (APIs) by cocrystallization is nowadays recognized as a promising method of modifying and optimizing the physicochemical profile on an API.

In this work, the cocrystallization approach has been applied to modify the poor solubility profile of the biologically active 1,2,4-thiadiazole derivative (**TDZ**). Extensive cocrystal screening with a library of formers resulted in formation of new solid forms of TDZ with two nutraceuticals, namely vanillic acid (**VA**) and gallic acid (**GA**) (Figure 1).



**Figure 1.** Molecular structure of the studied 1,2,4-thiadiazole derivative (**TDZ**), gallic acid and vanillic acid

Only one new crystalline phase between **TDZ** and vanillic acid in a 1:1 molar ratio has been obtained and characterized, i.e. [**TDZ + VA**] (1:1). In the case of **TDZ** and **GA**, three distinct cocrystal forms were experimentally observed and confirmed, namely [**TDZ+GA**] (2:1), [**TDZ+GA+H<sub>2</sub>O**] (1:1:1) and [**TDZ+GA**] (1:1). Although the first two solid forms can be obtained by conventional cocrystallization techniques (liquid-assisted grinding, slurry), the [**TDZ+GA**] (1:1) cocrystal was obtained only through solution-mediated phase transformation of [**TDZ+GA+H<sub>2</sub>O**] (1:1:1). The dissolution studies of the [**TDZ+GA+H<sub>2</sub>O**] (1:1:1) cocrystal (the most stable form) at pH 2.0 and 25.0 °C resulted in the solubility advantage value of ca. 6.6. However, the eutectic constant ( $K_{eu}$ ) value of the cocrystal at the same conditions reached 29.0, indicating thermodynamical instability of [**TDZ+GA+H<sub>2</sub>O**] (1:1:1) with respect to API in aqueous solution.

According to the values of the Gibbs energy change for the cocrystals formation reactions, the driving force of the cocrystallization decreases in the following order: [**TDZ + VA**] (1:1) (-5.3 kJ·mol<sup>-1</sup>) > ([**TDZ+GA+H<sub>2</sub>O**] (1:1:1) (-3.3 kJ·mol<sup>-1</sup>) > [**TDZ+GA**] (2:1) (-2.1 kJ·mol<sup>-1</sup>) > ([**TDZ+GA**] (1:1) (-1.1 kJ·mol<sup>-1</sup>). These thermodynamic relationships were further verified by performing a set of competitive mechanochemical reactions with **TDZ**, vanillic acid, gallic acid and gallic acid monohydrate, which all resulted in cocrystallization between **TDZ** and vanillic acid. Interestingly, the solid form obtained under competitive conditions appeared to be the new polymorphic form of the [**TDZ + VA**], the formation of which was promoted by gallic acid.

*This work was supported by RFFI project № 18-33-00485.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИТОВ ПОЛИСТИРОЛ/БЕНТОНИТ ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕТИЛЕНОВОМУ ГОЛУБОМУ

Алексеева О.В.<sup>1</sup>, Родионова А.Н.<sup>1</sup>, Багровская Н.А.<sup>1</sup>, Носков А.В.<sup>1</sup>, Асхабова М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново,

<sup>2</sup> ФГБУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет

e-mail: ova@isc-ras.ru

Получение многофункциональных материалов нового поколения для решения экологических задач является важнейшей задачей современного материаловедения. Одним из перспективных подходов к решению этой проблемы является модификация полимеров глинистыми минералами и создание органо-неорганических композитов.

Такая модификация позволяет целенаправленно регулировать структуру полимерного материала, физико-химические характеристики и придавать ему новые свойства. В частности, известна способность минеральной глины эффективно извлекать органические соединения. Поэтому можно ожидать, что полимеры, модифицированные частицами алюмосиликатов, также приобретут сорбционную активность.

В качестве полимерной матрицы был выбран термопластичный полистирол, который обладает хорошими пленкообразующими свойствами и находит широкое применение в различных областях промышленности и медицины.

В настоящей работе были получены пленочные композиты полистирол/бентонит и исследована их сорбционная активность по отношению к метилленовому голубому (МГ). Композиционные пленки ПС/бентонит были получены методом механического диспергирования частиц глины в матрице полимера. Содержание бентонита в композите варьировали от 0 до 5 мас. %.

Кинетические характеристики пленочных композитов с различным содержанием бентонита были определены при исследовании влияния времени контакта между фазами сорбента и раствора МГ на количество красителя в фазе сорбента. Установлено, что композиты ПС/бентонит проявляют более высокую сорбционную активность по отношению к МГ по сравнению с немодифицированным полимером (рисунок). Этот эффект может быть связан с появлением в композите новых сорбционно-активных центров, которые содержат частицы наполнителя: Si-OH и Si-O-Si.

Установлено, что кинетика сорбции метилленового голубого описывается уравнением реакции псевдопервого порядка. Определены константы скорости процесса сорбции. Выявлено, что равновесие процесса сорбции метилленового голубого на ПС и композитах ПС/бентонит описывается изотермой Ленгмюра. Обнаружено десятикратное увеличение предельной сорбционной емкости композита и величины удельной площади поверхности.

Работа поддержана РФФИ (грант №18-43-370015-р\_а)

## АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИСТИРОЛ/БЕНТОНИТ/МАГНЕТИТ

Алексеева О.В.<sup>1</sup>, Родионова А.Н.<sup>1</sup>, Ситникова О.Г.<sup>2</sup>, Клычева М.М.<sup>2</sup>, Носков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

<sup>2</sup> ФГБУ «Ивановский научно-исследовательский институт материнства и детства им. В.Н.

Городкова» Министерства здравоохранения Российской Федерации

e-mail: ova@isc-ras.ru

Одной из актуальных проблем современной биомедицины является регулирование процесса свободно-радикального окисления липидов, продукты которого оказывают повреждающее действие на мембраны клеток. Для нормализации свободно-радикальных процессов липидов используют лекарственные препараты с антиоксидантным действием, защитное действие которых заключается в их способности поглощать свободные радикалы, что позволяет поддерживать биохимические процессы в организме человека на должном уровне. В настоящее время проводится поиск новых соединений, влияющих на

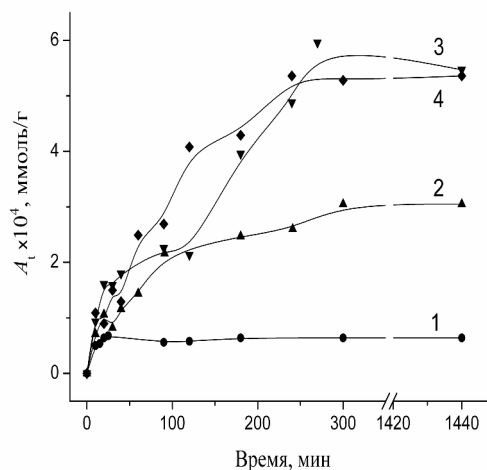


Рис. Кинетика сорбции МГ на ПС пленке (1) и композитах ПС/бентонит с различным содержанием наполнителя, мас. %: 1 (2); 3 (3), 5 (4)

свободно-радикальное окисление липидов. Внимание исследователей привлекают композиты полимеров, содержащие в качестве неорганических наполнителей наночастицы оксидов металлов, таких как магнетит  $Fe_3O_4$ . Для стабилизации магнитных частиц в растворе могут быть использованы бентонитовые глины, которые безвредны для организма и способны адсорбировать токсичные вещества, что позволяет широко использовать их в медицине. В качестве полимерной матрицы для получения композитов часто выбирается полистирол (ПС), который обладает хорошими пленкообразующими свойствами и находит широкое применение в различных областях промышленности и медицины.

Цель настоящей работы - получение пленочных композитов полистирол/бентонит/магнетит и исследование их влияния на свободно-радикальное окисление липидов сыворотки крови *in vitro*.

В качестве полимерной матрицы для получения композитов был выбран атактический полистирол («Aldrich», Германия) со среднечисловой молекулярной массой  $M_n=1.4 \cdot 10^5$  и полидисперсностью  $M_w/M_n=1.64$ . Наполнителем служил бентонит («Sigma-Aldrich», США), модифицированный магнетитом. Композиционные материалы ПС/бентонит/магнетит были получены методом механического диспергирования частиц магнетизированной глины в растворе полистирола в *o*-ксилоле. Содержание магнетизированного бентонита в композите варьировали от 0 до 5 мас. %. Определение интенсивности свободно-радикального окисления липидов в исследуемых образцах крови проводили методом железоиндуцированной хемилюминесценции (ХЛ) на приборе «БХЛ-07» (Россия). Для количественной оценки кинетической кривой ХЛ использовались параметры:  $I_{max}$  – максимальная интенсивность свечения;  $S$  – величина светосуммы;  $ST$  – светосумма свечения после достижения максимума свечения;  $tg\alpha$  – тангенс угла максимального наклона кривой ХЛ к оси времени. Проведенные исследования позволили сделать вывод, что ПС композиты, содержащие 3 или 5 мас. % бентонит/магнетита, способны ингибировать свободно-радикальное окисление липидов сыворотки крови.

*Работа выполнена в рамках госзадания ФАНО России (№ 01201260483)*

#### **ПОЛУЧЕНИЕ СОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ.**

Ефремова Е.И.<sup>1</sup>, Кудряшова З.А.<sup>1,2</sup>, Носикова Л.А.<sup>1,2</sup>, Караваев И.А.<sup>1</sup>, Мельников А.Б.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский технологический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук, Москва,

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, С.-Петербург, Россия

[zoy1940018@mail.ru](mailto:zoy1940018@mail.ru)

Сокристаллы получают в различных органических системах, в том числе и на основе мезогенов. Жидкокристаллические алкилоксибензойные кислоты (АОБК) часто используют в качестве прекурсоров для создания новых мезоморфных наноматериалов с Н-связью. Новые супрамолекулярные материалы на основе АОБК проявляют уникальные физические и мезоморфные свойства.

В настоящей работе исследованы системы из АОБК с различной длиной алифатической цепи *n*ОБК. Методами ППМ, ДСК, РФА, диэлькометрии, дилатометрии были изучены свойства 4 систем: 7ОБК-11ОБК[1,2]; 5ОБК-6ОБК; 6ОБК-8ОБК[2,3]; 6ОБК-10ОБК. Полученные в ходе исследования данные показали образование сокристаллов в системах 7ОБК-11ОБК и 6ОБК-10ОБК при соотношении компонентов 2:1; а в системе 6ОБК-8ОБК при эквивалентном соотношении компонентов. Стоит отметить, что во всех системах для получения сокристаллов использовали метод, отличный от описанных в литературе - механической активации или выпаривания из раствора растворителя.

Анализ влияния длин алифатических заместителей *n*ОБК в системах на диэлектрические, оптические и объемные свойства показал их нелинейное изменение от состава с экстремумом в области образования промежуточной фазы. В тоже время РФА сокристаллов зафиксировал отсутствие рефлексов, характерных для исходных кислот и образование новых пиков, которые не индцировались в параметрах триклинной ячейки с объемом менее 900 Å<sup>3</sup>. Следует отметить, что полученные сокристаллы имеют более широкую область существования мезофазы, низкую температуру перехода из кристаллической фазы в ЖК и обладают интересными диэлектрическими свойствами, отличными от чистых кислот. Так в мезофазе при постоянной частоте равной 1кГц происходит смена знака  $\Delta\epsilon$  с температурой. То есть имеется температурная, а не частотная зависимость диэлектрических характеристик, что снижает опасность потерь. Фазовые переходы между нематическими субфазами при изменении температуры можно использовать для создания сенсоров или термоиндикаторов.

1. Efremova E.I., Shiryaev A.A., Kydryashova Z.A., Nosikova L.A., Syrbue S.A., Chernyshev V.V. *Phase Transitions*, 2015, **88**, Is. 5, 503-512.

2. Efremova E.I., Kydryashova Z.A., Nosikova L.A., Kovshik A.P., Dobrun L.A., Melnikov A.B. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 2016, **626**, Is. 1., 12 - 20.

3. Кудряшова З.А., Ефремова Е.И., Сырбу С.А., Носикова Л.А., Караваев И.А. *Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы: монография.*, 2017, 178-212.



## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ $\text{LaP}_3\text{O}_9$ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{LaPO}_4$

Проскурина О.В.<sup>1</sup>, Кенес К.М.<sup>2</sup>, Алдабергенов М.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан  
[proskurinaov@mail.ru](mailto:proskurinaov@mail.ru)

Керамические материалы на основе фосфатов характеризуются высокими значениями термостойкости, химической и радиационной устойчивостью, имеют хорошие теплофизические и термомеханические свойства, что позволяет использовать их в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов [1,2]. Исследованию свойств керамики на основе ортофосфата лантана посвящено достаточно много работ. Подчеркивается, что керамика с наилучшими свойствами получается из однофазного материала.

При иммобилизации радиоактивных отходов возможны отклонения от стехиометрического соотношения лантана и фосфора в полученном керамическом материале. В настоящей работе исследуется влияние примеси метафосфата лантана  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  на свойства керамики.

В качестве реагентов использовались растворы нитрата лантана и монозамещенного фосфата аммония. После смешения компонентов полученный осадок был промыт, высушен и термообработан при 700°C для перехода фазы рабдофана в фазу монацита. Спрессованные таблетки были подвергнуты спеканию при 900, 1000, 1100, 1300 и 1500°C. Полученные образцы керамики были изучены методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, элементного анализа. Были определены пористость керамики, коэффициенты температуропроводности, теплопроводности, микротвердость, трещиностойкость, а также проведены дилатометрические исследования с нагрузкой и без нагрузки.

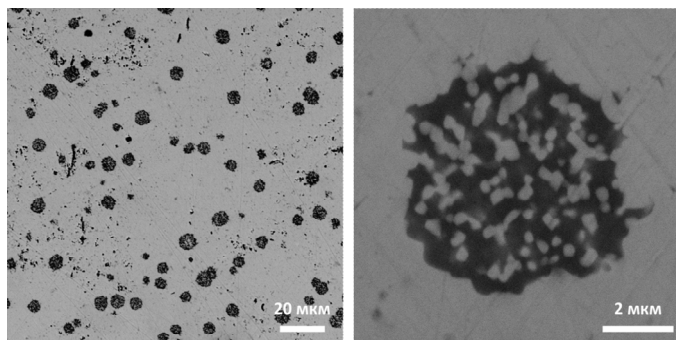


Рис. 1. Микрофотографии образца керамики  $\text{LaPO}_4$  с примесью  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ , спеченной при 1100°C

Полученные результаты показали перспективность изучения керамики на основе монацита  $\text{LaPO}_4$  с примесью  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  в качестве матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00532)

1. S.Neumeier, Y.Ariničeva, Y.Ji et al. Radiochim. Acta, 2017, **105** (11), 961-984.

2. К.М. Кенес, О.В. Проскурина, Д.П. Данилович, М.К. Алдабергенов, В.В. Гусаров. Журнал прикладной химии, 2017, **90** (7), 833-840.

## ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК $\text{SbSI}$ МЕТОДОМ КВАЗИЗАМКНУТОГО ОБЪЕМА

Гармашов С.И.<sup>1</sup>, Дружинина Е.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия  
[garmashov@sfedu.ru](mailto:garmashov@sfedu.ru)

Получение тонких пленок сульфидида сурьмы ( $\text{SbSI}$ ) представляет интерес для создания на их основе разнообразных сенсоров [1-4], гетероструктур [5], актюаторов [6].

К настоящему времени разработаны различные методы формирования  $\text{SbSI}$  в виде тонких пленок [1-5, 7]. Один из таких методов основан на испарении соединения-источника в квазизамкнутом объеме и конденсации вещества пара на подложке с меньшей температурой. Впервые этот метод был предложен в [7] и в дальнейшем исследован в [8].

В связи с тем, что при нагреве  $\text{SbSI}$  разлагается на два компонента: легко испаряющееся соединение  $\text{SbI}_3$  и слабо летучее соединение  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , важно тщательно контролировать температуру подложки, чтобы указанные компоненты смогли прореагировать на подложке и образовать пленку  $\text{SbSI}$  стехиометрического состава. Нежелателен как недогрев подложки, когда реакция может не произойти или произойти частично, так и её перегрев, при котором возможно реиспарение уже образовавшейся

пленки. Для того чтобы подобрать оптимальный тепловой режим подложки, конструкция нагревательной системы была усовершенствована введением цифровой камеры, с помощью которой осуществлялся в режиме *in situ* видеоконтроль состояния конденсата на стеклянной подложке. Параллельно с видеосъемкой проводилось автоматизированное измерение температуры источника и подложки с помощью разработанного авторами программно-аппаратного комплекса.

В результате проведенных экспериментов были получены пленки SbSI и определен оптимальный температурный режим их образования, получена видеоинформация об эволюции конденсата на подложке. В докладе приводятся данные о рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии, спектре поглощения полученных пленок.

1. Y. Xu. *Ferroelectric Materials and Their Applications*, Elsevier, 1991.
2. K. Mistewicz, M. Nowak, in *Nanobiosensors* (ed. A. Grumezescu), Academic Press, 2016.
3. K. C. Goedel, U. Steiner. *Nanoscale*, 2016, **8**, 15920.
4. K. Mistewicz, M. Nowak, R. Paszkiewicz, A. Guiseppi-Elie *Nanoscale Research Letters*, 2017, 1.
5. S. Surthi, S. Kotru, R.K. Pandey *Integrated Ferroelectrics*. 2002, **48**, 263-269.
6. M. Nowak, P. Mroczeka, P. Duka et al. *Sensors and Actuators A*, 2009, **150**, 251–256.
7. В.Ю. Гершанов, Е.Г. Меринова, Е.Д. Рогач. *Материалы II Всесоюз. конф. по физико-химическим принципам технологии сегнетоэлектриков и родственных материалов*, г. Звенигород, 1983, 185.
8. С.И. Гармашов, В.Ю. Гершанов, И.Н. Рыбина, С.Н. Свирская, И.Н. Захарченко, А.А. Свердлов, Д.А. Какичев. *Тезисы докладов VIII Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества"*, г. Иваново, 2014, 134.

#### **ОТ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ЗОНД СТМ – ОБРАЗЕЦ СО СЛОЖНЫМ РЕЛЬЕФОМ К РАЗРАБОТКЕ РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ШТАТНОМУ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ РЕЖИМУ**

Антонов А.С.<sup>1</sup>, Мясниченко В.С.<sup>1</sup>, Сдобняков Н.Ю.<sup>1</sup>, Колосов А.Ю.<sup>1</sup>, Соколов Д.Н.<sup>1</sup>, Романовский В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

<sup>2</sup>*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь  
nsdobnyakov@mail.ru*

С помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) возможно проводить исследования локальной электронной структуры проводящих поверхностей с атомным разрешением. Знание структуры зонда важно для качественной интерпретации данных СТМ с атомным разрешением, улучшения параметров пространственного разрешения, поскольку электронная структура острия зонда влияет на условия туннелирования электронов в разных участках образца. В данной работе методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта проведено моделирование взаимодействия системы зонд (медь) – образец (золото) при термическом расширении в зависимости от расстояния между ними. Для описания профиля рельефа подложки мы использовали периодические функции вида  $f(x) = B\cos(x)$ ,  $g(x, y) = D\cos(x)\cos(y)$ . Причем если в данной работе мы ограничиваемся условием для амплитуд профиля  $B = const$ ,  $D = const$ , то для моделирования реальных высотных параметров профиля рельефа достаточно будет задать следующие условия  $B = B(x)$ ,  $D = D(x, y)$ . В дальнейшем профиль, описываемый функцией  $f(x)$ , относим к типу «волна»,  $g(x, y)$  – к типу «зерно» (см. рис. 1).

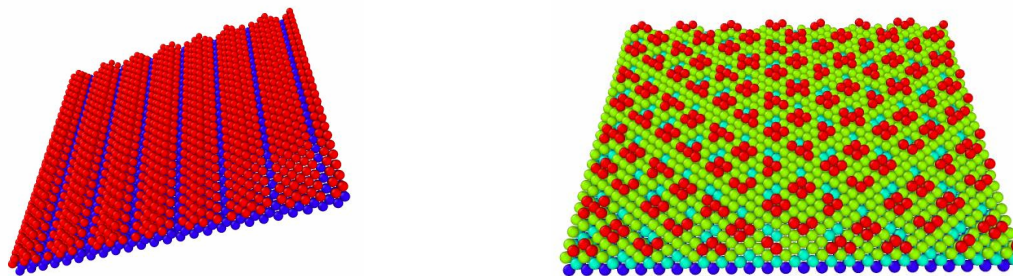


Рис. 1. Схематическое изображение рассматриваемых в работе профилей рельефа: слева – тип «волна», справа – тип «зерно».

Нами фиксировались три возможных ситуации в результате моделирования: 1) подвод и начало эксперимента, 2) физический контакт между образцом и зондом, с частичным массопереносом и без него, 3) разрушение структуры зонда (изменение геометрических параметров острия, огрубление формы острия, наклон острия). В этой связи, изучение условий штатного функционирования СТМ путем моделирования взаимодействия зонда СТМ и образца является важной задачей в целях разработки рекомендаций по технологическому использованию СТМ для применения к конкретным задачам в

физике и химии поверхности на атомном уровне, изучения трибологических свойств поверхности, а также может быть критически важным при исследовании биологических структур. Исходя из вышеизложенного, можно с уверенностью утверждать, что результаты моделирования процесса взаимодействия зонда СТМ с поверхностью образца будут способствовать получению точной измерительной информации о геометрических параметрах поверхности образца и электрических характеристиках наноструктур и острия.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00132 , № 17-53-04010 Бел\_мол\_a) и БРФФИ (проект № X17PM-032).*

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ ТЕРМОУСТОЙЧИВЫМИ ПАВ ЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА**

Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

*sjv@isc-ras.ru*

Полипропилен является одним из наиболее востребованных волокнообразующих полимеров. Это обусловлено доступностью сырья, простотой технологического процесса получения нитей и их свойствами: низкой удельной плотностью, прочностью, эластичностью.

Одним из путей придания новых свойств синтетическим нитям является введение в их объем наноразмерных модификаторов. Ввести в полипропиленовые нити на стадии их формования из расплава наночастицы модификатора можно только в виде порошка. При этом наполнитель должен соответствовать ряду жестких требований: обладать химической инертностью, не реагировать с расплавом полимера; частицы порошка не должны агрегировать в расплаве полипропилена.

Ранее в работах выполненных в ИХР РАН [1] было показано, что использование для модифицирования полипропиленовых материалов железосодержащих наночастиц, позволяет увеличить прочность материала, электропроводность и придает им биоцидные и фунгицидные свойства. Поскольку наночастицы отличаются высокой склонностью к агрегации, для сохранения наноразмерности получение железосодержащих наночастиц осуществляли в расплаве полиэтилена или полипропилена. Этот способ стабилизации наночастиц является весьма эффективным, но довольно дорогостоящим.

В настоящей работе были проведены исследования по подбору поверхностно-активных веществ, пригодных для стабилизации таких железосодержащих наночастиц, как магнетит. Рассматривались ПАВ, обладающие температурой разложения выше 300 °С, невысокой стоимостью и не имеющие двойных связей. Для работы были отобраны стеариновая кислота и ее натриевая и кальциевая соли. Были получены полипропиленовые нити, содержащие стеариновую кислоту, стеарат натрия или стеарат кальция в количестве 0,1-0,5%. Определены полуцикловые характеристики нитей. Установлено, что лучшие физико-механические характеристики наблюдались у нитей, содержащих стеарат натрия.

Были получены образцы магнетита, стабилизированного стеаратом натрия. Комплексные полипропиленовые нити, модифицированные стабилизированными стеаратом натрия частицами магнетита, формовали из расплава на лабораторном стенде СФПВ-1[1]. Работу осуществляли при температуре 220 °С. Скорость приемного устройства составляла 100 м/мин. Ориентационное вытягивание осуществляли на лабораторном стенде ОСВ-1 при температурах 130-170°С и скоростях 5-25 м/мин. Установлено, что процессы формования и ориентационного вытягивания таких нитей протекают стабильно. Были получены полипропиленовые нити, содержащие 0,1 – 0,5 % магнетита. Определены физико-механические характеристики нитей. Установлено, что полипропиленовые нити, модифицированные частицами магнетита, стабилизированными стеаратом натрия, отличаются высокой прочностью.

1. Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова, М.И. Бирюкова, Г.Ю. Юрков, В.М. Бузник. Полипропиленовые нити, модифицированные стабилизированными в полиэтилене железосодержащими наночастицами. *Химические волокна*. 2015, 5, 47-54.

## **DFT STUDY OF HYDROGEN-BONDING COMPLEX OF PHENYLALANINE WITH NICOTINIC ACID**

Giricheva N.I.<sup>1</sup>, Tyunina E.Yu.<sup>2</sup>, Badelin V.G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ivanovo state university, 153025 Ivanovo, Russia*

<sup>2</sup>*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Science, 153045 Ivanovo, Russia*  
*tey@isc-ras.ru*

The binding study of drugs with proteins is of great importance in pharmacology and medical chemistry. The study of the thermodynamic stability of the structure of protein – drug complex has proved quite challenging and

still remains a subject of extensive investigations. Owing to the complexities arising from a direct thermodynamic study on proteins, investigations of the behavior of model compounds of proteins like amino acids in gaseous and condensed phases make it easy to understand the factors governing the stability of the biopolymers and their complexes. Drugs have large effects on the structure and properties of human serum albumins. Nicotinic acid (NA) and phenylalanine (Phe) complex serves as a model system of drug with protein. The aim of this study was to examine the structure and energetic of the complexes obtained between different forms (zwitterion, anion, molecule) of Phe and NA by DFT calculations. The interaction of Phe with NA involves mainly hydrogen bonding. The results allow determining the hydrogen-bonding affinity of phenylalanine to nicotinic acid. We tried also to find the stoichiometry of the Phe – NA complex and the kind of competition between forms of Phe and NA. The present results were compared with the experimental obtained ones for the Phe – NA complex [1]. Most of amino acid – pyridine carboxylic acid systems are the hydrogen-bonding systems existing as different structures, namely,  $O-H\cdots N$ ,  $OH\cdots O$ ,  $N-H\cdots O$ ,  $N\cdots H-N$  or  $O\cdots H^+N$ , which yield hydrogen bonding or ionic interactions, respectively. The energy and geometric parameters of equilibrium conformers and IR frequencies of molecular or ionic forms of Phe, NA and their complexes in the ratio 1: 1 and 1: 2 were calculated by the method B3LYP / 6-31G \*\*. The basis set used in this work is standard one, widely used for quantum chemical studies due to its reasonable quality and size. The presence of both polarization and diffuse basis sets is necessary for accurate description of multiple bonds and lone electron pairs in the title compounds. According to results of calculations, the complex of 1:1 composition, formed by Phe with NA in the gas phase, has two molecular structures: (1) with one  $O\cdots H-O$  hydrogen bond and (2) with two  $O-H\cdots O$  and  $N-H\cdots O$  hydrogen bonds. It has been found that molecular complex (2) formed between Phe(zw) and NA(mol) is energetically more stable. Polarizable environment (aqueous solution) induces the proton transfer and formation of the complex containing Phe zwitterion and NA anion in accordance with results of investigations [1]. In this case, the three complexes may be formed between Phe and NA in the 1:2 ratios. Of the three complexes examined, the calculations predict the molecular structure to be energetically more stable in the case of the 1:2 complex coupled by two  $O\cdots H-O$  and one  $N-H\cdots O$  hydrogen bonds. Thus, it has been established that Phe with NA form the complexes both of 1:1 and 1:2 compositions. The calculations confirmed our previous conclusion [1] about the high ability of Phe and NA to form complexes.

1. E.Yu. Tyunina, V.G. Badelin, I.N. Mezhevoi et al. *J. Mol.Liq.*, 2015, **211**, 494-497

### **ВЛИЯНИЕ ТИПА МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА**

Герасимова Т.В., Агафонов А.В.

*Институт химии растворов РАН, г.Иваново, Россия*

[t\\_v.gerasimova@mail.ru](mailto:t_v.gerasimova@mail.ru)

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам, а также доступности, диоксид титана ( $TiO_2$ ) находит широкое применение в различных областях. Установлено, что для фотокаталитического применения, наиболее предпочтительными являются наностержни и наноленты  $TiO_2$ , так как они обладают значительно большей удельной площадью поверхности и способны более легко восстанавливаться. Для получения одномерной структуры  $TiO_2$  используются различные методы синтеза, однако наиболее перспективным, на сегодняшний день, является синтез гликолятов титана под воздействием микроволнового излучения.

В данной работе, модифицированные наностержни  $TiO_2$ , обладающие высокой удельной площадью поверхности были получены с помощью полиольного метода синтеза при микроволновом нагреве (на частоте 2,45 Гц). В процессе микроволнового синтеза были созданы благоприятные условия для быстрого синтеза, позволяющие получать кристаллические продукты, обладающие высокой удельной площадью поверхности, в течение нескольких минут.

Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов. Анализ результатов низкотемпературной адсорбции-десорбции показал, что наностержни  $TiO_2$  обладают микро- и мезопористой структурой образованных наночастиц. Измерения фотокаталитической активности образцов были проведены на примере разложения органического красителя – родамина Б. Фотокатализ проводился при использовании суспензий порошков полученных материалов, которые в свою очередь подвергались воздействию ультрафиолетового света. Синтезированные наностержни диоксид титана проявляли более высокую активность, чем фотокаталитический коммерческой фирмы Degussa P25  $TiO_2$  фотокатализатора

## **ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАРКАСНЫХ ГЛИКОЛЯТОВ ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ПОЛИОЛЬНОГО СИНТЕЗА**

Герасимова Т.В., Кропотов С.Ю., Ямановская И.А., Агафонов А.В.  
*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*  
[t\\_v\\_gerasimova@mail.ru](mailto:t_v_gerasimova@mail.ru)

Диоксид титана – многофункциональный материал, характеризующийся широким спектром физико-химических свойств, благодаря которым он находит свое применение во многих технологических процессах и является предметом выбора многих исследователей. В последнее время одномерные наноструктурные материалы привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным физическим свойствам, а также возможности потенциального применения в нанoeлектронике и оптоэлектронике. Для получения одномерной структуры TiO<sub>2</sub> используются различные методы синтеза, например, такие как, темплатный способ, репликационный метод, а также гидротермальный синтез и методы мягкой химии. Однако, наиболее перспективным, на сегодняшний день, является синтез субмикронных гликолятов титана под воздействием микроволнового излучения. С помощью микроволнового воздействия, возможно не только сократить время синтеза, но также и сохранить энергию, необходимую для проведения таких реакций.

В данной работе представлена методика простого и эффективного способа синтеза наностержней и наносфер на основе диоксида титана, осуществляемого полиольным методом с применением микроволнового нагрева (на частоте 2,45 Гц). В процессе микроволнового синтеза были созданы благоприятные условия для быстрого синтеза, позволяющие получать кристаллические продукты, обладающие высокой удельной площадью поверхности, в течение нескольких минут.

Полученные образцы были охарактеризованы методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, а также низкотемпературной адсорбцией азота. Фотокаталитическая активность была изучена в процессе разложения красителя родамина Б в водной суспензии под действием ультрафиолета.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-33-00808 мол\_а – «Развитие новых подходов для получения мезопористых керамических материалов с высокими адсорбционными характеристиками».*

## **ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ СИНТЕЗ ГИДРОКСИАПАТИТА В РАСТВОРЕ И ГИДРОГЕЛЕВОЙ СРЕДЕ**

Долгова В.К., Гопин А.В., Николаев А.Л.  
*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*  
[varya.dolgova@mail.ru](mailto:varya.dolgova@mail.ru)

Гидроксиапатит является одним из наиболее популярных биоматериалов для реконструкции повреждений костной ткани. Эта популярность объясняется его хорошей биосовместимостью и биоактивностью. Тем не менее, чистый гидроксиапатит имеет ряд недостатков, таких как низкая механическая прочность. Из-за плохих механических свойств гидроксиапатита в биомедицине предпочтительнее выглядит использование композитов на основе гидроксиапатита. Перспективными материалами для изготовления заместителей костной ткани представляются композиты гидрогель/гидроксиапатит. Такие гидрогелевые структуры, армированные неорганической фазой, обычно обладают лучшими механическими свойствами, чем каждый из компонентов в отдельности. Наиболее распространенным путем минерализации обычно является введение готовых частиц фосфатов кальция в матрицу гидрогеля. Использование щелочной фосфатазы для однородной минерализации гидрогелей может служить альтернативой такому методу.

Целью настоящей работы был синтез композитов гидрогель-гидроксиапатит с помощью ферментативного гидролиза глицерофосфата кальция. Для определения оптимальных условий предварительно был проведен ферментативный синтез гидроксиапатита в растворе. В результате образовались сферические частицы гидроксиапатита с высокой порозностью и развитой поверхностью.

В дальнейшем были синтезированы и минерализованы 4 модельных гидрогеля: полиакриламид, агароза, альгинат кальция и желатин. Иммунизацию фермента проводили методом включения на стадии синтеза гелей. Гидрогели с иммобилизованной щелочной фосфатазой помещали в раствор глицерофосфата кальция и оставляли до формирования твердой фазы осадка. Локализация образующейся в гидрогелях твердой фазы зависела от природы геля и концентрации щелочной фосфатазы в нем. По данным рентгенофазового анализа эта фаза может быть частично аморфизованным

гидроксипатитом. Данные сканирующей электронной микроскопии показывают, что форма частиц твердой фазы, осажденной внутри полиакриламидного, агарозного и альгинатного гидрогелей близка к сферической. Однако в случае полиакриламидного гидрогеля частицы сильно деформированы. Это может быть связано с высокой плотностью геля, что мешает свободному росту частиц осадка. Размер частиц образцов, синтезированных в объеме агарозного и альгинатного гидрогелей, существенно меньше, чем синтезированных в растворе. Кроме того, функция распределения частиц, полученных внутри агарозного гидрогеля, очень узкая. Это может объясняться малым объемом пор, доступным для роста частиц. Как и в случае синтеза в растворе частицы характеризуются развитым рельефом поверхности. Полученные результаты свидетельствуют о возможности ферментативного синтеза различных гидрогелевых систем минерализованных фосфатами кальция.

## **ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БИОПОДОБНЫХ ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ ПЛАСТИН**

Журавлева Ю.Ю.<sup>1,2</sup>, Малинкина О.Н.<sup>1</sup>, Гегель Н.О.<sup>1,2</sup>, Шиповская А.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*

<sup>2</sup>*Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов, РАН, Саратов, Россия*

[Zhuravleva11.03@mail.ru](mailto:Zhuravleva11.03@mail.ru)

В настоящее время гидрогелевые пленочные формы медико-фармацевтического назначения получают, как правило, на основе биологически инертных синтетических полимеров, неспособных к биодegradации. Не менее остра потребность и в гидрогелевых пленочных материалах на основе биосовместимых биодegradируемых полимеров, в частности, аминополисахарида хитозана. Однако, использование химического сшивания, а в ряде случаев и полиэлектролитного комплексообразования при получении хитозансодержащих гидрогелей снижает биоактивность получаемых материалов. В этой связи, создание биологически активных гидрогелевых структур, биоподобных по своей структуре тканям организма, является актуальным и представляет практический интерес.

Цель работы – изучение структуры и свойств гидрогелевых пластин на основе хитозана, полученных биомиметическим золь-гель синтезом с использованием тетраглицеролат кремния в качестве биосовместимого предшественника.

Для получения гелеобразующей композиции использовали хитозан со средневязкостной молекулярной массой 32–700 кДа и близкой степенью деацетилирования  $80 \pm 10$  мольн.%, органические кислоты фармацевтического назначения (азелаиновую, аминакапроновую, аскорбиновую, гликолевую, салициловую), поливиниловый спирт (степень гидролиза 85-99%), тетраглицеролат кремния, глицерин, дистиллированную воду. При исследовании гелеобразования варьировали массовое соотношение исходных компонентов. Гелеобразование проводили в тонком слое (2-5 мм) на горизонтальной подложке при 20–45°C до образования формоустойчивой гидрогелевой пластины.

Оценено влияние концентрационного состава компонентов, pH гелеобразующей смеси, молекулярной массы хитозана и природы органической кислоты на кинетику гелеобразования. Показано, что увеличение массового соотношения хитозан/предшественник ( $C_{\text{хтз}}/C_{\text{Si}}$ ) оказывает замедляющее действие на золь-гель процесс и повышает упруго-механические свойства (прочность и эластичность в условиях одноосного растяжения) гидрогелевых пластин. Определен оптимальный состав смесевой композиции для получения образцов с удовлетворительными прочностными и дермоадгезионными характеристиками. Методами атомно-силовой и электронной сканирующей микроскопии, рентгеновской дифрактомерии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии оценены структурно-морфологические особенности гидрогелевых пластин и их твердой фазы. Более неоднородный профиль шероховатости поверхности и большая степень кристалличности характерна для образцов с высоким соотношением  $C_{\text{хтз}}/C_{\text{Si}}$ . Выявлено равномерное распределение кремния на поверхности пластины, сопоставимое с содержанием Si в объеме образца. Установленная *in vitro* биосовместимость компонентов гидрогелевых пластин с дермальной клеточной культурой показывает перспективность их использования для создания дерматосовместимых раневых покрытий полифункционального назначения.

## **ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИЗ ЕЕ СОЛЕЙ**

Грушина В.В., Исаева И.Ю., Литманович А.А., Остаева Г.Ю.

*Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет, Москва, Россия.*

[varya\\_79@mail.ru](mailto:varya_79@mail.ru)

Синтез наночастиц меди путем восстановления ионов меди из водных растворов солей в присутствии полимерной матрицы (поли-N-винилпирролидон ММ 360 000) с помощью трет-бутиламин-борана

позволяет зафиксировать размер частиц на наноуровне и получить дисперсии с узким распределением частиц по размерам. В то же время роль аниона в образовании и устойчивости золей меди до сих пор не была в достаточной степени исследована.

В качестве исходных солей использовали сульфат, хлорид, ацетат и нитрат меди. Установлено, что тип аниона влияет на устойчивость получаемого золя: устойчивость золя увеличивается в ряду:  $\text{NO}_3^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$ . Такая закономерность объясняется тем, что сульфат, являясь двухзарядным анионом, наиболее поляризован, что в ходе синтеза приводит к дополнительной стабилизации растущей частицы, которая, как известно, имеет положительный поверхностный заряд. Поляризация хлорид иона ниже, что приводит к снижению устойчивости золей меди полученных на основе  $\text{CuCl}_2$ . Ацетат ион является слабым анионом, а нитрат ион способен играть в кислой среде роль окислителя, конкурируя с ионом меди, в результате чего увеличивается скорость расходования восстановителя в системе в ходе синтеза. Свойства наночастиц меди исследованы методами рН-метрии, электронной спектроскопии, РФА, ТГА, ПЭМ, ПРЭМ, ВРЭМ.

Из растворов  $\text{CuCl}_2$  получают самые мелкие частицы меди с наиболее узким распределением по размерам. Средний диаметр частиц составил 2-3 нм, и диапазоном распределения частиц по размерам 2-7 нм, что вероятно, связано с наименьшим размером аниона в данном ряду.

Дифрактограммы полученных частиц показали наличие кристаллической структуры, характерной для  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  во всех случаях. Продукт с наибольшим содержанием  $\text{Cu}^0$  был получен на основе соли  $\text{CuCl}_2$ . Расчет межплоскостных расстояний показал, что полученная частица имеет структуру, характерную для  $\text{Cu}^0$ , при этом кристаллическая решетка содержит дефекты и поры, образование которых обусловлено спецификой синтеза.

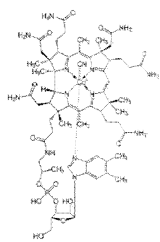
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00337).

## СВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИХ ОСОБЕННОСТЯМИ СТРУКТУРЫ НА ПРИМЕРЕ ЦИАНОКОБАЛАМИНА

Фомина Н.А., Богомолова Е.Д., Спиридонова Н.А., Кузнецов В.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[liceum@isuct.ru](mailto:liceum@isuct.ru)

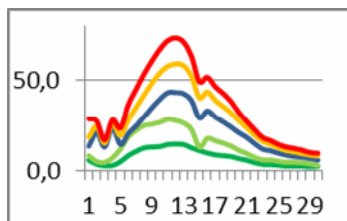
Витамин  $\text{B}_{12}$  – группа кобальтсодержащих биологически активных веществ, называемых кобаламинами, входит в группу витаминов В. К ним относят собственно цианокобаламин, гидроксокобаламин, метилкобаламин и кобамамид. Для исследования был взят Со $\alpha$ -[ $\alpha$ -(5,6-диметилбензимидазолил)]-Со $\beta$ -кобамидцианид, или  $\alpha$ -(5,6-диметилбензимидазолил)-кобамидцианид (цианокобаламин), общая формула  $\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{CoN}_{14}\text{O}_{14}\text{P}$ . Это водорастворимый витамин, который накапливается в человеческом организме, аккумулируется в почках, печени, селезенке и легких. Он ускоряет процессы заживления тканей, нормализует работу центральной нервной системы и системы кроветворения. Витамин  $\text{B}_{12}$  участвует в процессах трансметилирования, переноса водорода, активизирует синтез *S*-метилметioniна (витамин *U*). Усиливая синтез и способность к накоплению протеина в организме, цианокобаламин оказывает также анаболическое воздействие, необходим для нормального усвоения фолиевой кислоты при формировании эритроцитов и оболочек нервных клеток, участвует в реакциях образования ДНК. Небольшое снижение содержания цианокобаламина в крови по сравнению с нормой может нанести значительный вред мозгу и нервной системе.  $\text{B}_{12}$  имеют одну из самых сложных по сравнению с другими витаминами химическую



структуру, основой которой является корриновое кольцо. Коррин во многом аналогичен порфирину (сложной структуре, входящей в состав гема, хлорофилла и цитохромов), но отличается от порфирина тем, что два пиррольных цикла в составе коррина соединены между собой непосредственно, а не метиленовым мостиком. В центре корриновой структуры располагается ион кобальта. Четыре координационных связи кобальт образует с атомами азота. Ещё одна координационная связь соединяет кобальт с диметилбензимидазольным нуклеотидом. Последняя, шестая координационная связь кобальта остаётся свободной: именно по этой связи и присоединяется цианогруппа, гидроксильная группа, метильный или 5'-дезоксаденозилный остаток с образованием четырёх вариантов витамина  $\text{B}_{12}$ , соответственно. Ковалентная связь углерод-кобальт в структуре цианокобаламина - единственный в природе пример ковалентной связи металл-углерод.

Для изучения был взят раствор цианокобаламина для инъекций 0,5 мг/мл.

Исследовалось строение форм витамина В<sub>12</sub>, свойства и устойчивость цианокобаламина. Проведены реакции щелочного и кислотного гидролиза, реакции окисления, изучено взаимодействие соединения с галогенами. Получены спектры в видимой области, проведен рентгеноструктурный анализ растворов цианокобаламина в широком диапазоне концентраций. Исследовано строение соединений, смоделированы и рассчитаны их параметры.



В ходе исследования было выявлено, что структура раствора цианокобаламина представляет собой гетерогенную систему, максимумы на дифрактограммах указывают на присутствие кристаллических форм. Температурное исследование спектров поглощения видимой области характеризует устойчивость к температурам, находящимся в диапазоне от 293,15К до 313К. Воздействие ультрафиолета не приводит к разрушению координационного соединения, в отличие от воздействия сильных окислителей.

## **РАЗРАБОТКА ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

Евдокимова О.Л.<sup>1</sup>, Савичева А.Д.<sup>2</sup>, А.В. Агафонов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[olga\\_evdokimova@outlook.com](mailto:olga_evdokimova@outlook.com)

На сегодняшний день, антибиотическая резистентность представляет собой одну из самых глобальных медицинских и социально-экономических проблем и угрожает системам здравоохранения большинства стран, включая Россию. Как известно, развитие и распространение устойчивости бактерий и микроорганизмов к действию различного рода антибиотических препаратов вызвано за счет избыточного применения лекарственных средств, а также ввиду их неправильного назначения и ненадлежащей профилактики. В связи с этим, поиск путей рационального использования антибиотических лекарственных препаратов приобретает первостепенное значение. Решить данную проблему пытаются как путем создания новых антибиотиков природного происхождения, так и химической модификацией уже существующих, а также синтезом новых бактерицидных препаратов. Разработка органо-неорганических гибридов на основе природных/синтетических полимеров и наночастиц оксидов металлов в качестве высокоэффективных и недорогих антибактериальных систем представляет собой одну из самых перспективных альтернативных стратегий, направленных на борьбу с распространением антибиотической резистентности и бактериальных инфекций.

Цель данной работы заключалась в разработке гибридных органо-неорганических систем в виде пленочных структур на основе наноразмерной целлюлозы и наночастиц оксидов металлов, таких как диоксид титана (TiO<sub>2</sub>), оксид меди (CuO) и оксид железа (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), обладающих высокими антибактериальными свойствами. Методами «мягкой химии» (гидротермальным и гидротермально-микроволновым синтезами, золь-гель методом, методом со-осаждения) были получены наночастицы оксидов металлов. Синтез наноразмерной целлюлозы в виде водной суспензии был осуществлен с помощью метода, основанного на предварительной обработке исходного сырья раствором медноаммиачного комплекса с последующим кислотным гидролизом в присутствии серной кислоты. Проведено исследование морфологических, структурных и физико-химических свойств гибридного материала. Фотокаталитические и адсорбционные свойства материалов были оценены по скорости разложения модельного красителя Родамина Б под воздействием УФ – облучения, а также без него.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00807*

## **ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ ПРОТИВОВИРУСНОГО ВЕЩЕСТВА АЦИКЛОВИР В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТРИЦУ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ С ПОВЫШЕННОЙ СКОРОСТЬЮ РАСТВОРЕНИЯ**

Акимшева Е.Ю., Власенкова М.И., Долинина Е.С.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[terrakott37@mail.ru](mailto:terrakott37@mail.ru)

Ацикловир является противовирусным препаратом, который широко применяется клинически для лечения вирусов герпеса. Однако ацикловир практически не растворим в воде, что значительно снижает его эффективность и сужает области его применения. Были предприняты попытки увеличить его



растворимость с помощью механохимических методов, применения солюбилизаторов и соразтворителей [1]. В то же время хорошо обзор литературных данных свидетельствует о том, что инкапсулирование плохо растворимых веществ в матрицу коллоидного диоксида кремния может существенным образом повысить скорость их растворения [2,3]. Эффект достигается, главным образом, за счет потери кристалличности вещества при его инкапсулировании в пористую матрицу диоксида кремния

Данная работа посвящена золь-гель инкапсулированию ацикловира и исследованию физико-химических свойств частиц диоксида кремния с инкапсулированным лекарственным веществом, фазового состояния инкапсулированного ацикловира, скорости его высвобождения из полученных композитов.

С использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС) в качестве прекурсора диоксида кремния или прекурсорной смеси ТЭОС с модифицирующими агентами ациклоvir был инкапсулирован в матрицу немодифицированного, а также фенилмодифицированного и меркаптопропилмодифицированного диоксида кремния. Полученные композиты были идентифицированы методом ИК-Фурье спектроскопии, методом УФ-спектроскопии (суспензии в растворе). Размер частиц композитов в буферном растворе с рН 7.4 был определен методом динамического рассеяния света.

Свободный ациклоvir и синтезированные композиты были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На основании сравнения полученных термограмм был сделан вывод о фазовом состоянии ацикловира в составе композитов, а также выявлено влияние химических свойств поверхности матрицы диоксида кремния на структурную устойчивость инкапсулированного ацикловира к действию температуры.

Профили растворения ацикловира и его высвобождения из синтезированных композитов были получены в буферном растворе с физиологическим значением рН. Количество вещества в среде высвобождения определялось методом УФ-спектроскопии. Было показано, что инкапсулирование лекарственного вещества в матрицу диоксида кремния способствовало увеличению скорости его поступления в среду, имитирующую плазму крови. Выявлено влияние химии поверхности диоксида кремния на этот процесс.

*Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00406*

1. Е.Т. Жиякова, А.В. Баскакова, М.Ю.Новикова. *Фундаментальные исследования*, 2013, **6-3**. 646-650
2. K. Bukara et al. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2016, **108**, 220–225
3. A.Maleki et al. *J. Control Release*, 2017, **262**, 329-347

## **СТРУКТУРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В ПОЛИПАРААМИДНЫХ ВОЛОКНАХ**

Гребенников С.Ф., Жиженов В.В., Мачалаба Н.Н., Квачадзе Н.Г, Абрамова Е.С.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,  
191186, Санкт-Петербург. Ул. Большая Морская, д. 18.*

*E-mail: [chemistry@sutd.ru](mailto:chemistry@sutd.ru), [grebennikovsf@gmail.com](mailto:grebennikovsf@gmail.com)*

*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая ул., 26*

В твердых аморфных полипараамидных волокнах после стадии формования под действием высоких температур (ниже температуры плавления) может самопроизвольно происходить самоорганизация структуры с образованием упорядоченных образований кристаллического и жидкокристаллического типов. Последние материалы можно отнести к классу волокон нового поколения с существенно более высокими эксплуатационными свойствами, чем у кристаллических полимеров.

Сорбционным методом количественно оценено наличие упорядоченных образований в надмолекулярной структуре частично кристаллических и жидкокристаллических параамидных полимеров. Методами протонного магнитного резонанса и сорбционным проанализирован рост образований жидкокристаллического типа (ЖК) в процессе формирования и термообработки полипараамидного волокна типа армос (русар). Сравнение спектров ПМР свежесформированных и термообработанных волокон при низких температурах (110 К – 210 К) в условиях жесткой решетки позволило выявить, что до термообработки в волокне присутствовали «рыхлые» разориентированные микрообласти, их доля в материале составила 10-15 %. Термообработка при высоких температурах способствовала «залечиванию» таких дефектов структуры, а так же привела к появлению и росту образований ЖК типа. Это произошло в результате возникновения крупномасштабного «квазисегментального» движения в жестких макромолекулах при температурах выше температуры стеклования.Образования ЖК типа в небольших количествах образуются в твердых полипараамидных волокнах уже на стадии осадительного формования волокон. В свежесформованном материале доля ЖК образований незначительна и составляет менее 10 %. Термообработка волокна привела к увеличению доли ЖК фазы (до  $\approx 0,80$ ). Совершенствование надмолекулярной структуры в процессе термообработки произошло в результате крупномасштабного квазисегментального движения, которое сопровождалось самоориентацией макромолекул. Методом ПМР

показано, что высокая степень ориентации ( $S \approx 0,93$ ) полимерных цепей и ЖК порядок в термообработанном полимере сохраняются при термовытяжке. Выявлена взаимосвязь между изменениями надмолекулярной структуры материала и «квазисегментальным» тепловым движением, возникающим в жестких макромолекулах при высоких температурах отжига и вытяжке волокна.

### **НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КЛАСТЕР-ДОПИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

Рожкова Е.П.<sup>1,2</sup>, Венедиктов Е.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
eav@isc-ras.ru*

Мониторинг кислотности играет ключевую роль в биологии, экологии, химической промышленности. В связи с этим актуальными являются работы, связанные с синтезом и дизайном функциональных материалов, способных детектировать малые количества даже слабых органических кислот. В рамках этой задачи большой эффективностью отличаются гибридные хромофорные сенсоры, работающие по принципу включен/выключен.

В настоящей работе обсуждаются оптические сенсорные материалы, полученные действием на триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола соединений  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Такие материалы обладают характерными поглощением и люминесценцией в видимой области спектра, испытывающими сильное «гашение» и «тушение» соответственно в присутствии протонодонорных соединений различной природы, граница  $pK_a$  которых достигает 15.7. Например, порог обнаружения уксусной кислоты составляет около 0.6 мМ, воды около 0.5-1.0 М. Обнаруженные эффекты являются обратимыми и характеризуются сравнительно быстрым временным откликом.

Исследована природа оптических центров. Она объяснена оптическими свойствами покрытых трехатомных кластеров Ag и Au, образующихся в этих системах.

### **ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА ТОЛАЗАМИДА РАСЧЕТНЫМИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ**

Федоров А.Ю.<sup>1,2</sup>, Рычков Д.А.<sup>1,2</sup>, Лосев Е.А.<sup>1,2</sup>, Захаров Б.А.<sup>1,2</sup>, Болдырева Е.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия  
alexfed97@yandex.ru*

Полиморфизм молекулярных кристаллов органических соединений представляет большой интерес для химической науки и промышленности, поскольку свойства разных полиморфных модификаций одного вещества могут значительно различаться. При заданных внешних условиях (температура, давление, среда) только одна из модификаций является термодинамически стабильной. Тем не менее, другие полиморфные модификации, являющиеся метастабильными при данных условиях, также могут быть получены благодаря кинетическому контролю процессов зародышеобразования и роста кристаллов. Поиск новых кристаллических структур с требуемыми свойствами, а также исследование устойчивости этих форм в разных условиях являются актуальными направлениями многих научных областей, связанных с использованием кристаллов.

В данной работе в разных условиях исследовалась структурная устойчивость полиморфных модификаций толзамида (Рис. 1) – фармацевтического материала, применяющегося в качестве препарата для лечения диабета II типа. Поведение двух форм толзамида было изучено методом монокристаллической рентгеновской дифракции при различных давлениях и температурах.

При стоянии в растворе, а также нагревании до 373 К форма II переходит в форму I [1]. При гидростатическом сжатии в смеси пентана и изопентана, в которой толзаמיד не растворим, фазовых переходов не наблюдалось при давлениях до 7 ГПа, в то время как в насыщенном растворе толзамида в метаноле при 0,1 ГПа произошла частичная перекристаллизация формы II с

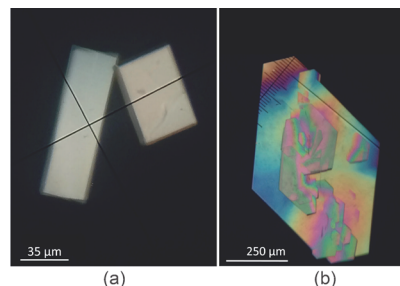


Рис.1. Кристаллы толзамида: а) Форма I; б) Форма II [1].

образованием кристаллов формы I [2]. При охлаждении обеих форм до 100 К полиморфных переходов зафиксировано не было. Квантово-химические расчеты оптимизированных структур и энергий для кристаллических форм толазамида, а также оценка минимального энергетического барьера для изменения конформации молекулы толазамида методом DFT позволили обосновать наблюдаемые экспериментальные результаты. Детальный анализ изменений внутримолекулярной структуры и межмолекулярных взаимодействий форм толазамида при гидростатическом сжатии и охлаждении дал возможность выявить общие закономерности во влиянии давления и температуры на изменения структуры исследуемого молекулярного кристалла.

1. E.V. Boldyreva, *et al. Chemistry - A European Journal*, 2015, **21**, 15395-15404.
2. A.Yu. Fedorov, D.A. Rychkov, E.A. Losev, B.A. Zakharov, J. Stare, E.V. Boldyreva. *CrystEngComm*, 2017, **19**, 2243-2252.

### **ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИ-3,3-БИС(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА И ЕГО СМЕСИ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПЛАСТИФИКАТОРОМ**

Лебедева Т.Н., Ильясова А.Н., Баско А.В., Юров М.Ю., Почивалов К.В.  
*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*  
[ltm@isc-ras.ru](mailto:ltm@isc-ras.ru)

Поли-3,3-бис(азидометил)оксетан (ПБАМО) является частично кристаллическим термопластом и широко используется в качестве компонента связующего энергонасыщенных систем. Цель работы: изучение длительности структурообразования ПБАМО и его смеси с 2,4-динитро-2,4-дiazопентаном (ДНАП), являющимся активным кристаллическим пластификатором. Методами РСА и гидростатического взвешивания были изучены зависимости степени кристалличности ( $\alpha$ ) и плотности ( $\rho$ ) ПБАМО от времени выдержки при комнатной температуре, образцы которого были предварительно расплавлены до 100°C и охлаждены со скоростью 2°C/мин. С помощью термограмм, полученных ДСК методом были построены кинетические зависимости теплоты плавления ( $\Delta H_m$ ) при комнатной температуре как для образцов ПБАМО, так и для его 10% смеси с ДНАП. Установлено, что длительность структурообразования в ПБАМО составляет ~ 60 суток. Это означает, что в течение всего этого времени будут нестабильными их массово-энергетические и физико-механические свойства. Анализ полученных данных позволяет предположить, что лимитирующей этот процесс в целом является не кристаллизация полимера, а процесс перестройки структуры в аморфных областях в результате релаксации внутренних напряжений в них. Предложен способ сокращения длительности структурообразования, заключающийся в выдержке образцов при температуре, обеспечивающей максимальную скорость кристаллизации, равной 50°C. Этот способ позволяет сократить длительность процесса в 2 раза.

### **ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ СОКРИСТАЛЛОВ ФЛУРБИПРОФЕНА**

Бойцов Д.Е.<sup>1,2</sup>, Манин А.Н.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*  
<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*  
[denboycov11@gmail.com](mailto:denboycov11@gmail.com)

В настоящее время большое количество лекарственных средств, находящихся на рынке, имеют низкую растворимость в воде и биодоступность, что затрудняет их использование в медицине [1]. Основными методами, с помощью которых можно улучшить ранее упомянутые физико-химические свойства, на данный момент являются использование полиморфных систем, соединений включения, солей, сокристаллов и др. Сокристаллы – это супрамолекулярные системы, где одним из компонентов является плохо растворимый активный фармацевтический ингредиент – лекарственное соединение, а вторым - молекула хорошо растворимого соединения, который называют коформером [2].

Одним из методов исследования термических свойств сокристаллов является построение фазовой диаграммы плавления в широком диапазоне стехиометрий. Так как на экспериментальное построение фазовой диаграммы требуется затратить большое количество времени и веществ, целесообразно использовать теоретические подходы, из которых можно выделить построение линий ликвидуса с помощью уравнения Шрёдера – Ле Шателье, поиск стехиометрии эвтектической смеси по уравнению Кордесса и др. Флурбипрофен используется в медицине в качестве нестероидного

противовоспалительного средства, так как оказывает анальгезирующее и жаропонижающее действие, но имеет низкую растворимость в воде, что значительно затрудняет его использование.

Целью данной работы был поиск новых сокристаллов с флурбипрофеном и исследование их процессов плавления. Для построения фазовых диаграмм проводился перемол физических смесей компонентов, взятых в различных стехиометрических соотношениях. Полученные системы анализировались методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В результате работы были получены новые сокристаллы флурбипрофена с салициламидом, изоникотинамидом и пиколинамидом. Были построены диаграммы плавления для этих трёх систем, в каждой из которых было доказано образование сокристалла, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

1. A.M. Thayer. *Chem. Eng. News*, 2010, **88**, 13–18.

2. E. Grothe, H. Meekes, E. Vlieg, J.H. ter Horst, R. de Gelder. *Cryst. Growth Des*, 2016, **16** (6), 3237–3243.

### **К ВОПРОСУ ОБ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКЕ ДИМЕБОНА ВНУТРЬ КЛЕТКИ**

Герасимов Н.Ю., Неврова О.В., Каспаров В.В., Коварский А.Л., Голошапов А.Н., Бурлакова Е.Б.

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334, Москва, ул. Косыгина, 4*

*E-mail: n.yu.gerasimov@gmail.com*

Как известно, биологическая мембрана представляет собой жидкий кристалл, важной характеристикой которой является способность к генерализованным структурным перестройкам: термоиндуцированным и при внешних воздействиях. В результате таких переходов меняются многие структурные характеристики липидного бислоя. Одной из важных структурных характеристик мембраны является микровязкость, поэтому в данной работе было исследовано влияние димебона на микровязкость липидного бислоя синапсом и микросом, и термоиндуцированные фазовые переходы их структур. Микровязкость липидного бислоя мембран определяли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спиновых зондов. В качестве зондов использовали 2,2,6,6-тетраметил-4-каприлоилоксилпиперидин-1-оксил (Зонд I) и 5,6-бензо-2,2,6,6-тетраме-тил-1,2,3,4-тетрагидро-γ-карболин-3-оксил (Зонд II). Показано, что зонд I преимущественно локализуется в поверхностном слое липидных компонент мембраны, а зонд II – в приобластных областях. Из полученных спектров ЭПР рассчитывали время корреляции вращательной подвижности ( $\tau_c$ ), характеризующее микровязкость компонентов мембраны, по формуле

$$\tau_c = 6,65 \cdot 10^{-10} \times \Delta H_{\text{+}} \times ((I_{\text{+}}/L)^{0,5} - 1).$$

Были получены зависимости времен корреляции вращательной диффузии зондов от температуры в исследуемых мембранах при хроническом введении димебона *in vivo*. Для контрольных групп животных наблюдались типичные структурные переходы при температурах 16 - 20°C (289-293 K) и 32-38°C (305-311 K) как в мембранах синапсом, так и микросом. Хроническое введение димебона в течение 15-ти суток приводило к появлению дополнительного структурного перехода при температурах 24-28°C в синапсомальных мембранах. Этот факт указывает на изменение кристаллической структуры мембран синапсом при воздействии нейропротектора по отношению к контролю. В мембранах микросом подобного перехода не наблюдается. Также, практически не изменяется микровязкость мембран микросом относительно контрольных значений. Следовательно, димебон в достаточной концентрации достигает синапсом мозга, тогда как доставка исследуемого нейропротектора к микросомам затруднена. Это может являться причиной недостаточной эффективности димебона при терапии болезни Альцгеймера. Таким образом, можно сделать вывод о необходимости разработки специального метода адресной доставки димебона внутрь клетки.

### **КОРУНДОВАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»**

Долгин А.С.<sup>1,2</sup>, Глебова И.Б.<sup>1</sup>, Богданов С.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
das94das94@inbox.ru*

Развитие науки и техники на современном этапе не мыслится без керамических материалов. Наиболее широко в отечественной и зарубежной практике используют корундовую керамику. Керамика на основе оксида алюминия имеет высокую температуру спекания (1700-1800°C). Такая температура спекания обуславливает ускоренный износ термического оборудования и повышенный расход электроэнергии, и, следовательно, высокую себестоимость. Кроме того, высокая температура спекания приводит к интенсивной рекристаллизации, образованию внутрикристаллической и межкристаллической пористости

и уменьшению прочности. Для снижения температуры спекания в корундовую керамику вводят спекающие добавки. Вводимые добавки должны не только способствовать снижению температуры спекания (до 1350-1550°C), но и улучшать ценные свойства основной фазы. В данной работе в качестве спекающих добавок были использованы марганец, титан, цирконий и их комбинации. Для равномерного распределения добавки и улучшения механических свойств изделия использовали метод получения нанооболочек на поверхности зерен корунда, с помощью газового транспорта. В качестве агентов для транспорта использовали йод и хлористый аммоний. Лучшие механические свойства показали образцы, спечённые из порошков ядро-оболочка с комбинированным покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{MnAl}_2\text{O}_4//\text{TiO}_2$  и из смесей порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{MnAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{TiO}_2$ . В окислительной атмосфере взаимодействие оболочки с подложкой приводит к образованию ромбоэдрического титаната марганца –  $\text{MnTiO}_3$ . Однако в инертной среде остаётся и фаза  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ . При спекании происходит дробление блоков (ОКР) зёрен корунда, их размер уменьшается в 5-10 раз. Микронапряжения кристаллической решётки меняют знак. Материал приобретает твёрдость до 21,7 ГПа. В результате такая комбинация слоёв оболочки на корундовых частицах позволила достигнуть высоких значений критерия Стиглица – до  $2 \text{ ГПа}^2\text{м}^3/\text{кг}$ . Существенные преимущества данной шихты по сравнению с чистым корундом начинают проявляться по мере снижения температуры спекания. Образование плотного керамического тела (88-89 % относительной плотности) происходит уже при температуре 1250°C даже без изотермической выдержки. При таких условиях спекания твёрдость материала составляет 12,5-12,8 ГПа, критерий Стиглица –  $1,2 \text{ ГПа}^2\text{м}^3/\text{кг}$ .  
*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01382).*

### NEW COCRYSTALS OF 5-FLUOROURACIL: MEMBRANE PERMEABILITY AND STRUCTURE-PERMEABILITY RELATIONSHIP

Xia-Lin Dai,<sup>1</sup> Yong-Liang Huang,<sup>2</sup> Jia-Mei Chen,<sup>\*1</sup> and Tong-Bu Lu<sup>†3</sup>

<sup>1</sup>*School of Pharmaceutical Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China*

<sup>2</sup>*College of Chemistry and Materials Science, Jinan University, Guangzhou, 510632, China*

<sup>3</sup>*Institute for New Energy Materials and Low Carbon Technologies, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China*

*871098922@qq.com (Xia-Lin Dai), huangjun813@163.com (Yong-Liang Huang), chenjm37@mail.sysu.edu.cn (Jia-Mei Chen), lutongbu@tjut.edu.cn (Tong-Bu Lu)*

The application of cocrystals in improving drug diffusion/permeability has attracted an increasing interest. In the previous study, the membrane permeability of 5-fluorouracil (5FU), a BCS Class III drug, was successfully improved via cocrystallization. An assumption was proposed that a less compact cocrystal structure is more conducive to increase the membrane permeability. Herein, three new cocrystals of 5FU with salicylic acid (5FU/SA), 3-hydroxy-2-naphthoic acid (5FU/3HNA) and 6-hydroxyl-2-naphthoic acid (5FU/6HNA) were synthesized by a liquid-assisted grinding process or a slurry method to confirm this hypothesis. The structures of these new forms were resolved by single crystal diffraction. 5FU/SA and 5FU/3HNA have similar molecular arrangement at stoichiometric 2:1, while 5FU/6HNA and a cocrystal of 5FU with 4-hydroxybenzoic acid (5FU/4HBA) is isostructural with a combination ratio of 1:1. The in vitro membrane permeation experiment showed that the cocrystals exhibited varying degrees of improved membrane permeability ordered by 5FU/6HNA > 5FU/4HBA > 5FU/3HNA ≈ 5FU/SA, which is approximately negatively correlated to the density of cocrystals that ordered by 5FU/SA ≈ 5FU/3HNA > 5FU/6HNA ≈ 5FU/4HBA (1.685, 1.647, 1.575 and 1.559 g/cm<sup>3</sup>). This study confirmed that cocrystals with smaller density and lower packing efficiency can be more helpful to improve the drug permeability.

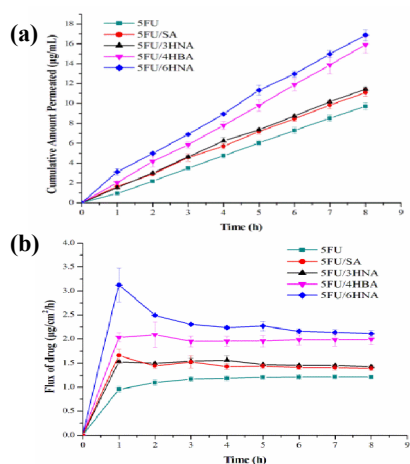


Figure 1. The cumulative permeated amount (a) and flux (b) of 5FU and cocrystals.

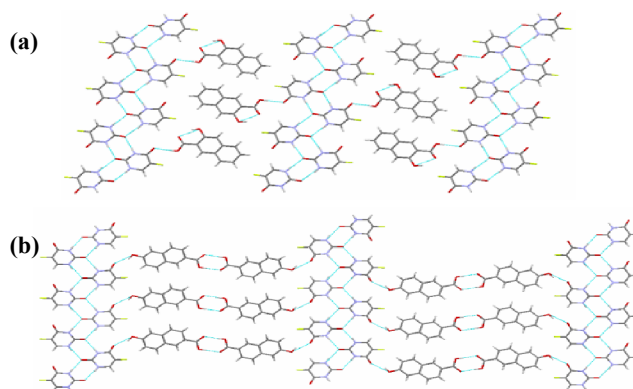


Figure 2. The 2D sheet structure of 5FU/3HNA (a) and 5FU/6HNA (b).

## **СИНТЕЗ ОКСИДОВ МЕДИ МЕТОДОМ КАРБОНИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МАТРИЦЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ СОЛЯМИ МЕДИ**

Прусов А.Н.<sup>1</sup>, Прусова С.М.<sup>1</sup>, Захаров А.Г.<sup>1</sup>, Афиневский А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, 153045 Иваново, Академическая, 1*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"*

[anp@isc-ras.ru](mailto:anp@isc-ras.ru)

Разработка методов управления архитектурой ансамблей микро- и наночастиц металлов и их оксидов путем влияния на процессы их самосборки в процессе пропитки целлюлозной матрицы солями металлов и ее термической обработки в инертной среде – актуальная задача современной фундаментальной (теория упорядочения в диссипативной системе) и прикладной науки (получение микроструктур и материалов с новыми свойствами). При этом наноструктурированные материалы находят широкое применение как катализаторы, носители катализаторов, как компоненты композиционных структур.

Разнообразие наноматериалов обусловлено широким спектром их применения в электрохимических устройствах, катализе. В последние годы  $\text{Cu}_2\text{O}$  интенсивно исследуется как катализатор преобразования солнечной энергии в электрическую, используется в микроэлектронике, в топливных элементах. Оксид меди II является хорошо известным фотокаталитическим материалом, используется в высокотемпературных сверхпроводниках, аккумуляторных электродах.

В данной работе синтезированы оксиды меди на углеродной матрице, полученной с использованием высокотемпературной обработки в инертной среде прекурсора – целлюлозы однолетних культур. Размер и морфологию наноструктур исследовали в условиях изменения температуры, продолжительности процесса разложения и состава пропитывающей среды, содержащей соли меди.

Структура углеродных нанокмозитов исследована методами рентгеноструктурного, ИК спектроскопического, термогравиметрического, низкотемпературной адсорбции азота, и электронной микроскопии. Результаты показали, что морфология углеродной матрицы не зависит от температуры, но в значительной мере оказывает влияние на форму, размер оксидов меди, их состав, на удельную поверхность нанокмозитов. Выявлено влияние состава пропитки целлюлозной матрицы на удельную поверхность углеродного нанокмозита, форму и размеры наночастиц оксидов меди. Наличие оксидов меди подтверждено рентгенографическим и ИК спектроскопическим методами.

В результате термической обработки при  $800^\circ\text{C}$  волокнистой целлюлозы, пропитанной солью меди в среде 18% раствора гидроксида натрия, получено сплошное покрытие углеродных волокон крупными агрегированными частицами  $\text{CuO}$  со средним размером около 700 нм. В процессе термообработки МКЦ при  $800^\circ\text{C}$ , предварительно пропитанной солью меди в среде вода-пропанол-2, получена углеродная матрица, содержащая в основном наночастицы  $\text{Cu}_2\text{O}$  размером 80-150 нм.

*Исследование поддержано Российским научным фондом в рамках гранта РНФ № 17-13-01240*

## **МЕЗОМОРФНЫЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ 4-АЛКИЛОКСИ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛОВ ДОПИРОВАННОЙ (2R,3R)-(-)2,3-БУТАНДИОЛОМ**

Александрийский В.В., Новиков И.В., Бурмистров В.А., Монахов Л.О., Койфман О.И.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия*

[nmr@isuct.ru](mailto:nmr@isuct.ru)

Одним из путей модификации мезоморфных и физических свойств жидко-кристаллических материалов (ЖКМ) является целенаправленное легирование их специальными добавками как жидкокристаллического, так и немезоморфного характера. При этом свойства ЖК-материалов в значительной степени зависят от характера межмолекулярных взаимодействий компонентов, среди которых особенно необходимо отметить специфические взаимодействия (диполь-дипольные, образование водородных связей и др.) Особый интерес представляют ЖК-смеси с оптически активными хиральными добавками позволяющие закручивать нематическую фазу и изменять электрооптические свойства жидкокристаллической матрицы. В данной работе представлены результаты исследования влияния оптически активного (2R,3R)-(-)2,3-бутандиола ((R-)BD) и рацемической смеси 2,3-бутандиола ((±)BD) на мезоморфные, диэлектрические и оптические свойства жидкокристаллической смеси на основе 4-п алкилокси-4'-цианобифенилов (CB-6).

Методом поляризационной микроскопии измерены температуры просветления смесей. Показано дестабилизирующее воздействие допантов на термостабильность мезофазы. Допирование СВ-6 оптически активным (2R,3R)-(-)-2,3-бутандиолом приводит к закручиванию мезофазы и возникновению хиральной нематике с полигональной текстурой типа «отпечатков пальцев». Измерен шаг спирали индуцированной хиральной мезофазы. Получены температурные и концентрационные зависимости индексов рефракции и двулучепреломления растворов (R-)БД и (±)БД в СВ-6. Совпадение оптических свойств рацемических и оптически активных форм ЖК подтверждают сделанные ранее выводы [1], что ориентационный порядок в нематике и хиральной нематике локально совпадают. Методом диэлькометрии измерены температурные и концентрационные зависимости компонент диэлектрической проницаемости смесей. Установлено, что введение оптически активного допанта в СВ-6 существенно понижает диэлектрическую анизотропию  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  жидкокристаллической матрицы.

1. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Islyaikin M.K., Koifman O.I. *Journal of Molecular Liquids*. 2017. 244, 398–404.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации. (№ 4.1929.2017/4.6 и № 4.7305.2017/8.9)*

### **ПРОЯВЛЕНИЕ ИНДУЦИРОВАННОЙ ХИРАЛЬНОЙ НЕМАТИКИ В СМЕСЯХ 4-n-АЛКИЛОКСИ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛОВ ДОПИРОВАННЫХ СИММЕТРИЧНЫМ КАМФОРЗАМЕЩЁННЫМ ГЕМИПОРФИРАЗИНОМ**

Новиков И.В., Бурмистров В.А., Александрыйский В.В., Исляйкин М.К., Кузнецова А.С., Койфман О.И.  
*Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия*  
[novikov\\_iv@bk.ru](mailto:novikov_iv@bk.ru)

В последнее время для создания новых жидкокристаллических материалов всё большее значение приобретает конструирование супрамолекулярных жидкокристаллических систем. Особый интерес представляют ЖК-смеси с оптически активными хиральными добавками, позволяющие закручивать нематическую фазу и изменять электрооптические свойства жидкокристаллической матрицы.

В представленной работе изучено влияние оптически активного симметричного камфоразамещённого гемипорфиразина (Mc) (рис.1) на мезоморфные диэлектрические и оптические свойства жидкокристаллической смеси на основе 4-n-алкилокси-4'-цианобифенилов (СВ6) (n=3,4,5,6,7,8). При допировании нематической смеси макрогетероциклом, методом поляризационной микроскопии, обнаружено образование текстуры «отпечатков пальцев», что позволяет сделать вывод об образовании в системе индуцированной хиральной нематической фазы (рис.2). Измерены температуры просветления смесей и шаг спирали, рассчитано значение энергии закручивания  $\beta$ . Выявлено незначительное дестабилизирующее воздействие хирального допанта на мезофазу жидкокристаллического растворителя. Методом диэлькометрии определены температурные и концентрационные зависимости компонент диэлектрической проницаемости и её анизотропии  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ . Обнаружено аномальное поведение температурной зависимости диэлектрической анизотропии смесей, сопровождающееся скачкообразным изменением  $\Delta\epsilon$  в мезофазе с содержанием допанта 0,92 и 1.18 вес.%, что также свидетельствует об образовании в исследуемой системе хиральной нематической фазы.

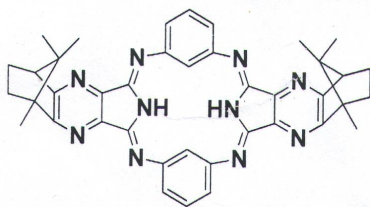


Рис.1

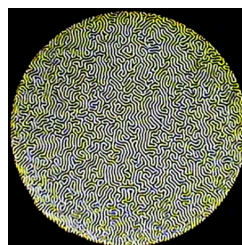


Рис. 2. Индуцированная хиральная нематическая фаза с содержанием Mc = 1,18 вес.%

Анализ данных по двулучепреломлению исследуемых систем показывает, что добавление макрогетероцикла в СВ-6 приводит к увеличению индексов рефракции как в мезофазе, так и в изотропножидком состоянии.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации. (№ 4.1929.2017/4.6 и № 4.7305.2017/8.9) и при поддержке гранта РФФИ 18-03-00498.*

**ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ ИСЧЕРПЫВАЮЩЕГО  
УДАЛЕНИЯ СО В ПРИСУТСТВИИ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ**

Мухамедиев М.Г., Рахимов Т.Х.  
*Национальный университет Узбекистана, Ташкент*

Для систем удаления СО в воздушной смеси при комнатных условиях, практически безальтернативным является применение нанокатализаторов на основе соединений платиновых металлов.

В этой связи проведено сравнительное изучение нанокатализаторов, нанесенных на неорганические кристаллические и полимерные волокнистые носители.

Результаты испытаний нанокатализаторов, нанесенных на различные носители, представлены в таблице. Исчерпывающее удаление СО в присутствии нанокатализаторов на углеродных активированных волокнах с высокоразвитой поверхностью является, очевидно, проявлением эффекта локального концентрирования при адсорбции реагентов.

*Таблица .*

*Остаточное содержание СО в присутствии нанокатализаторов на различных носителях. Активность (А) – максимально проявляемая активность, измеренная в проточном режиме. Нанокатализаторы на углеродных волокнах с различной активностью отличались средними размерами активного компонента [5].*

<i>Носитель нанокатализатора</i>	<i>СОЕ, мг/г</i>	<i><math>A * 10^5</math> моль/л*с*г</i>	<i>Остаточное содержание СО, мг/м<sup>3</sup></i>
Окись хрома		21,2	0.2
Окись алюминия		2.4	18.6
Алюмосиликат		6,2	4.6
Алюмохром		17.8	12.2
Полипропиленовые волокна	0.02	0.2	4.4
Углеродные волокна	4,25	0,2	18.0
Углеродные волокна	25	0,7	12.7
Углеродные волокна	120	1,4	22.2
Углеродные волокна	180	2,6	16.6
Углеродные волокна	275	2,8	0.200
Углеродные волокна	450	3,8	0.120
Углеродные волокна	480	4,2	0.120
Углеродные волокна	480	8.6	0.040
Углеродные волокна	480	12.1	<0.001
Углеродные волокна	480	19.9	<0.001
Углеродные волокна	480	27.2	<0.001

Таким образом, показано, что исчерпывающее удаление окиси углерода возможно при использовании палладийсодержащих нанокатализаторов, нанесенных на полимерные волокна с развитой активной поверхностью.



## **ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ КОРРОЗИИ ТИТАНОВЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ**

Косвинцев О.К., Лановецкий С.В.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия,  
lsv98@mail.ru*

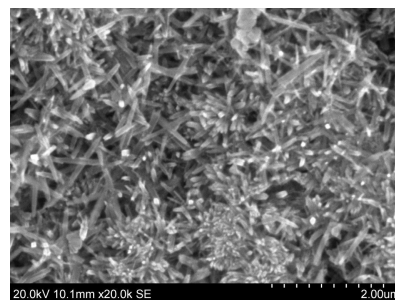
В промышленном масштабе гидроксид калия получают электролизом хлорида калия. Хлор, отводимый из анодного пространства электролизера при повышенной температуре, насыщен парами воды. С целью осушения анодного хлор-газа его направляют в титановый теплообменник, где происходит охлаждение  $Cl_2$  до температуры  $15 \div 25^\circ C$  с одновременной конденсацией присутствующих в газе молекул воды. Несмотря на низкую коррозионную активность титана, поверхность теплообменных аппаратов, используемых для охлаждения и осушки хлор-газа, подвергается достаточно интенсивной коррозии, приводящей к выходу из строя теплообменного оборудования и снижению производительности технологической установки по производству КОН.

Целью представленной работы явилось исследование процессов, протекающих на поверхности титановых теплообменников и установление причин оказывающих влияние на процесс взаимодействия молекул хлора, титана и воды.

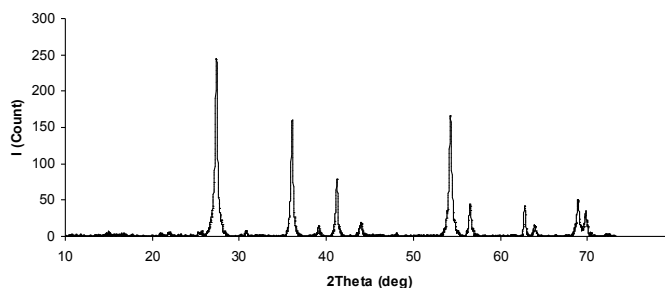
Исследование поверхности титановых пластин, подвергнутых агрессивному воздействию влажного хлор-газа, осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S-3400N японской фирмы «Hitachi» с приставкой для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа фирмы «Bruker». Анализ фазового состава кристаллических образцов, полученных в процессе коррозии титановых пластин, проводили с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 японской фирмы «Shimadzu». В ходе проведения исследований установлено, что в процессе взаимодействия влажного горячего

хлор-газа с охлаждаемой поверхностью титановых пластин происходит формирование игольчатых кристаллических частиц с характерной тетрагональной сингонией. При этом длина кристаллов колеблется в интервале 500-1500 нм, а диаметр частиц не превышает 100 нм (рис. 1).

Элементный рентгеноспектральный анализ показал, что основными элементами в исследуемом образце являются кислород (43,68 мас.%) и титан (54,38 мас.%). По результатам рентгенофазового анализа установлено, что анализируемая проба представлена диоксидом титана рutilьной модификации (рис. 2). На основе полученных данных предложен механизм образования кристаллов  $TiO_2$ , установлено влияние содержания молекул воды, температуры процесса, концентрации хлора в газовом потоке на скорость роста кристаллов диоксида титана на поверхности титановых теплообменников.



*Рис. 1. Микрофотография кристаллических частиц*



*Рис. 2. Рентгенограмма исследуемого образца*

## **ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА МАРГАНЦА С ЗАДАННОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ**

Лановецкий С.В., Пойлов В.З.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия,  
lsv98@mail.ru*

В технологии производства танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов нового поколения одной из ключевых стадий является процесс формирования пленочного покрытия на основе оксида марганца с заданной кристаллической структурой, развитой удельной поверхностью и требуемыми электрическими характеристиками.

Технология нанесения пленки  $MnO_2$  на высокопористый танталовый анод основана на его пропитке соевыми марганцевыми растворами с последующим терморазложением в температурном интервале  $240-290^\circ C$ . На качество кристаллической пленки  $MnO_2$  и, соответственно, электрические характеристики

конденсаторов значительное влияние может оказывать концентрация раствора  $Mn(NO_3)_2$ , скорость нагрева пропитанных электродов, добавки органических соединений и заправка высокодисперсных частиц  $MnO_2$ .

В докладе представлены результаты экспериментальных данных по исследованию процесса формирования пленочного покрытия на основе оксида марганца, полученного в результате терморазложения растворов  $Mn(NO_3)_2$ , нанесенных на пористые танталовые электроды.

Для приготовления исходных растворов использовались шестиводный и четырехводный кристаллогидраты нитрата марганца марки Ч. Пористый танталовый электрод пропитывался марганцевым раствором и помещался в муфельную печь. Процесс терморазложения раствора и формирования пленочного покрытия осуществлялся с различными скоростями в температурном интервале от  $23^\circ C$  до  $290^\circ C$  с последующей выдержкой в течение заданного временного интервала. Анализ кристаллической пленки диоксида марганца проводился при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения «S-3400N» японской фирмы «Hitachi».

В ходе исследования оценивалось влияние на структуру и морфологию кристаллической оксидной пленки таких параметров как скорость нагрева, концентрации исходного марганцевого раствора, вводимых в раствор добавок трёхатомного спирта –  $C_3H_5(OH)_3$  и затравочных кристаллов диоксида марганца.

Установлено, что с ростом концентрации исходного марганцевого раствора поверхность кристаллической пленки становится более неровной и пористой, однако повышение скорости нагрева и термического разложения позволяет существенно уменьшить пористость пленки на поверхности электрода. Показано, что 0,5% добавка  $C_3H_5(OH)_3$  позволяет в 2 – 5 раз снизить пористость оксидной пленки в зависимости от концентрации исходного раствора нитрата марганца. Доказано, что с ростом концентрации добавки трёхатомного спирта в марганцевом растворе в интервале от 0,5 до 1,5 % мас., процесс удаления молекул воды и разложения  $Mn(NO_3)_2$  протекает значительно интенсивнее, а процесс формирования кристаллической пленки  $MnO_2$  осуществляется в менее активном режиме, что, в свою очередь, способствует получению более ровного пленочного покрытия. Установлена оптимальная концентрация высокодисперсных затравочных кристаллов  $MnO_2$ , вводимых в марганцевый раствор, позволяющая регулировать структуру и качество пленочного покрытия на поверхности танталового электрода.

#### РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАЛИЙ БРОМИД

Масимов Э.А., Шахбазова Г.М., Прудько В.В.  
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан  
shahbazova.gunel@mail.ru

Как известно, практически все свойства вещества, в том числе растворов, связаны с их энергетическим состоянием и структурой. Поэтому, изучение взаимодействия между всеми компонентами раствора, приводящими к формированию определенной структуры, имеет большое значение. Одним из важных процессы происходящих в растворе при введении вещества в растворитель являются процессы сольватации (гидратации, если растворителем является вода). Гидратация является процессом присоединения молекул воды к введенным в неё ионам, атомам, молекулам. Процесс гидратации в общем случае характеризует практически все структурные и энергетические изменения, происходящие в растворе. Степень гидратации характеризуется числом гидратации (h) и толщиной гидратной оболочки частиц растворенного вещества. Существуют множества методов определения число гидратации основанных на различных свойствах раствора. Полученные значения чисел гидратации, определёнными различными методами, как правило, не совпадают.

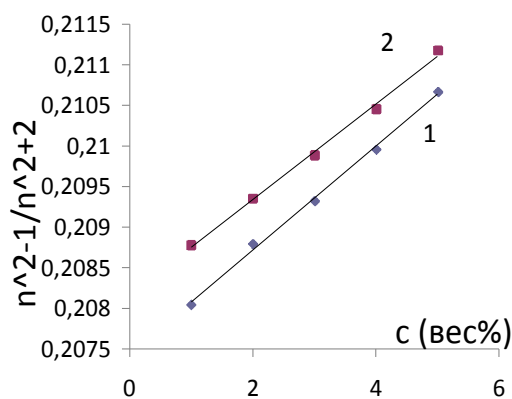


Рис.1. Зависимость  $n^2 - 1/n^2 + 2 \rightarrow c$  водного раствора KBr(1) и KBr+полимер(2)

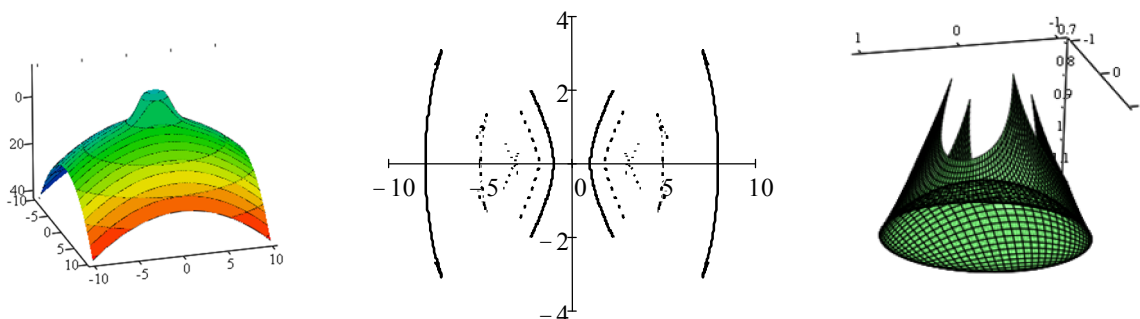
На рис.1 представлена зависимость  $n^2-1/n^2+2$  от концентрации соли для водного раствора KBr в отсутствие и присутствие полимера. Как следует из рисунков, обе эти зависимости носят прямолинейный характер. По углу наклона этой зависимости была вычислена сумма чисел гидратации ионов  $K^+$  и  $Br^-$   $h_{K^+}+h_{Br^-}=24,2$ . Далее изучено влияния полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000) для двух концентраций на сумму чисел гидратации для ионов  $K^+$  и  $Br^-$ . Введение полимера в раствор уменьшает число гидратации ионов, что, по-видимому, связано конкурирующей с ионами роли атомов кислорода имеющиеся в ПЭГ и ПВП во взаимодействии с молекулами воды.

### **МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕДВЕСТНИКИ ВЕТВЛЕНИЯ ДЕНДРИТА В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ РАСПЛАВЕ**

Шабловский О.Н., Кроль Д.Г.

*Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого,  
Гомель, Республика Беларусь  
[shablovsky-on@yandex.ru](mailto:shablovsky-on@yandex.ru)*

Предметом данного исследования являются морфологические свойства фронта кристаллизации и возникновение боковых ветвей дендрита. Рассмотрен класс поверхностей роста, скорость перемещения которых есть физически содержательная функция локального угла наклона поверхности к оси дендрита. Сформулируем некоторые результаты. Построен (см. рисунок часть а) нестационарный трехмерный фронт кристаллизации, у которого на стадиях ускоренного / замедленного движений происходит вытягивание / выгибание носика дендрита. Эта корреляция качественно согласуется с результатами экспериментальных наблюдений роста льда в переохлажденной воде [1]. На подвижной поверхности роста, имеющей стационарную форму, обнаружен переход (по мере удаления от вершины) от исходного вогнутого профиля к выпуклому эллипсоидному. Между вогнутым и выпуклым состояниями профиля располагается конечный интервал, на котором образуются боковые ветви. На рисунке часть б изображены поперечные сечения дендрита. Изучен автомодельный режим эволюции поверхности роста, для которого в исходном состоянии вершина расщеплена на четыре самостоятельные ветви (см. рисунок часть в), а затем за конечное время эта поверхность вырождается в точку – острие вершины дендрита. Данная работа является продолжением исследований [2, 3].



1. А.А. Шибков, А.А. Леонов, А.А. Казаков, С.С. Столбеников. *Материаловедение*, 2005, №7, 2-9.
2. О.Н. Шабловский. *Прикладная физика*, 2012, №4, 40-46.
3. О.Н. Шабловский. *Успехи прикладной физики*, 2014, 2, №1, 12-17.

### **ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ $EuLnCuS_3$ ( $Ln = Dy, Ho, Yb$ )**

Русейкина А.В., Кислицын А.А., Григорьев М.В., Пинигина А.Е., Тургуналиева Д.М.  
*Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия  
[adeschina@mail.ru](mailto:adeschina@mail.ru)*

Сульфиды типа  $ALnBS_3$  могут быть использованы в качестве оптоэлектронных, термоэлектрических, полупроводниковых, магнитных материалов. Дилатометрический анализ соединений  $EuLnCuS_3$  ( $Ln = Ho, Yb, Dy$ ) проводился на электронном дилатометре DIL 402 PC с погрешностью 5%, в инертной атмосфере, скорость нагрева 5 К/мин. Зависимости относительного удлинения образцов от температуры аппроксимированы кусочно-линейными функциями (рис.). Качество аппроксимации оценивалось критерием Фишера ( $F \gg 1$ ). На каждом из участков зависимость подчиняется линейному закону и

позволяет определить коэффициент расширения/сжатия (табл.). Резкие изменения коэффициентов теплового расширения возможно вызваны фазовыми переходами.

*Таблица. Значения коэффициентов теплового расширения  $\alpha(T)$  соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Dy}$ )*

Соединение	$T_{\text{скачкообр.изменения}}$ $\alpha, \text{K}$	Диапазон температур, K	$\alpha(T), 1/\text{K}$	Критерий Фишера
$\text{EuDyCuS}_3$		300-1061	$(1.785 \pm 0.001) \cdot 10^{-5}$	2409
	$1061 \pm 5$	1061-1232	$(5.44 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$	
	$1232 \pm 5$	1232-1285	$(9.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	
	$1285 \pm 5$	1285-1323	$(1.29 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$	
	$1323 \pm 5$	1323-1352	$(8.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-5}$	
	$1352 \pm 5$	1352-1357	$(6.171 \pm 0.005) \cdot 10^{-4}$	
$\text{EuHoCuS}_3$		300-1079	$(1.427 \pm 0.004) \cdot 10^{-5}$	1367
	$1079 \pm 5$	1079-1128	$(9.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	
	$1128 \pm 5$	1128-1229	$(6.51 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$	
	$1229 \pm 5$	1229-1293	$(9.54 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$	
	$1293 \pm 5$	1293-1367	$(5.34 \pm 0.06) \cdot 10^{-5}$	
$\text{EuYbCuS}_3$		300-1198	$(1.76 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$	915
	$1198 \pm 5$	1215-1280	$(3.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	
	$1280 \pm 5$	1280-1368	$(9.98 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$	

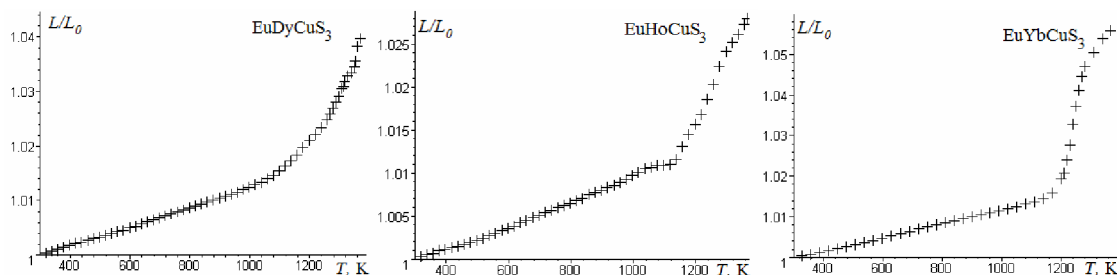


Рис. Температурные зависимости относительного удлинения соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Dy}$ )

## SURFACE IMPRINTED HYBRID SORBENTS FOR SELECTIVE ADSORPTION OF GLUCOSE

Polyakova I.V.<sup>1</sup>, Pisarev O.A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of macromolecular compounds of Russian academy of sciences, St. Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*Department of Medical Physics of Peter the Great St. Petersburg polytechnic university, St. Petersburg, Russia*

[pol\\_irina\\_val@list.ru](mailto:pol_irina_val@list.ru)

When a carbohydrate metabolism is disturbed, in particular in diabetes mellitus, at metabolic cardiovascular syndrome, and also after chemotherapy and other pathologies, a significant increase in blood glucose levels promotes the development of hyperglycemia, arterial hypotension and even hyperglycemic coma. In intensive care, extracorporeal efferent treatment methods are most promising, which allow for effective targeted correction of the body's homeostasis by binding and removing exogenous and endogenous toxic substances from the body. Granular organo-inorganic amphiphilic sorbents with specific affinity for glucose were synthesized with the aim of developing selective hemosorbents for efferent therapy of hyperglycemia. The sorbents were prepared in oil/water/oil complex emulsions by copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate on the surface of selenium nanoparticles stabilized with polyvinylpyrrolidone. The phases were stabilized with excess selenium/polyvinylpyrrolidone nanocomplexes. In order to obtain stable Se / PVP nanocomplexes, two methods of reducing amorphous Se from selenious acid in acidic medium of ascorbic acid, as well as from sodium selenite in alkaline medium of  $\beta$ -mercaptoethanol, were investigated. The reduction reactions were carried out directly in the aqueous solution of PVP ( $M_n = 55\ 000$ ). The method of dynamic light scattering showed that in both cases stable nanocomplexes are formed in the form of globules with values of the hydrodynamic radius  $R_h \sim 49$  and  $34$  nm in acidic and alkaline media, respectively.

Optimum synthesis conditions ensuring formation of hybrid sorbents with the physicochemical properties required for performing efficient preparative hemosorption and plasma adsorption processes were found. The

specific affinity for glucose was reached by modification of these sorbents via imprinting with template glucose molecules in the surface polymer layer and via introduction of boric acid as an affine ligand, which forms reversible covalent bonds with cis-1,2 or cis-1,3 diols into the hybrid matrices.

Scanning electron microscopy and study of physico-chemical properties of sorbents, revealed differences in the sorbents structures, this led to various mechanisms of binding glucose. Adsorption isotherms indicated that introduction of borate groups and template molecule into hybrid matrices promoted the formation of imprint sites with highly affinity for the individual glucose molecule. Sorption of glucose onto the hybrid molecularly imprinted polymer was described by an isotherm with saturation, suggesting sorption on uniform sorption sites with contribution of the specific binding of glucose with the sorbent. Introduction of boric acid into the matrix of the molecularly imprinted polymer led to the stairshaped isotherm and suggested the contribution of two kinds of intermolecular interactions into the sorption (binding with imprint sites and with affinity ligands).

*The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-03-00835).*

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ $\text{EuErCuS}_3$

Русейкина А.В., Григорьев М.В., Пинигина А.Е., Тургуналиева Д.М.

*Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия*

*adeschina@mail.ru*

Определена кристаллическая структура впервые синтезированного соединения  $\text{EuErCuS}_3$ . Дифрактограмма соединения, отожженного при 1170 К проиндицирована на основе ромбической сингонии, пр.гр.  $Pnma$ , структурный тип  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ :  $a = 10.1005(1)$ ,  $b = 3.9126(0)$ ,  $c = 12.8480(1)$  Å,  $V = 507.74(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 6.264$  г/см<sup>3</sup>. Определены структурные параметры (табл. 1-3). Кристаллическая структура соединения имеет слоисто-блочное строение. Ионы  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$  занимают независимые кристаллографические позиции. Искаженные октаэдры  $\text{ErS}_6$  и тетраэдры  $\text{CuS}_4$  формируют параллельные слои-блоки  $[\text{ErCuS}_3]$  в плоскости  $b$ - $a$ . В межблочном пространстве располагаются одношапочные тригональные призмы (ОТП)  $\text{EuS}_7$ . ОТП соединены друг с другом попарно ребрами вдоль оси  $a$  и гранями вдоль оси  $b$ , образуя двумерные сетки перпендикулярные оси  $c$ .

*Таблица 1. Координаты атомов в структуре  $\text{EuErCuS}_3$*

АТОМ	x	y	z
Eu	0.76479(16)	0.25	0.00169(9)
Er	0.01020(11)	0.25	0.74489(9)
Cu	0.24037(24)	0.25	0.22147(14)
S1	0.05556(47)	0.25	0.11536(34)
S2	0.42054(49)	0.25	0.10848(35)
S3	0.25808(44)	0.25	0.82710(28)

*Таблица 2. Анизотропные тепловые параметры ( $\text{Å}^2$ ) в структуре  $\text{EuErCuS}_3$*

АТОМ	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Eu	0.0249(16)	0.0109(14)	0.0105(14)	0.0000	0.0002(9)	0.0000
Er	0.0106(13)	0.0065(13)	0.0083(12)	0.0000	-0.0015(6)	0.0000
Cu	0.0100(18)	0.0116(19)	0.0138(18)	0.0000	0.0026(16)	0.0000
S1	0.0103(29)	0.0128(47)	0.0059(33)	0.0000	-0.0008(23)	0.0000
S2	0.0111(35)	0.0047(49)	0.0092(32)	0.0000	0.0011(23)	0.0000
S3	0.0027(25)	0.0066(28)	0.0124(21)	0.0000	-0.0022(29)	0.0000

*Таблица 3. Межатомные расстояния ( $d$ ) в структуре  $\text{EuErCuS}_3$*

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
Eu—S1 <sup>i</sup>	3.2800(49)	Er—S1 <sup>iv</sup>	2×2.7372(32)	Cu—S1	2.312(5)
Eu—S1 <sup>ii</sup>	2×3.0629(37)	Er—S2 <sup>v</sup>	2×2.7181(33)	Cu—S2	2.328(5)
Eu—S2 <sup>iii</sup>	2×3.0552(39)	Er—S3	2.7174(45)	Cu—S3 <sup>vii</sup>	2×2.3810(23)
Eu—S3 <sup>iiii</sup>	2×2.9529(29)	Er—S3 <sup>vi</sup>	2.7093(45)		

Симметричные позиции: (i) 1+x, y, z; (ii) 1-x, -0.5+y, -z; (iii) 1-x, -0.5+y, 1-z; (iv) -x, -0.5+y, 1-z; (v) 0.5-x, -y, 0.5+z; (vi) -0.5+x, 0.5-y, 1.5-z; (vii) 0.5-x, -y, -0.5+z; (viii) 1-x, 0.5+y, -z; (ix) 1-x, 0.5+y, 1-z; (x) -x, 0.5+y, 1-z; (xi) 0.5-x, 1-y, 0.5+z; (xii) 0.5-x, 1-y, -0.5+z

## **MOLECULAR IMPRINTING FOR SYNTHESIS OF HEMOSORBENTS WITH AFFINITY TOWARD TO CHOLESTEROL**

Osipenko A.A.<sup>1</sup>, Polyakova I.V.<sup>1</sup>, Pisarev O.A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of macromolecular compounds of Russian academy of sciences, St. Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*Department of Medical Physics of Peter the Great St. Petersburg polytechnic university,*

*St. Petersburg, Russia*

[osipeno4kalexa@mail.ru](mailto:osipeno4kalexa@mail.ru)

Effective decrease in the blood of cholesterol level and its ester compounds (especially low-density lipoproteins) in patients with familial hypercholesterolemia is achieved by efferent therapy, which is based on selective binding and elimination of target toxins from the body. In Russia, the most common method of LDL-apheresis on expensive immunoaffinity sorbents is used. An alternative to these sorbents may be sorbents imitating natural receptors, namely, molecularly imprinted polymers (MIP). Synthesis of MIP is carried out by introducing the target molecule into the polymerization medium as a template. As a result, specific sites are formed during the structuring of the polymer network around the target molecule. After removal of the template from the polymer network, imprint sites are retained in the MIP structure, complementary in shape, size, and points of functional interaction toward template and capable of further molecular "recognition" and multiple specific binding of the target molecule. To create sorbents for selective sorption of cholesterol from blood or blood plasma, methods for the synthesis of block polymer and granular organo-inorganic sorbents surface imprinted with cholesterol molecules have been developed.

Block MIPs were synthesized by the method of precipitant radical copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA) with the introduction of cholesterol templates in the amount of 2; 4 and 6 mol% to the weight of the comonomers. Granular hybrid organo-inorganic polymers with a surface imprinted layer were synthesized by microemulsion copolymerization of HEMA and EGDMA on the surface of red amorphous Se nanoparticles stabilized with polyvinylpyrrolidone (PVP), with the introduction of cholesterol templates in the amount of 2; 4 and 6 mol% to the weight of the comonomers. Se / PVP nanoparticles simultaneously acted as stabilizers for the complex oil / water / oil Pickering emulsion, in which the initiation of the sol-gel transition with the formation of sorbent granules was carried out in the oil phase of comonomers distributed in an aqueous medium. The size of the sorbent granules was determined by the size of water droplets distributed in butanol oil. The FTIR spectroscopy has shown that a key role in the molecular recognition of cholesterol in imprint sites is allocated to the "fixed" hydrogen bond between the hydroxyl group of cholesterol and the carbonyl group of HEAM during the synthesis.

*The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-03-00835).*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ПИПЕРИДИНА НА СТЕПЕНЬ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ПРИ СКОРОСТНОМ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ KDP И DKDP НА ЗАТРАВКЕ**

Мураева О.А., Панаева Т.Д.

*Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А. Н. Бекетова*

*Харьков, Украина, e-mail: [muraeva.olga@ukr.net](mailto:muraeva.olga@ukr.net)*

Целью данной работы являлось выяснение роли и влияния добавок пиперидина на устойчивость пересыщенных растворов водорастворимых монокристаллов KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) и DKDP ( $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ) при их скоростном выращивании на затравке. Проведенные исследования базировались на теории гидратации электролитов и неэлектролитов, которая была развита в работах [1-3].

При наличии затравки в растворе кристаллизация начинается с нее. За величину, наиболее точно характеризующую и факт, и величину пересыщения растворов, была выбрана величина  $\Delta\tau = T_m - T_3$ , (где  $T_m$  – температура массовой кристаллизации (появление опалесценции раствора);  $T_3$  – температура начала роста кристалла на затравке (помутнение затравки)). Чем более отрицательна величина  $\Delta\tau$ , тем более высокое пересыщение раствора может быть достигнуто, тем меньше вероятность спонтанной массовой кристаллизации. Погрешность определения  $T_m$  и  $T_3$  в данном исследовании не превышала  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Анализ полученных экспериментальных данных позволил обнаружить ряд воспроизводимых закономерностей, представляющих практический интерес:

1. При отсутствии добавок в растворах KDP кристаллизация на затравке и массовая кристаллизация происходят практически одновременно, тогда как в растворах DKDP массовая кристаллизация наступает на 12-19<sup>0</sup>C позже, чем на затравке.

2. Введение добавок пиперидина в растворы KDP приводит к существенному увеличению метастабильной зоны, при этом самое большое влияние наблюдалось при самой низкой концентрации добавки. Введение же пиперидина в раствор DKDP, наоборот, демонстрировало существенное уменьшение метастабильной зоны. Таким образом, введение добавок пиперидина представляет практический интерес только при выращивании кристаллов KDP.

3. Установлено, что малые добавки пиперидина (молярная доля  $N=10^{-4}$ ) к пересыщенным растворам KDP вызывает рост затравочных кристаллов более совершенной формы, чем добавки большей концентрации. В растворах DKDP наблюдается обратное явление.

Проведенные исследования показывают, что введение органических добавок создает возможность для управления пересыщением растворов неорганических солей в воде.

1. В.М. Кошкин, О.А. Мураева. *Теорет. и эксперим. химия*, 1985, т. 21, № 5, с. 627-631.

2. О.А. Мураева, В.Е., Чепа-Шутинская. *Функциональные материалы*. 1995. Т 2. № 4. с. 511-514.

3. О.А. Мураева. Тез. докл. XI Международная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» и VI Конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения) 10-14 октября 2011, с. 66-67.

### CONSTANTS-THE PARAMETERS OF THE EQUILIBRIUM SOLVATED NITRIC ACID AND WATER

Vitvitskiy A.I.

*Saint Petersburg, Russia*

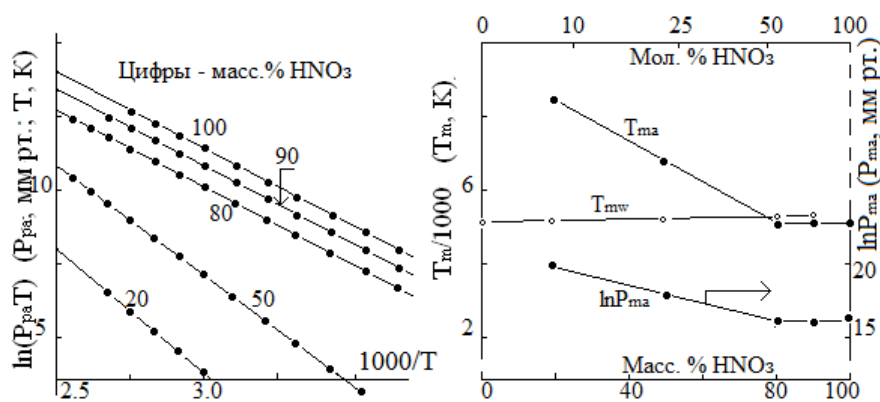
*avitvitskiy@mail.ru*

In closed system at a temperature  $T$  (K) equilibrium of aqueous solutions of nitric acid characterize the equilibrium (partial) pressure in the gas phase (to  $\text{HNO}_3$  -  $P_{\text{pa}}$ , Pa; to  $\text{H}_2\text{O}$  -  $P_{\text{pw}}$ , Pa). The purpose of the report is to show the influence of solvation on the coefficients - the parameters of the temperature-dependent equilibrium pressure of the condensed individual substances [1]

$$P_p = \frac{P_m T_m}{T} e^{(1 - T_m/T)},$$

where  $T_m$  and  $P_m$  - individual factors-parameters (to  $\text{HNO}_3$  -  $P_{\text{ma}}$  and  $T_{\text{ma}}$ ; to  $\text{H}_2\text{O}$  -  $P_{\text{mw}}$  and  $T_{\text{mw}}$ ).

On the left figure, the experimental data of the equilibrium state (according to [2]) solvated nitric acid in the coordinates  $\ln(P_p T) - 1/T$  form a logarithmic straight, the constants which determine graphically or analytically. The obtained correlation coefficients varying parameters of the  $P_{\text{ma}}$  and  $T_{\text{ma}}$  on the concentration of acid in the solution shown in the right figure, there is shown installed in a similar manner the coefficients-parameters  $T_{\text{mw}}$  (for clean water  $T_m = 5292.0$  K and  $P_m = 3.620 \cdot 10^9$  Pa [1]). According to the data obtained by reducing the content of  $\text{HNO}_3$  in aqueous solution is below 50 mol.% (below 77.78 wt.%) the magnitude of  $T_{\text{ma}}$  and  $\ln P_{\text{ma}}$  proportional increase, while constant-parameter  $T_{\text{mw}}$  is almost constant with water content in solution 100 - 28 mol.%  $\text{H}_2\text{O}$  (100 - 10 wt.%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Note, the value of  $T_m$  determines the heat of transition the condensed substance in a gaseous state ( $Q_T$ ) at a temperature  $T$  by the equation  $Q_T = R(T_m - T)$  [1].



[1] A. I. Vitvitskiy. *Chemicals. Conditions of equilibrium states and conversions*. Saarbrucken: LAP, 2017, 55 p. (in Russian) ISBN: 978-3-330-08416-2.

[2] *The New Handbook of chemist and technologist: Chemical equilibrium. Properties of solutions* / Ed. by Simakov S. A. - SPb.: NPO "Professional", 2007, 998 p.

## REVERSIBLE CRYSTALLIZATION FROM THE GAS PHASE ALPHA AND BETA MODIFICATIONS OF PHOSPHORIC ANHYDRIDE

Vitvitskiy A.I.  
Saint Petersburg, Russia  
[avitvitskiy@mail.ru](mailto:avitvitskiy@mail.ru)

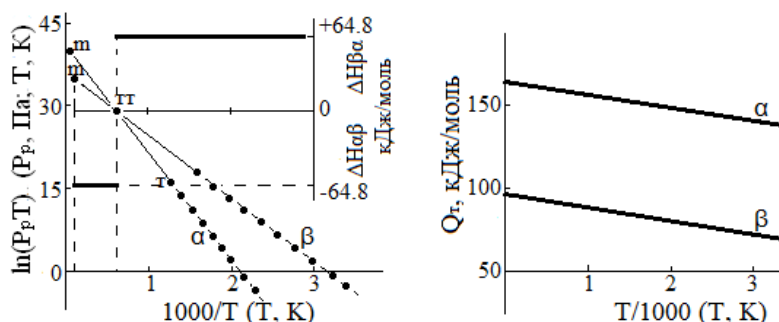
The equilibrium pressure ("vapor pressure") -  $P_p$  (Pa) for  $\alpha$ - $P_4O_{10}$  and  $\beta$ - $P_4O_{10}$  in the systems crystal-gas (c-g) [1] are graphically presented in coordinates  $\ln(P_p T) - 1/T$ , straight forms ( $\alpha$  and  $\beta$  - see figure) intersecting at the triple point  $t_t$  ( $T_{tt} = 1697.6$  K and  $P_{tt} = 4.254 \cdot 10^9$  Pa). Logarithmic direct  $\alpha$  and  $\beta$  corresponds [2] the same equation

$$P_p = \frac{P_m T_m}{T} e^{(1 - T_m/T)}$$

with coefficients-parameters of the point m: for  $\alpha$ - $P_4O_{10}$   $T_{m\alpha} = 19574$  K and  $P_{m\alpha} = 1.381 \cdot 10^{13}$  Pa; for  $\beta$ - $P_4O_{10}$   $T_{m\beta} = 11774$  K and  $P_{m\beta} = 2.320 \cdot 10^{11}$  Pa (accuracy  $\pm 3$  %).

Shows the equation for each modification  $P_4O_{10}$  in closed systems c-g applicable at a temperature from 0 K to  $T_m$ , if we exclude the uncontrolled nucleation of a third phase (liquid or crystal). At  $T < T_{tt}$  the introduction of the germ of  $\alpha$ - $P_4O_{10}$  in equilibrium for  $\beta$ - $P_4O_{10}$  system c-g leads to the driving force ( $P_{p\beta} > P_{p\alpha}$ ) and implementing spontaneous (exothermic) embryo growth of  $\alpha$ - $P_4O_{10}$ . At  $T > T_{tt}$  introduction germ  $\beta$ - $P_4O_{10}$  in equilibrium for  $\alpha$ - $P_4O_{10}$  system c-g leads to the driving force ( $P_{p\alpha} > P_{p\beta}$ ) and realization of the spontaneous (endothermic) embryo growth of  $\beta$ - $P_4O_{10}$  (without contact of the crystals via the gas phase).

At temperature  $T$  the heat of the phase transition from crystalline to gaseous state ( $Q_T$ , J/mol) is defined [2] the same type of equation  $Q_T = R(T_m - T)$ , where  $R$  is the universal gas constant, J/(mol·K). Therefore, the difference values  $Q_{T\alpha} - Q_{T\beta} = R(T_{m\alpha} - T_{m\beta}) = \Delta H_{\alpha\beta}$  where  $\Delta H_{\alpha\beta}$  - the heat (enthalpy) of the phase transition in  $\alpha$ -g-c $\beta$ , does not depend on temperature of crystallization (see pictures).



- [1] The New Handbook of chemist and technologist: General information. The structure of the substance. Physical properties of important substances ... / Ed. by Moskvina A. M., SPb.: NPO "Professional", 2006, 1464 p.  
[2] A. I. Vitvitskiy. Chemicals. Conditions of equilibrium states and conversions. Saarbrücken: LAP, 2017, 55 p. (in Russian). ISBN: 978-3-330-08416-2.

### ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ МЕДЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ НА НАЧАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Исмаилов А.М., Рабаданов М.Р., Рабаданов М.Х., Алиев И.Ш.  
ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», Махачкала, Россия  
[egdada@mail.ru](mailto:egdada@mail.ru)

Технологические возможности методов синтеза тонких пленок из газовой фазы (термовакuumное, лазерное и электронно-лучевое напыление, молекулярно-лучевая эпитаксия, ионно-плазменные методы, группа методов с участием химических реакций) могут быть существенно дополнены нетермической активацией ростовых процессов. Например, облучение ростовой поверхности УФ-светом снижает пороговую температуру начала роста монокристаллической пленки [1].

В данной работе рассматривается влияние низкоэнергетического электронного облучения (ток пучка  $I=1-10$  мкА, ускоряющее напряжение  $U=20-250$  В) ростовой поверхности на ориентацию и структурное совершенство пленок, получаемых вакуумным напылением. В качестве подложек были использованы ориентирующие и неориентирующие подложки (слюда, скел NaCl, поликор, плавленый кварц, подложки с буферными моно- и поликристаллическими слоями из благородных Ag, Pt и тугоплавких W,



Мо металлов). Ориентацию роста и структурное совершенство образцов исследовали методом дифракции быстрых электронов.

Сравнительный анализ результатов эксперимента, проведенного в различных условиях, показал, что рост тонких пленок, стимулированный облучением медленными электронами, характеризуется уменьшением температуры эпитаксии, формированием параллельно поверхности подложки грани, обладающей наибольшей ретикулярной плотностью, сравнительно слабой зависимостью кристаллографического совершенства пленки от структуры и ориентирующей способности подложки. Например, пленки Pt на плоскости скола NaCl, характеризующиеся сопряжением параметров  $(100)[100]Pt// (100)[110]NaCl$ , величиной кристаллографического несоответствия, равной 1,5% и растущие со скоростью 0,12 мкм/мин наибольшим структурным совершенством обладают при  $T=540$  К.

Главным следствием электронного облучения является взаимная координация заряженных адатомов и зародышей критического размера, уменьшение энергии поверхностной диффузии адатомов, увеличение энергии их десорбции, уменьшение свободной энергии образования зародыша критического размера. Данные особенности существенно влияют на кинетику кристаллизации тонких пленок, как на начальной стадии (стадия зарождения), так и на последующих стадиях их роста (переходная и конечная).

1. Технология микрoэлектронных устройств: Справочник.- М.: Радио и связь, 1991. – 528 с.

### **МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРА НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СЛЮДЫ**

Шапиев И.М., Исмаилов А.М., Рабаданов М.Р.  
ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», Махачкала, Россия  
[egdada@mail.ru](mailto:egdada@mail.ru)

Нами был предложен метод термoхимической активации для получения тонких пленок и слоев теллура высокого структурного совершенства [1]. Главное преимущество метода – обеспечение атомарного состава паровой фазы теллура (Te). Отметим, что в термовакuumном методе получения пленок теллура паровая фаза состоит из двухатомных молекул  $Te_2$ . Данная особенность является основным препятствием на пути получения пленок теллура с высоким структурным совершенством.

Очевидно, что указанное отличие в методах получения пленок Te по-разному влияет на процесс их формирования, состоящий из последовательных стадий: адсорбции, образования зародышей, их роста, коалесценции. Например, энергия активации поверхностной диффузии (перескоков) адатома  $Te_2$  больше чем соответствующие значения для адатома Te. Следовательно, скорости зародышеобразования во втором случае будут значительно выше.

Предложен механизм формирования эпитаксиальных пленок теллура исходя из того, что пар состоит из атомов Te и из анализа РЭМ-изображений тыльной стороны пленок теллура (рис.1), отделенных от подложки. За основу взят зародышевый механизм, реализующийся по схеме пар-жидкость-кристалл (ПЖК-механизм) и состоящий из последовательности этапов роста: адсорбция атомов Te на поверхности подложки; образование жидкофазных критических зародышей (температура плавления теллура  $452$  °C, температура подложки  $410$  °C); разрастание зародышей; переход зародышей в островки; слияние мигрирующих по поверхности малых островков с большими; коалесценция. По мере увеличения размеров островков они затвердевают и на стадии коалесценции образуются пустоты, ограниченные кристаллографическими гранями (рис.1).

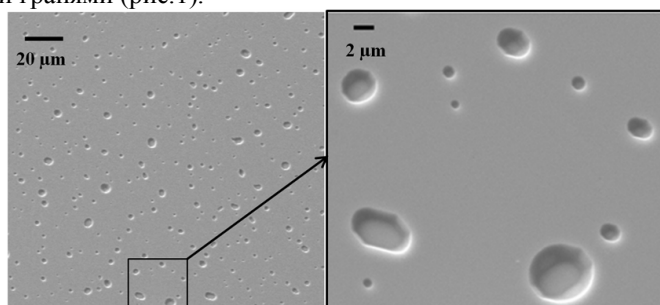


Рис.1. РЭМ-изображение тыльной стороны пленки теллура, отделенной от подложки из слюды

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-02-00808.*

1. А.М. Исмаилов, И.М. Шапиев, М.Х. Рабаданов, И.Ш. Алиев. Письма в ЖТФ, 2015, **41** (2), 64-69.

## К ВОПРОСУ СКРИНИНГОВОГО СТОХАСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА НА БАЗЕ ЭНТРОПИЙНОГО ПОДХОДА К ПРОЦЕССАМ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Зайцев В.В., Сорокина А. С., МГЭИ, Москва  
Ручьева О.А., КС/ХИ, Кострома  
E-mail: mosconfere@rambler.ru

В работе проведено исследование возможности применения скринингового стохастического анализа регистрации влияния ионизирующего излучения на процессы саморганизации жидкокристаллических текстур на базе энтропийного подхода. Показано, что в термодинамике энтропия является мерой неупорядоченности системы и в открытых системах, в конечном итоге, уменьшение энтропии приведёт к уменьшению числа частиц и росту размеров. Информационная энтропия для независимых (не равновероятных) случайных событий  $x$  с  $n$  возможными состояниями (от 1 до  $n$ ,  $p$  — функция вероятности) рассчитывается по формуле Шеннона и является инструментом изучения сложных открытых динамических систем и процессов их самоорганизации. Основываясь на обобщении комбинаторного понятия информации  $I = \text{Log}_2 N$  на основе идеи о том, что количество информации определяется не мощностью множества  $N$ , а мощностью системы, под которой предлагается понимать суммарное количество подсистем различного уровня иерархии в системе, начиная с базовых элементов исходного множества и заканчивая системой в целом, предложено под информацией понимать сведения о жидкокристаллических текстурах, а мощность системы трактовать как возможность энтропийной динамической саморганизации на границе раздела фаз в скрининговом анализе влияния ионизирующего излучения на процессы в системах лецитин вода. Рассмотрение 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) с данными, графа, например, из 4-х вершин позволяет получить численные значения вероятности для состояний. Таким образом, в работе в скрининговом стохастическом режиме показано, что, например, для процессов саморганизации жидкокристаллических текстур как маркёров влияния ионизирующего излучения на процессы в биологических системах возможен подход как с термодинамических так с энтропийно информационных позиций. Теория графов с формированием системы дифференциальных Колмогорова позволяет упорядочить численно стохастический процесс.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАВНОВЕСНОЙ И НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДНОГО РАСТВОРА $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА

Александров В.Д.<sup>1</sup>, Соболь О.В.<sup>1</sup>, Шажко Я.В.<sup>2</sup>, Ожегова Л.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

286123, Донецкая обл., г. Макеевка, ул. Державина, 2,

<sup>2</sup>ГУ «Институт физики горных процессов», г. Донецк

cluck@mail.ru

В данной работе методами термического анализа (ЦТА и ДТА) получены кривые нагревания-охлаждения эвтектического раствора в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

В ходе экспериментов было обнаружено, что для эвтектического состава, как и для чистых веществ, наблюдается переход от равновесной кристаллизации без переохлаждения при незначительных перегревах относительно температуры плавления  $T_L$  (КРК) (рис. 1, термограмма I), к неравновесно-взрывной кристаллизации со значительным переохлаждением (НРВК) (рис. 1, термограмма II).

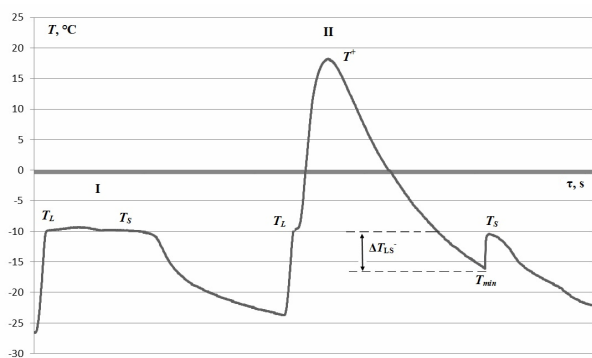
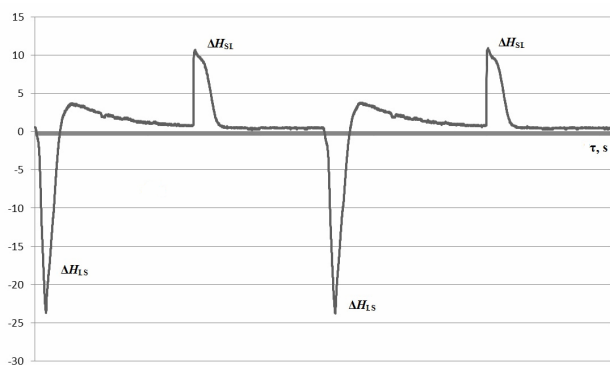


Рис. 1. Экспериментальные термограммы, полученные методом ЦТА.

В методе ЦТА источником информации является целая группа параметров, характеризующих процессы плавления, кинетику кристаллизации переохлажденного раствора и др. фазовых превращений, сопровождающихся экзо- и эндотермическими эффектами. Такими параметрами являются:  $T_L$  — температура плавления;  $T_S$  — температура равновесной кристаллизации;  $T^+$  — величина перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления  $T_L$ ;

$\Delta T_{LS}^- = T_L - T_{\min}$  — степень предкристаллизационного переохлаждения;  $\Delta H_{LS}$  — энтальпия плавления либо



кристаллизации;  $\tau$  и  $v$  – время и скорость плавления, либо кристаллизации;  $\tau_1$  – инкубационный период зарождения новой фазы;  $\tau_2$  и  $v_k$  – время и скорость коагуляции зародышей;  $\tau_3$  – время затвердевания после коагуляции зародышей;  $\eta$  – степень кристалличности;  $v_{нагр}$ ,  $v_{охл}$  – скорости нагрева и охлаждения и др. Методом ДТА для эвтектического состава фиксируется один экзотермический эффект при  $T_E$  (рис. 2).

Рис. 2. Экспериментальные ДТА-граммы образца.

С помощью пакета программ OriginPro 8 были посчитаны энтальпии плавления  $\Delta H_{LS}$  и кристаллизации  $\Delta H_{SL}$ . Однако оказалось, что энтальпия неравновесной кристаллизации  $\Delta H_{SL}$  была всегда ниже на 15-20% энтальпии плавления  $\Delta H_{LS}$ .

### ИНДУЦИРОВАННОЕ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА СОЗРЕВАНИЕ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ГАЗОВЫХ СЕНСОРАХ

Медведев А.Г.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*

[medvedev.chem@gmail.com](mailto:medvedev.chem@gmail.com)

Сферические частицы гидропероксоанната натрия и частицы диоксида олова «желток-оболочка» впервые получены негидротермальным методом из водно-пероксидных систем, содержащих гидроксоаннат натрия, воду и пероксид водорода. Выполнено исследование растворимости гидроксоанната натрия в системе  $H_2O_2-H_2O$  в широком интервале концентраций компонентов системы. Растворимость гидроксоанната натрия в водно-пероксидных растворах определяется конкурирующими процессами полимеризации и гидропероксоординации, преобладание одного из которых зависит от количества пероксида водорода в системе. Исследование равновесий и процессов в водно-пероксидных системах, содержащих гидроксоаннат натрия, выполнено методами ядерного магнитного резонанса  $^{119}Sn$  [1-2], рентгеноструктурного анализа, динамического рассеяния света (DLS) и электронной микроскопии. Показано, что изменение квадрата радиуса частиц пероксоанната натрия линейно зависит от времени роста, что подтверждается экспериментами по динамическому рассеянию света. При этой зависимости лимитирующей стадией являются поверхностные процессы – взаимодействие поверхности растущей частицы со строительными блоками – мономерами или олигомерами. Обработка частиц гидропероксоанната в кипящем диметилформамиде и последующее взаимодействие с соляной кислотой приводит к вымыванию натрия и образованию частиц «желток-оболочка» диоксида олова. Выполнены измерения свойств газовых сенсоров на основе частиц диоксида олова в сухом воздухе, содержащем водород [3]. Материал характеризуется быстрым откликом, составляющим 5-7 секунд при температуре детектирования водорода  $50^\circ C$ . Согласно, опубликованным данным, наилучший результат отклика составляет от 16 до 78 секунд при температуре детектирования  $550^\circ C$ .

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-73-10482).*

1. S. Sladkevich, V. Gutkin, O. Lev, E.A. Legurova., D.F. Khabibulin, M.A. Fedotov, V. Uvarov, T.A. Tripol'skaya, P.V. Prikhodchenko. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2009, **50**, 229-240.
2. A.V. Churakov, S. Sladkevich, O. Lev, T.A. Tripol'skaya, P.V. Prikhodchenko. *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 4762-4764.
3. A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, T.A. Tripol'skaya, V.S. Popov, A.S. Mokrushin, D.P. Krut'ko, P.V. Prikhodchenko, O. Lev. *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 16171-16179.

### КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АДДУКТЫ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Медведев А.Г., Гришанов Д.А., Михайлов А.А.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*

[medvedev.chem@gmail.com](mailto:medvedev.chem@gmail.com)

Пероксогидраты (пергидраты) – молекулярные аддукты пероксида водорода и соответствующих соединений представляют интерес как модельные структуры для фундаментальных исследований, в

частности, изучения водородных связей с участием молекул  $H_2O_2$ . Кроме того, данные соединения имеют важное прикладное значение и находят широкое применение в качестве твердых источников пероксида водорода и активного кислорода. Кристаллические аддукты пероксида водорода и мочевины (перкарбамид) и карбоната натрия (перкарбонат натрия) являются коммерческими продуктами крупнотоннажных производств. Однако, несмотря на значимость исследований в данной области для прикладных и фундаментальных областей науки, пероксосоливаты остаются достаточно плохо изученным классом соединений. Перкарбонат натрия и перкарбамид были получены проф. Танатаром на рубеже XIX и XX веков, и с тех пор остаются единственными аддуктами пероксида водорода, которые широко используются в различных областях прикладной химии. За прошедшие со времен Танатара годы были синтезированы и охарактеризованы лишь 66 кристаллических пероксосоливатов, причем более половины из них составляют соединения, полученные и описанные за последние 10 лет [1-3].

Исследование посвящено разработке подхода к синтезу и стабилизации эффективных твердых источников активного кислорода на основе кристаллических аддуктов пероксида водорода, а также синтезу ряда новых кристаллических пероксосоливатов. Относительно недавно нами было показано возможность формирования кластеров  $(H_2O_2)_5$  и  $(H_2O_2)_{12}$  пероксида водорода в структуре кристаллических пероксосоливатов [4].

В ходе исследования получен ряд новых кристаллических пероксосоливатов с аминокислотами, циклическими дипептидами.

*Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МК - 6475.2018.3).*

1. I.Yu. Chernyshov, M.V. Vener, P.V. Prikhodchenko, A.G. Medvedev, O. Lev, A.V. Cheurakov. *Cryst. Growth. Des.*, 2017, **17**, 214-220.
2. P.V. Prikhodchenko, A.G. Medvedev, T.A. Tripol'skaya, A.V. Churakov, Y. Wolanov, J.A.K. Howard, O. Lev. *CrystEngComm*, 2011, **13**, 2399-2407.
3. A.V. Churakov, P.V. Prikhodchenko, J.A.K. Howard, O. Lev. *Chem. Commun.*, 2009, **28**, 4224-4226.
4. D.A. Grishanov, M.A. Navasardyan, A.G. Medvedev, O. Lev, P.V. Prikhodchenko, A.V. Churakov. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 15241-15245.

### **МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ, ДЛЯ МЕДИЦИНЫ**

Фадеева И.В.<sup>1</sup>, Трофимчук Е.С.<sup>2</sup>, Рогаткина Е.В.<sup>1</sup>, Фомин А.С.<sup>1</sup>, Баринов С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49;

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, Россия, 119991, Москва, Воробьевы горы, 1, стр.3.

[fadeeva\\_inna@mail.ru](mailto:fadeeva_inna@mail.ru)

Поливинилпирролидон (ПВП) - синтетический полимер, использующийся в качестве искусственного заменителя плазмы крови. Преимуществом ПВП, как и других синтетических полимеров является отсутствие в материалах на его основе патогенных факторов. С другой стороны, по своему комплексу физико-химических свойств, ПВП обладает рядом преимуществ по сравнению с иными синтетическими биополимерами, такими как полилактид и полилактогликолиды, а также поливиниловый спирт и ряд других – более высокая скорость биodeградации, относительно невысокие значения модуля Юнга, способность к комплексообразованию, возможность сшивки с помощью гамма-облучения, возможность получения не только водных, но и водно-спиртовых и спиртовых- гелей, необходимых для последующего формирования объемных материалов, и ряд других.

Альгинат, полисахарид извлеченный главным образом из морских водорослей, не токсичен, является гидрофильным и биоразлагаемым. Композиционный полимерный материал на основе альгината натрия (NaAlg) и комплекса поливинилпирролидона с йодом сочетает в себе отличные ранозаживляющие свойства альгинатов с бактерицидными и фунгицидными свойствами, обеспечивающими контролируемый антисептический выброс [1].

В настоящей работе проводилось исследование объемных пористых материалов из ПВП с альгинатом натрия, взятыми в соотношениях 1:1 и 1:2, содержащие синтезированные *in situ* фосфаты кальция (дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД), осажденный апатит (ОГА) с соотношением Ca/P 1,67). Пористую структуру создавали двумя способами – вспениванием реакционной смеси введением гидрокарбоната

аммония или барботированием через смесь сжатого воздуха. Вспененную смесь формовали с последующей обработкой раствором сшивающего агента (хлорид бария, аскорбат железа (2+)), после чего подвергали лиофильной сушке. Устойчивость частично сшитых материалов определяли по потере массы в физиологическом растворе. С увеличением количества альгината натрия в бленде устойчивость материалов в водных растворах увеличивалась. Пористость материалов, исследованная методом СЭМ, составила 70-80%, размер пор варьировал в пределах 1-100 мкм.

Полученные материалы перспективны для применения в хирургии для заполнения дефектов костной, хрящевой и мягких тканей после обширных операций.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН II.2П.*

1. Summa M. et al. A biocompatible sodium alginate/povidone iodine film enhances wound healing // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2018. Т.122. С.17-24.

### **КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ**

Фадеева И.В.<sup>1</sup>, Трофимчук Е.С.<sup>2</sup>, Рогаткина Е.В.<sup>1</sup>, Фомин А.С.<sup>1</sup>, Баринов С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Россия, 119334, Москва, Ленинский пр., 49;*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, Россия, 119991, Москва, Воробьевы горы, 1, стр.3.*

[fadeeva\\_inna@mail.ru](mailto:fadeeva_inna@mail.ru)

Создание новых материалов для медицины является актуальной задачей современного материаловедения. Полимерные матрицы на основе биоразлагаемых полимеров перспективны для применений в комбустииологии (в качестве материалов раневых повязок), стоматологии, а также тканевой инженерии. Однако, к медицинским материалам, помимо требований биосовместимости, предъявляются также требования контролируемой набухаемости, заданной скорости резорбции, сохранении структуры в течение определённого срока (от суток до нескольких месяцев, в зависимости от области применения), а также определённый уровень механических свойств. Одним из наиболее перспективных полимеров для получения материалов медицинского назначения, использующихся в настоящее время, является метилцеллюлоза (МЦ). Цель настоящего исследования – разработка материала на основе метилцеллюлозы для стоматологии (гемостатические губки, барьерные мембраны). Используемые в настоящее время для этих целей материалы, основой которых является коллаген, характеризуются необходимым уровнем биоинтеграции и биосовместимости, однако не обладают необходимыми механическими характеристиками, а также имеют высокую стоимость. Кроме того, антибактериальное действие таких материалов обусловлено лекарственными добавками, такими как фурацилин, борная кислота и др., которые могут вызывать аллергическую реакцию. Известно, что в водной среде материалы на основе метилцеллюлозы быстро набухают и переходят в гель. Для сохранения стабильности необходимо использовать сшивку (химическую, радиационную). Альтернативный подход – использование полимерных блендов, например, с альгинатом натрия, который сшивается солями поливалентных металлов. Задачей настоящего исследования является разработка физико-химических основ создания объёмных и плёночных композиционных материалов на основе МЦ и частиц фосфатов кальция (ФК).

Получены объёмные материалы из МЦ с альгинатом натрия, взятыми в соотношениях 1:1 и 1:2, содержащие синтезированные *in situ* фосфаты кальция (дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД), осажденный апатит (ОГА) с соотношением Са/Р 1,67). Реакционную смесь вспенивали введением гидрокарбоната аммония или барботированием сжатого воздуха; материалы высушивали в лиофильной сушилке. Обрабатывали высушенные материалы в растворах хлоридов бария, железа (3+) или комплексном салицилате железа (3+). Устойчивость частично сшитых материалов определяли по потере массы в физиологическом растворе. Наиболее устойчивыми оказались материалы, полученные из блендов МЦ:альгинат = 1:2, частично сшитые салицилатом железа (3+) – не менее 20 суток. Пористость материалов, исследованная методом СЭМ, составила 75-80%, размер пор варьировал в пределах 2-150 мкм. Размер частиц ДКФД – 5-10 мкм, ОГА – 1-3 мкм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №16-03-00820-а.*

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В НАНОСИСТЕМАХ $ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3$ И $ZrO_2-Yb_2O_3-Al_2O_3$ , МОДИФИЦИРОВАННЫХ SrO

Подзорова Л.И., Сиротинкин В.П., Ильичева А.А., Пенькова О.И., Антонова О.С.,  
Каплан М.А., Коновалов А.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН г. Москва, РФ  
ludpodzorova@gmail.com

Совершенствование эксплуатационных свойств керамических материалов на основе оксидов алюминия и циркония, находящихся широкое применение в различных областях техники и медицины, связывается с использованием исходных высокодисперсных порошков. Размерный фактор интенсифицирует процессы термической обработки и оказывает влияние на фазовые преобразования.

В работе рассмотрены особенности фазообразований в наноразмерных порошках систем  $ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3$  и  $ZrO_2-Yb_2O_3-Al_2O_3$ , содержащих 20 мол.%  $Al_2O_3$  и модифицированных SrO. Порошки получали после термообработки сложных гидрогелей, синтезированных по золь-гель методике.

Представлены результаты исследования порошков и керамики методами: ДСК, низко-температурной адсорбции азота, дифрактометрии, электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии.

Синтезированные порошки, полученные после термообработки при  $950^\circ C$ , имеют высокую удельную поверхность, размеры индивидуальных частиц не превышают 50 нм. Рентгеноструктурный анализ порошков базовых составов и модифицированных SrO, показал, что основная фаза во всех порошках представлена твёрдым раствором на основе тетрагональной формы  $ZrO_2$ . Повышение температуры термообработки до  $1550^\circ C$  влияет на изменение фазовых составов модифицированных порошков (рис.1), что отражается на микроструктуре соответствующих керамик. По результатам энергодисперсионного анализа в распределении элементов по зернам микроструктуры керамики  $ZrO_2-Yb_2O_3-Al_2O_3-SrO$  выявлено соответствие одной фазе, содержащей Zr, и двум фазам, содержащим Al. Анализ дифрактограмм порошков позволил установить, что в данной системе кроме корунда кристаллизуется гексаалюминат Sr  $Al_{12}O_{19}$ . В системе  $ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3-SrO$  в процессе термообработки происходит перераспределение катионов с образованием твердых растворов на основе  $ZrO_2$  тетрагональной и моноклинной структуры с различным содержанием оксидов стронция-церия и формируется фаза корунда.

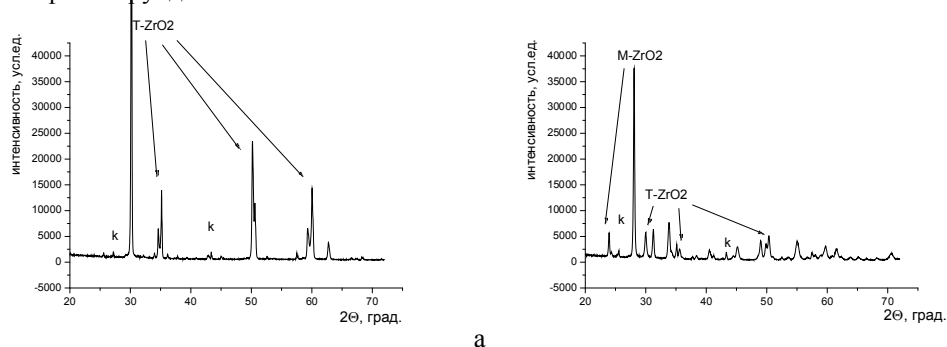


Рис.1. Дифрактограммы а)  $ZrO_2-Yb_2O_3-Al_2O_3-SrO$  б)  $ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3-SrO$

Присутствие фазы Sr  $Al_{12}O_{19}$  в керамическом материале способствует повышению его устойчивости к хрупкому разрушению.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ РАСПАД ФАЗЫ $MnTb_4S_7$

Монина Л.Н., Хлебникова А.М.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия  
monina83@yandex.ru

В работах [1, 2], а также в картотеке PDF 4, приводятся рентгенометрические и кристаллохимические данные для фазы орторомбической сингонии  $MnTb_2S_4$ . Сведения об образовании областей гомогенности на основе исходного сульфида, по температурным и концентрационным интервалам существования фазы не обнаружены. По совокупности работ [3, 4] в системе  $MnS-Tb_2S_3$  образуется химическое соединение  $MnTb_4S_7$  и области твердых растворов на основе обоих модификаций полуторного сульфида тербия и моносульфида марганца. При микроструктурном анализе образцов, содержащих 50-70 мол. %  $Tb_2S_3$ , полученных кристаллизацией из расплава, так и отожженных при субсолидусной температуре,

наблюдались 2 фазы: зерна фазы  $\text{TP}\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3$  коричневого оттенка (при травлении раствором  $\text{HCl}$ ) и небольшое количество эвтектических кристаллов ( $\text{TPMnS} + \text{TP}\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3$ ). На дифрактограммах данных образцов присутствуют рефлексы кубических структур типа  $\text{NaCl}$  ( $\text{TPMnS}$ ) и  $\text{Th}_3\text{P}_4$  ( $\text{TP}\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3$ ). Отсутствие сторонних рефлексов свидетельствует о более низкой температуре твердофазного образования фазы сложного сульфида. Образцы были отожжены при 1170 К. На дифрактограммах проб образцов составов 50, 60, 66.6(6), 70 мол. %  $\text{Tb}_2\text{S}_3$  присутствуют рефлексы, которые были идентифицированы при сопоставлении с рентгенометрическими данными для изоструктурных соединений  $\text{MnDy}_4\text{S}_7$  и  $\text{MnY}_4\text{S}_7$  моноклинной структуры. В образце, содержащем 66.6(6) мол. %  $\text{Tb}_2\text{S}_3$  проявились рефлексы только моноклинной структуры. В образце состава 50, 60 мол. %  $\text{Tb}_2\text{S}_3$  идентифицируются также рефлексы от  $\text{TPMnS}$ , а в пробе, содержащей 70 мол. %  $\text{Tb}_2\text{S}_3$  дополнительно присутствуют отражения от фазы  $\text{TP}\alpha\text{-Tb}_2\text{S}_3$ . Проведен дополнительный отжиг (с последующей закалкой) образца, содержащего 66.6(6) мол. %  $\text{Tb}_2\text{S}_3$  при температуре 1370 К. На дифрактограмме присутствуют только рефлексы СТ  $\text{MnY}_4\text{S}_7$ . По данным микроструктурного анализа, образец, отожженный и при 1170 и при 1370 К, гомогенен на 95-97 %. Термический анализ пробы 66.6(6) мол. %  $\text{Tb}_2\text{S}_3$  проведен на установках дифференциальной сканирующей калориметрии Setsys Evolution 1750 (TGA-DSC 1600) и синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Получены сходящиеся результаты. На термической зависимости зафиксированы 2 тепловых эффекта при 1578 К и 1663 К (усредненные данные). Второй эффект относится к плавлению эвтектических кристаллов и проявляется на всех термических зависимостях образцов содержащих 25-70 мол. %  $\text{Tb}_2\text{S}_3$  (максимум теплового эффекта плавления эвтектической смеси приходится на состав 27 мол. %  $\text{Tb}_2\text{S}_3$ ). Температура твердофазного распада фазы  $\text{MnTb}_4\text{S}_7$  принята как 1578 К на основании данных термического анализа. На основании фазовой диаграммы  $\text{MnS-Tb}_2\text{S}_3$  [3, 4] составлено балансное уравнение твердофазного разложения фазы:  $\text{MnTb}_4\text{S}_7$  (0.66  $\text{Tb}_2\text{S}_3$ ; 0.34  $\text{MnS}$ )  $\leftrightarrow$  0.25  $\text{TPMnS}$  (0.06  $\text{Tb}_2\text{S}_3$ ; 0.94  $\text{MnS}$ ) + 0.75  $\text{TP}\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3$  (0.86  $\text{Tb}_2\text{S}_3$ ; 0.14  $\text{MnS}$ )

*Авторы выражают благодарность Блиновских И.В. за помощь в экспериментальной работе.*

1. J. Flahaut, P. Laruelle. *Progr. Sci. Technol. Rare Earths*, 1968, **3**, 149-208.
2. L. Ben-Dor, I. Shilo. *J. of Solid State Chem.*, 1980, **24**, 401-404.
3. O.V. Andreev, L.N. Monina. *Russian J. of Inorg. Chem.*, 2014, **59**, 9, 971-978.
4. О.В. Андреев, В.Г. Бамбуров, Л.Н. Мони́на и др. Фазовые равновесия в системах сульфидов 3d-, 4f-элементов: Монография. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2015, 312 с.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДЕСУБЛИМАЦИИ НА ПРИМЕРЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ**

Гоголев Ю.Г., Сахно В.О.

*Ивановский государственный химико-технологический университет.*

*Иваново. Россия*

*[Yurij.gogolev@yandex.ru](mailto:Yurij.gogolev@yandex.ru)*

Процесс зародышеобразования в условиях гетерогенной десублимации связан с уменьшением значения свободной энергии образования твердой фазы, он может быть охарактеризован уравнением аналогичным уравнению Беккера-Деринга. Энергия зародышеобразования в гетерогенном процессе пропорциональна энергии зародышеобразования в гомогенном процессе, где  $\Delta g_{\text{GET}} = b_{\text{GET}} \cdot \Delta g_{\text{GOM}}$ .

Коэффициент  $b_{\text{GET}}$  в общем виде определяет изменение свободной энергии зародышеобразования при переходе от гомогенной конденсации к гетерогенной, учитывая особенности взаимодействия десублимируемого вещества с поверхностью десублимации. Индивидуальные характеристики вещества позволяют произвести оценку величины  $\Delta g_{\text{GOM}}$ , выяснение же специфики взаимодействия вещество-поверхность связано с определением величины  $b_{\text{GET}}$ . Предлагаемый метод экспериментальной оценки величины  $b_{\text{GET}}$  и соответственно  $\Delta g_{\text{GET}}$  рассмотрен на примере десублимации парообразного вещества на плоской поверхности с использованием величины индукционного периода кристаллизации.

Принципиальная технологическая схема экспериментальной установки включала термостатированную емкость. В нижней части емкости располагалась испарительная ячейка, в которую вставлялась кювета с навеской исследуемого вещества. В емкость при помощи манжетного уплотнения вводится датчик. Через смотровые окна, выполненные из органического стекла, на датчик направлялся световой поток от осветителя. Датчик состоит из цилиндрического корпуса, выполненного из органического стекла, внутри которого имеются каналы для подачи охлажденной воды, омывающей торцевую поверхность датчика. Поверхность десублимации (торцевая поверхность датчика) выполнена из кварцевого стекла. Измерительная часть датчика состоит из фотоэлемента, расположенного под поверхностью

десублимации, и термоэлемента, встроенного в поверхность десублимации для замера температуры поверхности датчика. Сигналы термо- и фотоэлементов фиксируются с помощью специальных измерительных схем на ЭВМ. За индукционный период процесса десублимации бралось время от начала создания пересыщения до момента начала изменения концентрации в системе, т.е. начала кристаллизации. Исследования проводились на модельных веществах: нафталине, бензойной кислоте и фталевом ангидриде, для которых получены значения  $b_{GET}$ .

Эксперимент проводился при атмосферном давлении во влажном воздухе. В результате сопоставления опытных результатов по нафталину с известными данными, полученными в относительно сухих условиях [1], выявили значительное влияние на скорость гетерогенного зародышеобразования присутствия в системе паров воды, способствующих, по-видимому, процессу зародышеобразования.

1. Т.Н. Наумова. *Ж физ. Химии*, 1976, № 4, С. 2391 – 2393.

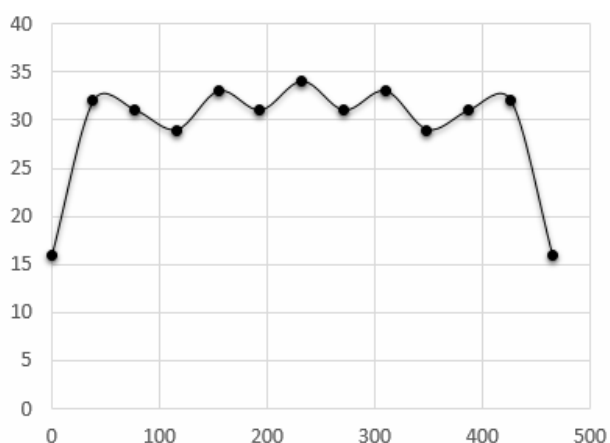
## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ СМЕСЕЙ ДЕСУБЛИМАЦИЕЙ

Гоголев Ю.Г., Сахно В.О.

*Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново.Россия*

[Yurij.gogolev@yandex.ru](mailto:Yurij.gogolev@yandex.ru)

Изучалась возможность получения качественных мелкодисперсных смесей десублимацией на примере бензойной кислоты и фталевого ангидрида в десублиматоре объемного типа. Основная сложность заключалась в создании условий по десублимации обоих продуктов необходимых для их равномерного распределения в потоке охлаждающего воздуха. Предложено техническое решение [1], позволившее реализовать поставленную задачу. Нами проведена оптимизация процесса десублимации с целью получения продуктов однородного гранулометрического состава. Применительно к аппаратурной схеме, в которой подача пара сублимированного вещества производится в потоке с газом носителем, были сделаны допущения, упрощающие математическое описание и его решение. Приняли, что эффективные коэффициенты осевой и радиальной диффузии постоянны в расчетном объеме аппарата, а перемещение зародышей и растущих частиц происходит только за счет конвективного переноса с газовым потоком. Скоростью относительного перемещения частиц и газового потока, вследствие малого размера образующихся частиц, пренебрегли. Охлаждение пара сублимата производилось воздухом с температурой (25-30)<sup>0</sup>С. Основным параметром, влияющим на гранулометрический состав получаемого продукта, является температура охлаждения парогазовой смеси на выходе из парогазораспределительной камеры. Температура охлаждения потока сублимата в свою очередь определяется конфигурацией и распределением в сечении десублиматора парогазораспределительных элементов и возможностью взаимодействия охлаждающего газа с потоком сублимата.



На рис.1 приведена зависимость размера частиц над парогазораспределительной камерой по диаметру аппарата. Наиболее эффективным является ввод пара сублимата через максимальное число зон ввода.

Ввод пара сублимата в десублиматор осуществлялся через два кольцевых канала совместно с центральным отверстием (совмещенный ввод).

*Рис.1 Зависимость размера частиц по диаметру аппарата для совмещенного ввода сублимата*

Из данных графика (рис.1) видно, что получение качественных мелкодисперсных смесей, в результате процесса десублимации вполне возможно. Спектр распределения частиц по

размерам при совмещенном вводе удалось довести до 5 мкм.

1. Ю.Г.Гоголев, В.Н.Блиничев, В.О.Сахно. Способ десублимации твердых веществ и устройство для его осуществления, 07.02.2018



## **УПРАВЛЯЕМЫЙ РАСТВОРИТЕЛЕМ ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНОЙ ФАЗЫ**

Земова Ю.С., Артюх Н.С., Терзиян Т.В.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия  
Tatiana.terzian@urfu.ru*

Широкий исследовательский интерес к поливинилиденфториду (ПВДФ) обусловлен наличием у этого полимера пьезоэлектрических, пироэлектрических и сегнетоэлектрических свойств. В сочетании с высокой химической стойкостью и превосходными механическими характеристиками ПВДФ находит широкое применение в электротехнике и приборостроении.

Для ПВДФ характерно явление полиморфизма. Кристаллические фазы полимера ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\varepsilon$ -фазы) формируются разными конформациями цепи полимера при их различной взаимной упаковке. Наибольшее практическое значение имеют полярные  $\beta$  и  $\gamma$ -фазы, где могут реализоваться электроактивные свойства полимера. Преимущественная кристаллизация полимера из расплава происходит в не полярную  $\alpha$ -фазу. Для получения  $\beta$  и  $\gamma$ -фазы необходимо создание специальных условий. Так, существуют методы получения электроактивных фаз посредством прессования, ориентационной вытяжки, отжига и др. Одним из подходов управления полиморфизмом полимера является получение пленок полимера из раствора в различных условиях.

Целью данной работы стало изучение процесса кристаллизации ПВДФ в процессе получения пленок из растворов с использованием растворителей различной химической природы. В качестве растворителей были выбраны: N,N-диметилформамид (ДМФА), N,N-диметилацетамид (ДМАА), N,N,N,N,N,N-гексаметилфосфортриамид (ГМФТА), N-метил-2-пирролидон. Кроме этого были использованы смесевые растворители различного состава на основе ДМФА и ацетона, этилацетата, ксилола.

На основе 10% по полимеру растворов ДМФА, ДМАА, ГМФТА, N-метил-2-пирролидона и смесей ДМФА с ацетоном (с соотношением компонентов 7:3, 1:1, 3:7) были получены пленки полимера на стеклянную поверхность. Полученные образцы пленок были исследованы методом ДСК для установления степени кристалличности. Полиморфизм и количественное содержание различных фаз в образцах полученных пленок исследовали методом ИКС по положению и интенсивности характеристических полос поглощения спектра в области от 400 до 1200  $\text{см}^{-1}$ . Результаты изучения кристалличности полимерных пленок сопоставляли с данными термодинамической совместимости компонентов использованных растворов методом изотермической калориметрии с помощью микрокалориметра типа Кальве. Для этого измеряли энтальпии разбавления 10% растворов в избытке соответствующего индивидуального или смесового растворителя. Обнаружено, что в ряду N-метил-2-пирролидон, ДМФА, ДМАА, ГМФТА экзотермичность процесса разбавления увеличивается, что соответствует увеличению полярности молекул растворителей. Добавление ацетона не значительно изменяет тепловой эффект разбавления, но изменяет степень кристалличности получаемых пленок. Это позволяет предположить, что кристаллизация полимера из растворов в большей степени определяется кинетическим фактором испарения растворителя, чем термодинамикой межмолекулярного взаимодействия.

## **50 ЛЕТ МЕТОДУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В СТЕКЛАХ**

Сычева Г.А.

*Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия  
Sycheva\_galina@mail.ru*

Впервые скорость объемного зарождения кристаллов в стеклах была определена экспериментально в 1968 году Филиповичем и Калининой [1] и, одновременно, Ито, Сакаи и Мория [2] для стекла состава дисиликата лития ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ). С этой даты начинается история определения параметров зарождения кристаллов в стеклах. Эти две публикации явились своеобразным итогом по созданию нового метода изучения скорости зарождения и роста кристаллов в стеклах – метода проявления. Метод был предложен более ста лет назад Тамманом [3] и использован им при изучении кристаллизации органических жидкостей. Как правило, зародыши, образовавшиеся при нуклеационной термообработке, имеют из-за низкой скорости роста размеры, меньше разрешения оптического или электронного микроскопа. Основная идея метода проявления состоит в выращивании зародышей до видимых размеров при более высокой температуре, называемой температурой проявления,  $T_{пр}$ . Температура проявления выбирается такой, чтобы скорость роста кристаллов была достаточно велика, а скорость зарождения пренебрежимо

мала. Таким образом, при "проявлении" достигается увеличение размеров кристаллов практически без изменения их числа. Метод проявления широко используется для определения параметров зарождения объемной нуклеации в стеклах. В настоящее время в мире параметры объемного зарождения кристаллов изучены для 17 кристаллических соединений, зарождающихся в стеклах стехиометрического состава, смещенных составов, приближенных к стехиометрическому составу, и нестехиометрических составов [4]. Огромную роль в этом сыграла успешная работа сотрудников ЛССС ИХС РАН. 17 соединений за почти 70 лет! Становится ясно, какая это трудоемкая скрупулезная экспериментальная работа, важная в практическом плане для разработки новых стеклокристаллических материалов и в научном отношении для изучения гомогенного и гетерогенного зарождения кристаллов в стеклах [5] – для развития теории зарождения новой фазы в конденсированных системах.

1. *Филипович В.Н., Калинина А.М.* О природе влияния термической обработки на кинетику кристаллизации литиевосиликатных стекол // Изв. АН СССР, Неорг. мат., 1968, т. 4, № 9, С. 1532-1538.
2. *Ito M., Sakaino T., Moriya T.* Study on the process of crystallization of the  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  glass. I. Rates of crystal growth and nucleation. // Bull. of the Tokyo Inst. of Technology, 1968, N 88, P. 127-149.
3. *Tammann G.* Über die Abhängigkeit der Zahl der Kerne, welche sich in verschiedenen unterkühlten Flüssigkeiten bilden von der Temperatur. // Z. Phys. Chem., 1898, Bd. 25, N. 3, S. 441-479.
4. *Сычева Г.А.* Стекла на основе доменных шлаков и зарождение кристаллов в них // Изд-во LAP LAMBERT Academic Publishing RU. Номер ISBN: 978-3-330-02808-1. 2017. 86с. Формат 60x90 1/16. 2017. 86с.
5. *Сычева Г.А.* Гомогенное и гетерогенное зарождение кристаллов в силикатных стеклах // Физика и химия стекла. 2018. (В печати).

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В СТЕКЛАХ ЦИНКОВО-ФОСФАТНОЙ СИСТЕМЫ**

Сычева Г.А., Костырева Т.Г.

*Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия  
Sycheva\_galina@mail.ru*

Вода является одним из основных компонентов атмосферы. При синтезе стекол она образуется в результате разложения компонентов шихты. Поэтому любое стекло, синтезированное в контакте с окружающей атмосферой, содержит воду в том или ином количестве. Количество воды, попавшей в структуру стекла на стадии синтеза, может, по данным разных авторов, колебаться от сотых долей процента до десяти процентов.

Определение содержания воды в стеклах, являющееся важным для практики, продолжает оставаться одной из наиболее сложных проблем аналитической химии. Это обусловлено многообразием способов, которыми вода может быть связана с матрицей исследуемого вещества. Вода может быть химически связана с матрицей (присутствовать в структуре стекла в виде гидроксильных групп), удерживаться мощными адсорбционными силами, или быть «свободной» (в виде молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ).

В наших экспериментах использовался автоматический кулонометрический измеритель влажности газа «Байкал-3», предназначенный для непрерывной регистрации. Действие этого прибора основано на адсорбции водяного пара фосфорным ангидридом с последующим электролитическим разложением адсорбированной воды. Индикатором служила стеклянная трубка, содержащая спиральные платиновые электроды, с напыленной между ними пленкой пятиоксида фосфора. Напряжение источника постоянного тока, присоединенного к электродам, выше потенциала разложения воды. Ток электролиза, пропорциональный количеству разлагаемой воды, регистрировался самописцем.

Установка включала в себя высокотемпературную электрическую печь, трубку из кварцевого стекла, измеритель влажности газа «Байкал-3», снабженный самописцем, и осушительную систему, использующую концентрированную серную кислоту. Вода, выделенная из исследуемого образца при термообработке, переносилась потоком гелия в измеритель влажности и подвергалась электролизу. Содержание воды в исследуемом образце рассчитывалось по площади под пиком, регистрируемым самописцем. Были построены калибровочные кривые с помощью вещества с известным содержанием воды – кристаллогидрата хлорида бария. Интервал измерений составлял 10-350 микрограммов  $\text{H}_2\text{O}$ , что соответствовало содержанию воды 0.01-0.35 в 100-граммовом образце.

Для определения содержания воды в цинково-фосфатных стеклах предложен метод, основанный на термическом разложении образца с последующим кулонометрическим измерением количества воды. Установлено, что в результате традиционного синтеза образцов стекол получают образцы, содержащие некоторое количество воды. Для получения безводных образцов стекол необходимо проводить обезвоживание расплава путем барботирования расплава стекла инертным газом аргоном в течение 12

минут. Содержание воды в цинково-фосфатных стеклах можно варьировать путем барботирования расплава стекла водяным паром в различных температурно – временных режимах синтеза, меняя скорость барботирования.

Максимально возможное содержание введенной воды составило значение 0.63 масс. % по анализу. Полученные результаты могут быть использованы при интерпретации результатов по влиянию вязкости цинково-фосфатных стекол на скорость зарождения кристаллов.

### **РОСТ КРИСТАЛЛОВ KDP ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ДОБАВКАМИ СОЛЕЙ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ С РАЗНОЙ ГИДРАТАЦИЕЙ**

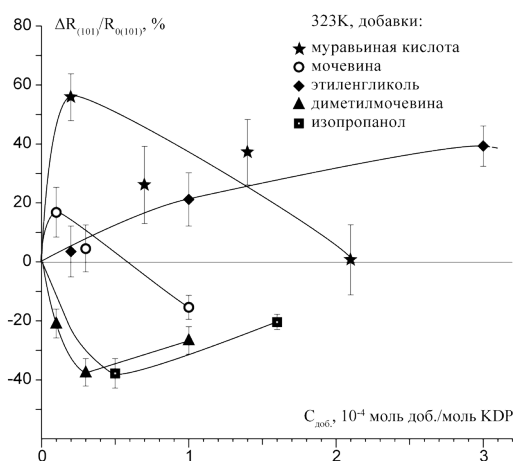
Охрименко Т.М.<sup>1</sup>, Ефремова Е.П.<sup>1</sup>, Лященко А.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
[Kuznetsov@ns.crys.ras.ru](mailto:Kuznetsov@ns.crys.ras.ru)

Процессы влияния гидратации (дегидратации) ионов и молекул примесей на рост граней кристаллов недостаточно изучены. Роль структурно-кинетических изменений воды здесь может быть выявлена взаимосогласованными исследованиями, с одной стороны, изменений свойств растворов под влиянием добавок примесей с различными типами гидратации, а с другой - кинетики роста кристаллов из таких растворов. Рост разных граней кристаллов дигидрофосфата калия (KDP) исследован при наличии в водном растворе примесных добавок двух типов: 1) дигидрофосфатов лития и цезия 2) неэлектролитов с гидрофобной (диметилмочевина, изопропанол) и гидрофильной гидратацией (мочевина, этиленгликоль, муравьиная кислота).

Кристаллы выращивались в кинетическом режиме роста в течение суток в кристаллизаторе объемом 1л. Температура насыщения раствора 323К, относительное пересыщение 0.025. Измерялись скорости роста граней {101} и {100}- R(C<sub>доб,прим</sub>) в области концентраций 1.10<sup>-5</sup> - 1.10<sup>-2</sup> моль доб.,прим./моль KDP.



*Рис. 1. Относительное изменение скоростей роста граней пирамиды {101} кристаллов KDP при введении в раствор добавок неэлектролитов*

гидратированного Cs<sup>+</sup> в отличие от более гидратированного Li<sup>+</sup>. Для добавок второго типа увеличение скорости роста этих граней связано с гидрофильной гидратацией молекул добавок (растворы с добавками мочевины, этиленгликоля, муравьиной кислоты), см.рис. 1.

Установлено различное действие исследованных добавок, зависящее от вида добавки, ее концентрации и индекса грани. Для граней {100} во всех случаях наблюдается уменьшение скорости роста во всем диапазоне концентраций добавок обоих типов. Для граней {101} обнаружено как уменьшение, так и увеличение скорости роста.

Гидратационные характеристики рассматриваемых ионов и молекул изучены с использованием метода СВЧ-диэлькометрии в области максимума дисперсии воды на частотах 7-25 ГГц в широком интервале концентраций. Показано, что ион [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> практически не меняет структурно-кинетические свойства воды в растворе. Поэтому действие добавок может проявляться более отчетливо.

Установлена корреляция между кинетикой роста граней кристаллов KDP и гидратационными характеристиками рассматриваемых добавок. Например, увеличение скорости роста граней {101} наблюдалось в случае добавки менее

### **НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЛАКТИДА В СМЕСИ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ**

Тертышная Ю.В.<sup>1</sup>, Подзорова М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва, Россия  
[mariapdz@mail.ru](mailto:mariapdz@mail.ru)

В работе исследована неизомермическая кристаллизация полилактида в смесевых композициях ПЛА:ПЭНП. Полилактид (ПЛА) — прозрачный, бесцветный, термопластичный полимер, который получают из природного сырья путем молочнокислого брожения суслу кукурузы, картофеля, зерновых

культур и другого сырья природного происхождения [1, 2]. Полилактид и композиции на его основе активно изучаются исследователями во многих странах [3, 4]. Композиции были получены в смесителе типа Vrabender при  $T=180\pm 2$  °С. Затем смесь дробили и получали пленки на лабораторном прессе ПРГ-10 при температуре 180 – 185 °С. Содержание ПЛА в смесевых композициях составляло 30,50 и 70 мас.%. Теплофизические характеристики образцов ПЛА:ПЭНП были получены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (Netzsch, Германия). Определено, что температура плавления полиэтилена и полилактида в смесях изменяется на 2-3 °С. При плавлении наблюдается два пика в области 103-105 и 163-165 °С, которые принадлежат ПЭНП и ПЛА соответственно, что говорит о гетерофазности исследуемых смесей. В основном изменяются энтальпия плавления и, следовательно, степень кристалличности ( $\chi_{кр}$ ) компонентов. Оба компонента смеси – кристаллизующие полимеры, что усложняет характер их взаимодействия на уровне макромолекул. Самые высокие величины степени кристалличности ПЛА: выше на 7-13% по сравнению со 100% ПЛА, отмечаются в смесях 50:50 и 30% ПЛА, что можно объяснить влиянием менее плотной фазы ПЭНП на процесс кристаллизации ПЛА. В свою очередь величина  $\chi_{кр}$  ПЭНП в смесях уменьшается на 5-9 %, вероятно, из-за присутствия более плотной фазы ПЛА. Чтобы более точно и подробно осветить этот вопрос, требуется изучение процесса изотермической кристаллизации вышеуказанных полимерных систем, что авторы планируют сделать в последующих работах.

Для более детального изучения процесса кристаллизации компонентов в смеси образцы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Определено, что морфология смесевых образцов значительно отличается от 100% ПЛА. На микрофотографии образца, содержащего 30 мас.% ПЛА отчетливо наблюдается наличие несовместимости двух фаз, ярко выражено распределение фаз в материале, а какие-либо явные дефекты отсутствуют. При 70% содержании ПЛА межфазная адгезия улучшается, при этом заметны области кристаллических структур ПЛА размером 20 – 80 нм.

1. R.M. Rasal, A.V. Janorkar, D.E. Hirt. *Progr. Polymer Sci.* 2010. V. **35**. P. 338.
2. Yu.V. Tertyshnaya, S.G. Karpova, A.A. Popov. *Rus J of Phys Chem B*, 2017, 11(3), 531-537.
3. Ю.В. Тertyshnaya, С.Г. Карпова, О.В. Шаталова и др. *Высокомолекулярные соед. Сер. А*. 2016. Т. 58. №1. С. 54.
4. L. Santonja-Blasco, A. Ribes-Greus, R.G. Alamo. *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. **98**. P. 771.

## **КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В РЕЖИМЕ СТОХАСТИЧЕСКОГО РЕЗОНАНСА**

Зарембо Д.В., Зарембо В.И.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
zaremba@technolog.edu.ru*

Любая технология является результатом совместного действия детерминированных и стохастических сил. Последние порождают флуктуации – случайные отклонения управляющих параметров, которые могут приводить к качественным изменениям в наблюдаемом процессе. Проявляются коллективные колебания, синхронизация, бифуркации – атрибуты самоорганизации. Стохастический резонанс (СР) является ярким и одним из сложнейших примеров самоорганизации в конденсированных неравновесных реакционно-диффузионных средах, при котором степень порядка в системе увеличивается под действием внешнего шума. Этот эффект в нелинейных системах, в которых уже присутствуют организованные объекты, индуцирует новые более упорядоченные режимы, приводит к образованию регулярных пространственно-временных структур, увеличивает степень когерентности, вызывает усиление слабых сигналов и способствует направленному движению потоков в системах в условиях чрезвычайно слабых внешних воздействий [1]. Режим СР позволяет оптимизировать скорости потоков тех или иных реагентов, степень их превращения, корреляцию входного и выходного сигналов выбором оптимальных характеристик шума (интенсивность, форма, частота или спектральный диапазон), управляющего процессом переключения бистабильной системы.

Более двадцати лет наша лаборатория экспериментально изучает одну из разновидностей СР – индуцированные внешним ограниченного спектра (цветным) шумом переходы-превращения, т.е. рассматривает качество направленного переноса с помощью отношения между проводящим и конвективным переносами. Метод уже испытан на большой группе неравновесных процессов различной природы: плавление, литье и сварка металлов и сплавов, кристаллизация солей из водных растворов, спекание керамики, электрокристаллизация металла из растворов и расплава [2].

Проведено исследование влияния СР на кинетику процесса растворения труднорастворимых отложений на греющих поверхностях выпарных аппаратов, водогрейных и энергетических котлов растворами соляной, серной и азотной кислот, приготовления лигатур силумина (растворение кремния в расплаве

алюминия), сварки металлов и сплавов, кристаллизации гиббсита из алюминатных растворов на затравке, электротравление и окисление алюминиевой фольги, анодирование алюминиевых сплавов, электрокристаллизации никеля, меди, цинка из сернокислых и цинканных растворов, серебра из цианидных растворов, хрома из растворов хромовой кислоты и бора из расплава его фторидных солей. Установлено однозначное влияние внешнего ультразвукового шума определенной частоты на эти процессы и возможность их целевой регуляции.

1. В.С. Анищенко, А.Б. Нейман, Ф. Мосс, Л. Шиманский-Гайер. УФН, 1999, **169**, 1, 7-38.
2. А.А. Колесников, В.И. Зарембо. Альтернативная энергетика и экология, 2010, **10**, 172-178.

### **ТЕМПЕРАТУРНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КСИЛАНАЗЫ**

Сафронов В.В., Кривоногова Н.В., Безбах И.Ж., Стрелов В.И.

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН  
[victor\\_safronov@yahoo.com](mailto:victor_safronov@yahoo.com)*

Метод температурно-управляемой кристаллизации, являясь одним из методов выращивания кристаллов биологических макромолекул, предоставляет возможность влиять на все стадии этого процесса, включая зародышеобразование. Ранее [1,2], нами было продемонстрировано выращивание единичных кристаллов лизоцима в капиллярах методом «квазистационарного» режима изменения температуры. Такой подход можно с успехом применять если температурная зависимость растворимости белка известна. При отсутствии такой информации можно воспользоваться вторым по распространенности методом кристаллизации белков — методом объемной кристаллизации, основанным на медленной кинетике встраивания крупных молекул белка в формирующуюся кристаллическую решетку. При этом от момента составления пересыщенного раствора до начала роста кристаллов может пройти достаточно большое время, иногда измеряемое сутками. Одинаковое по всему объему пересыщение приводит к множественному зародышеобразованию. Но и в этом методе можно искусственно ограничить область зародышеобразования небольшим объемом кристаллизационной пробы. Известно, что резкие изменения температуры создают центры кристаллизации и стимулируют зародышеобразование. В результате этого зародыш образуется при меньшем пересыщении и его рост происходит медленнее, что уменьшает двойникование. Данный подход был нами опробован на примере ксиланазы, модельного белка, используемого наряду с лизоцимом для кристаллизационных экспериментов. Ксиланаза является более трудным объектом, чем лизоцим, кристаллизуясь, как правило, в виде пластинчатых поликристаллов. Применение подхода «температурного шока», включающего изменение температуры от 5 до 30°C в одной точке капилляра позволило нам существенно уменьшить такое двойникование и вырастить в этом месте капилляра одиночный кристалл (см. рис. 1).

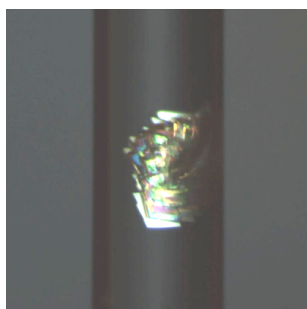
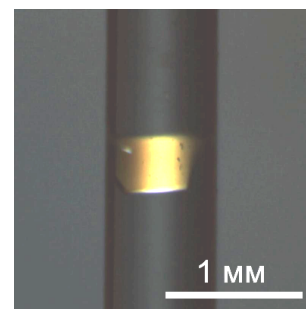


Рис.1. Кристаллы ксиланазы, выращенные в капиллярах.  
Слева: пластинчатый поликристалл, полученный в результате объемной кристаллизации.  
Справа: монокристалл, полученный с помощью «температурного шока».  
Диаметр капилляров равен 0.7 мм.



1. В.В. Сафронов, Н.В. Кривоногова, В.И. Стрелов. IX Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего», Иваново, 13–16 сентября 2016 г., Тезисы докладов, 209.
2. В.В. Сафронов, Н.В. Кривоногова, В.И. Стрелов. Кристаллография, 2018, **63**, 311-313.

### **АНАЛИЗ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЙ КАПЕЛЬ ВИСМУТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ**

Зозуля А.П., Александров В.Д.

*ГОУ ВПО Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, ДНР  
[zozulyanastya@yandex.ua](mailto:zozulyanastya@yandex.ua)*

Имеется ряд работ [1-4] по кристаллизации тонких плёнок висмута, свидетельствующих о разных величинах переохлаждений и характерах кристаллизации в зависимости от используемых подложек. В

данной работе анализируются влияние материала подложек на эти параметры при кристаллизации более массивных капель висмута (массами по 50 мг).

В качестве подложек были использованы алюминий, медь, графит и алунд. Для сравнения были исследованы также капли висмута не на подложках, а находящиеся непосредственно на сплюсненной головке ХК термодпары. Опыты проводили в одинаковых условиях со скоростями  $\sim 0,36$  К/с. Образцы висмута термографировали методом термического циклического анализа (ТЦА) в диапазоне температур 500–560 К. Каждый образец термографировали по 10 раз.

Исследование многократного термоциклирования висмута, как на различных подложках, так и без подложки, указывает, что в процессе нагрева фиксируется одна и та же температура плавления  $T_L = 544$  К, совпадающая со справочными данными [5].

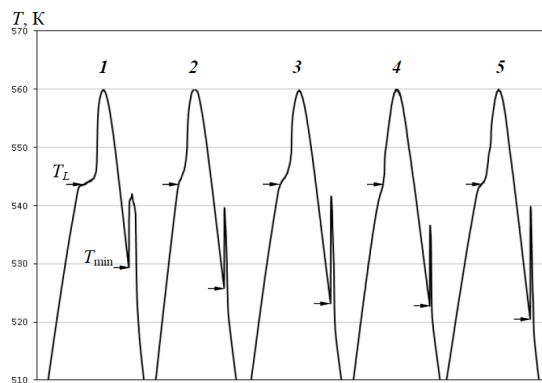


Рис. Термограммы плавления и кристаллизации висмута на подложках: 1) медь; 2) без подложки; 3) алюминий; 4) алунд; 5) графит

Установлено, что:

- в ряду перечисленных подложек, наблюдается рост переохлаждений, относительно температуры плавления, который, вероятно, связан с различной смачиваемостью соответствующих подложек с жидким висмутом;

- во всех случаях кристаллизация висмута носила взрывной характер.

1. С.В. Дукаров и др. *ФИП*, 2013, **11**, № 4, 345-350.
2. С.И. Богатыренко и др. *Физ.-хим. осн. формир. и модиф. микро- и наностр.*, 2007, 38–42.
3. М.М. Колендовский и др. *Адгезия расплавов и пайка материалов*, 2007, 40, 55-62.
4. Yingxuan Li et al. *Nat. Com.*, 2017. DOI: 10.1038/ncomms14462
5. *Свойства элементов*. Справ. / под ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985, 672.

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ $V_2O_5$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ АМИНОВ И АМИДОВ

Теплоногова М.А.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
m.teplonogova@gmail.com*

Одним из подходов к получению оксидных наноматериалов с заданным фазовым составом и микроморфологией является метод возникающих реагентов, основанный на осаждении оксо- или гидроксо соединений металлов в присутствии медленно гидролизующихся реагентов, к которым традиционно относят мочевины и гексаметиленetetрамин (ГМТА). Основным недостатком данного метода является проведение синтеза при относительно низких температурах, что препятствует получению материалов с высокой степенью кристалличности.

Целью работы является разработка методик получения соединений V(IV) путем восстановления  $V_2O_5$  в условиях гидротермально-микроволновой обработки в присутствии ГМТА, меламин или формамида. Были поставлены задачи по экспериментальному выявлению подходящих условий для получения однофазных соединений ванадия(IV) и определению оптимальных условий синтеза (рН растворов, температура и продолжительность синтеза, мольное соотношение реагентов). Восстановление  $V_2O_5$  проводили в условиях гидротермально-микроволновой (ГТМВ) или гидротермальной обработки при температурах 180 или 210°C в течение 5 мин–46 ч. Полученные твердофазные продукты исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). При ГТМВ-обработке  $V_2O_5$  в течение 20 мин в присутствии ГМТА (мольное соотношение ГМТА: $V_2O_5 = 1:1$ ) при стартовых рН растворов от 2 до 4,5 и температуре синтеза 180°C образуется однофазный  $(NH_4)_2V_6O_{16}$ . При рН 1 восстановления  $V_2O_5$  не происходит.

Гидротермальная обработка при 180°C в течение 46 ч при стартовом pH 3 приводит к формированию однофазного  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ . В присутствии меламин (меламин: $\text{V}_2\text{O}_5 = 2:1$ ) при стартовых pH 1–5 образуется неидентифицированная фаза, по-видимому, содержащая ванадий и триазиновые соединения. В присутствии формамида при стартовом pH 2, температуре 210°C и мольном соотношении формамид: $\text{V}_2\text{O}_5$  не менее 5:1 образуется  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ . При большом (100- и 50-кратном) мольном избытке формамида в аналогичных условиях получен однофазный  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ . При сокращении продолжительности синтеза с 20 до 5 минут (при 50-кратном мольном избытке формамида) также образуется  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №17-03-01157.*

### **СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ (НАНОКЛАСТЕРНЫХ) НИКЕЛИТО-КУПРАТО-МАНГАНИТА $\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6$ И КОБАЛЬТО-КУПРАТО-МАНГАНИТА $\text{LaLi}_2\text{CoCuMnO}_6$**

Касенова Ш.Б.<sup>1</sup>, Сагинтаева Ж.И.<sup>1</sup>, Касенов Б.К.<sup>1</sup>, Туртубаева М.О.<sup>2</sup>,  
Куанышбеков Е.Е.<sup>1</sup>, Мустафин Е.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан,*

<sup>2</sup>*Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова, Павлодар, Казахстан,*

<sup>3</sup>*Карагандинский государственный университет им. Е. Букетова, Караганда, Казахстан*

[kasenov1946@mail.ru](mailto:kasenov1946@mail.ru)

Огромный интерес у ученых вызвали открытия эффектов сверхпроводимости у купратов, гигантского и колоссального магнитного сопротивления у манганитов и гигантского значения диэлектрической проницаемости у никелитов редкоземельных элементов, допированных оксидами щелочноземельных металлов [1, 2]. Определенный научный и практический интерес вызывает сочетание купратов, никелитов, кобальтитов и манганитов в одном соединении в виде никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов а также получение их наноразмерных, (нанокластерных) частиц. Ранее нами исследованы двойные и тройные манганиты, хромиты и ферриты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, результаты которых обобщены в монографии [3]. В связи с этим в данной работе приводятся результаты исследований по синтезу и рентгенографии наноразмерных (нанокластерных) частиц новых никелито-купрато-манганита  $\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6$  и кобальто-купрато-манганита  $\text{LaLi}_2\text{CoCuMnO}_6$ . Синтез указанных соединений проводили по керамической технологии с учетом стехиометрических количеств  $\text{La}_2\text{O}_3$  (марки «ос.ч.»),  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (квалификации «ч.д.а.») в интервале 800–1200°C. Низкотемпературный отжиг проводили при 400°C. Наноразмерные (нанокластерные) частицы синтезированных соединений получали на вибрационной мельнице Retsch (Германия) марки «ММ301». Размеры измельченных частиц устанавливали на электронном микроскопе JSPM-5400 Scanning Probe Microscope “LEOL” (Япония). Получены наночастицы (нанокластеры) размерами 50–100 нм. Рентгенофазовый анализ нанокластерных частиц соединений проводили на дифрактометре ДРОН-2,0. Индексирование их рентгенограмм проводили аналитическим методом. Установлено, что оба соединения кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки:  $\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6$  -  $a=13,83\pm 1,97$  Å,  $V^0=2644,16\pm 5,90$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=661,04\pm 1,48$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{рент.}}=4,03$  г/см<sup>3</sup>;  $\text{LaLi}_2\text{CoCuMnO}_6$  -  $a=13,69\pm 1,85$  Å,  $V^0=2563,20\pm 5,56$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=640,80\pm 1,39$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{рент.}}=4,0$  г/см<sup>3</sup>.

*Работа выполнена согласно договору, заключенному между КН МОН РК и Химико-металлургическим институтам им. Ж. Абишева по грантам (ИРН:AP05131317, AP05131333).*

1. Ю.Д. Третьяков, О.А. Брылёв. *Журнал РХО им. Д.И. Менделеева*, 2000, 65, 4, 10–16.
2. Ю. Ерин. *Химия и химика*, 2009, 1, 16–22. <http://chemistryandcheists.narod.ru>
3. Б.К. Касенов, Ш.Б. Касенова, Ж.И. Сагинтаева и др. *Научный мир*, 2017, 416.

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\alpha\text{-MoO}_3$**

Fattakhova Z.A.<sup>1,2</sup>, Zakharova G.S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

[fattahova.zilara@yandex.ru](mailto:fattahova.zilara@yandex.ru)

Molybdenum trioxide ( $\text{MoO}_3$ ) is one of the most important catalysts for selective partial oxidation in modern industry. It is also a promising material in photochromic and electrochromic devices, field emission, gas sensors

and energy storage. There are three basic polymorphs of MoO<sub>3</sub>, i.e., orthorhombic MoO<sub>3</sub> ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>), monoclinic MoO<sub>3</sub> ( $\beta$ -MoO<sub>3</sub>) and hexagonal MoO<sub>3</sub> ( $h$ -MoO<sub>3</sub>), in which  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> is the thermodynamically stable phase. In this paper, we present a novel and efficient hydrothermal synthetic method for the preparation of anisotropic  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanostructures via decomposition and condensation of peroxomolybdic acid, one of the oxo peroxo complexes of molybdenum. The peroxomolybdic acid precursor solution was prepared as follows: of molybdenum powder was dissolved in hydrogen peroxide at 5-10 °C. Then a transparent yellow solution was mixed with oxalic acid dihydrate under stirring for 1 h to obtain a homogeneous consistence. The precursor solution was sealed in a 40 mL autoclave and hydrothermally treated at 160 °C for 24 h. A blue colloidal suspension was obtained; the MoO<sub>3</sub> was separated by vacuum filtration and washed thoroughly with distilled water.

The structure and morphology of the products were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and Raman spectroscopy. All diffraction peaks can be exclusively indexed as the orthorhombic MoO<sub>3</sub> phase with lattice parameters of  $a = 3.989(8)$  Å,  $b = 13.834(2)$  Å,  $c = 3.698(1)$  Å and space group of  $Pbnm$ . No peaks of any other phases are detected which indicate the purity of the final product. The strong diffraction peaks corresponding to  $(0k0)$  reflections show an oriented anisotropic growth of the MoO<sub>3</sub>. The resulting material is rod-like with a diameter of about 90-480 nm and a length of several micrometers. The IR spectrum of MoO<sub>3</sub> shows three peaks at 991, 870, 559 cm<sup>-1</sup>, respectively. The peak at 991 cm<sup>-1</sup> is associated with the Mo=O stretching vibration. The signal at 870 cm<sup>-1</sup> is assigned to the stretching vibration in the Mo-O-Mo bond. The band at 559 cm<sup>-1</sup> is due to the bending mode vibration of the Mo-O-Mo bond, while the O ion is shared by the Mo ions. Raman spectrum of the MoO<sub>3</sub> where fourteen peaks can be observed. The sharpness of the peaks indicates that the corresponding vibrational modes are due to a highly ordered structure. The peak positions are in good agreement with those reported in literature for the orthorhombic  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> crystalline phase. With this novel synthetic route, i.e., using “green” decomposition and condensation reactions in a peroxomolybdic acid solution and using cheap commercial precursors with no participation of templates or catalysts, anisotropic single-crystal  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanostructures can be synthesized easily and efficiently. The hydrothermal temperature, time, and solution composition are the key factors in controlling the structure and morphology of the products.

*This work is supported by Ural Division Russian Academy of Science (project 18-10-3-32).*

### **СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ CeO<sub>2</sub>:La, ПОЛУЧЕННЫХ МИКРОВОЛНОВЫМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ГИДРОКСИДОВ Ce(III), La(III)**

Семенова Т.Г., Кузнецова С.А., Козик В.В.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия  
onm@chem.tsu.ru*

Твердые растворы на основе оксида церия(IV), легированного лантаном(III), благодаря кислородной нестехиометрии, находят применение в качестве ионных проводников, катализаторов, керамических топливных элементов, а также мембран для различных газов (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и др.). Важным этапом исследований таких материалов является полный анализ особенностей их структуры в связи с конкретными условиями синтеза, так как функциональные свойства определяются искажением ближнего порядка атомов. Настоящая работа посвящена установлению влияния содержания легирующей добавки La(III) на состав и структурные параметры твердых растворов CeO<sub>2</sub>:La, полученных микроволновым разложением суспензий гидроксидов Ce(III) и La(III). Суспензию гидроксидов получали сливанием растворов Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с раствором NaOH. После микроволновой обработки суспензии осадки фильтровали и промывали дистиллированной водой. Чистоту твердой фазы контролировали методом качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа. Согласно результатам рентгенофазового анализа, полученные образцы представляют собой твердый раствор на основе CeO<sub>2</sub> кубической структуры, пространственной группы Fm-3m при содержании в них лантана не более 9,4 ат. %. При большем количестве лантана образуется смесь твердого раствора и La(OH)<sub>3</sub>. Чистый CeO<sub>2</sub>, приготовленный в тех же условиях, что и твердые растворы, кристаллизуется с параметрами кристаллической решетки:  $a = 5,413042$  Å. При введении лантана в CeO<sub>2</sub> и увеличении его содержания до 9,4 ат. % наблюдается закономерное возрастание параметров решетки до  $5,492728$  Å (значения уточнены МНК). Доказательством образования твердого раствора является смещение дифракционных максимумов в сторону больших углов с увеличением содержания лантана, а также то, что изменения экспериментальных и теоретических значений параметров решетки твердого раствора CeO<sub>2</sub>:La в зависимости от содержания лантана (1,3 ат.% до 9,4 ат. %) согласуются с правилом Vegard. Учитывая близость ионных радиусов La<sup>3+</sup> (1,04 Å) и Ce<sup>4+</sup> (0,88 Å), можно предположить, CeO<sub>2</sub> с La(III) образует твердый раствор замещения. Согласно уравнению Кима [1], составы твердых растворов, полученные в настоящей работе, соответствуют формулам Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>1,96</sub>-Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>1,83</sub> при содержании La от 1,3 ат.% до 9,4 ат. %. Результаты термического анализа, масс-спектрометрии и ИК спектроскопии указывают на



то, что анионная подрешетка твердых растворов, также как и  $\text{CeO}_2$  разупорядочена из-за вхождения в нее остаточных  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{OH}^-$  групп, что согласуется с работой [2]. Дополнительная обработка образцов при температуре  $600^\circ\text{C}$  приводит к увеличению размера частиц и частичному удалению примесей из анионной подрешетки.

1. А.Б. Щербаков, О.С. Иванова, Н.Я. Спивак и др. *Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия*. – Томск: Издательский дом Томского государственного университета, 2016, С. 116.
2. В.П. Пахарукова, Э.М. Мороз, Д.Ф. Зюзин. *Ж. структ. химии*, 2010, **51(2)**, 288-294.

### ТЕРМОДИНАМИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУЛЬФАТА ЕВРОПИЯ (III) ВОДОРОДОМ

Денисенко Ю.Г.<sup>1,2</sup>

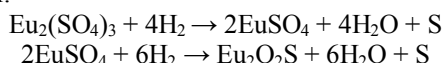
<sup>1</sup>*Институт химии ТюмГУ, Тюмень, Россия*

<sup>2</sup>*Строительный институт ТИУ, Тюмень, Россия*

*y.g.denisenko@utmn.ru*

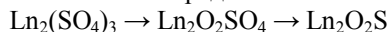
Оксисульфид европия обнаруживает явление геометрической магнитной фрустрации, что делает его перспективным полупроводниковым материалом [1]. Также,  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$  проявляет каталитические свойства при получении чистого водорода в конверсии водяного газа (water-gas shift reaction) [2].

Химические реакции являются сопряженными и последовательно реализуются при восстановлении сульфата европия (III) водородом:

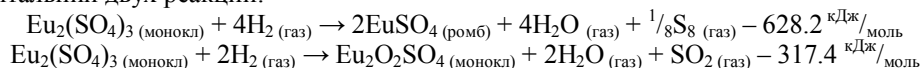


Получение гомогенного порошка сульфата европия (II) возможно при проведение процесса восстановления  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$  при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Повышение температуры приводит к активации процесса восстановления сульфата европия (II) сочетающего в себе как межмолекулярные так и внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции. Несмотря на то, что процесс является восстановительным, ион  $\text{Eu}^{2+}$  окисляется в трехвалентное состояние, выступая наряду с водородом одним из восстановителей в реакции.

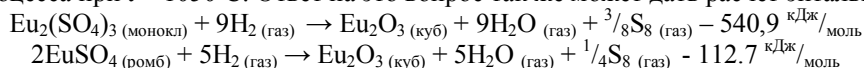
Принципиальным вопросом являются причины отличия процесса восстановления сульфата европия (III) от процессов восстановления сульфатов остальных редкоземельных элементов реализуемых по схеме:



Рассчитав энтальпии двух реакций:



можно отчетливо увидеть, что наиболее термодинамически выгодно восстановление именно до сульфата европия (II), так как в результате этой реакции выделяется гораздо большее количество энергии. Также нельзя не принимать во внимание аномальную склонность европия к двухвалентному состоянию. Важно понять какое именно соединение отвечает за образование побочного продукта  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в результате проведения процесса при  $t > 1050^\circ\text{C}$ . Ответ на это вопрос так же может дать расчет энтальпий реакций:



Очевидно, что за образование оксида европия как побочного продукта отвечает именно сульфат европия (III). Следовательно, при получении оксисульфида европия из сульфата европия (III) важно изначально наиболее эффективно реализовать процесс восстановления до сульфата европия (II) а затем уже повышать температуру для реализации процесса восстановления сульфата европия (II), т.е. проводить реакции последовательно.

1. Q. Zhao, Yu. Zheng, N. Guo et al. *Cryst. Eng. Comm*, 2012, **14**, 6659-6664.
2. S. Tan, S.N. Paglieri, D. Li. *Catal. Comm*, 2016, **73**, 16-21.

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИСУЛЬФАТА ЕВРОПИЯ

Денисенко Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Хридохин Н.А.<sup>1</sup>

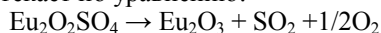
<sup>1</sup>*Институт химии ТюмГУ, Тюмень, Россия*

<sup>2</sup>*Строительный институт ТИУ, Тюмень, Россия*

*y.g.denisenko@utmn.ru*

Оксисульфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) проявляют набор достаточно интересных магнитных свойств. Наличие в оксисульфатах серы как окислительно-восстановительного центра определяет их потенциальное применение в качестве катализаторов процесса конверсии водяного газа, твердооксидных топливных элементов и батарей, материалов для хранения газообразного кислорода [1].

По данным порошковой рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура оксисульфата европия. Кристаллы моноклинной сингонии:  $a = 13.6952(1)$ ,  $b = 4.1929(4)$ ,  $c = 8.1393(2)$  Å,  $\beta = 107.455(4)^\circ$ , пр. гр. C2/c. Выделены три основных элемента структуры: атомы Eu, тетраэдры  $\text{SO}_4$ , атомы ( $\mu$ -O) и проанализировано их координационное окружение. Представлены оригинальные структурные элементы: винтовые 1D-цепочки, состоящие из трехшпачных тригональных призм  $[\text{EuO}_9]$ ; заключенные в кубы из атомов европия сульфатные тетраэдры  $[(\text{SO}_4)\text{Eu}_8]$ ; 1D-цепочки, состоящие из тетраэдров  $[\text{OEu}_4]$ . Обосновано расщепление полос поглощения, отвечающих колебаниям сульфатных групп в ИК-спектре. Соединение  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  устойчиво до температур:  $1026^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере и  $1121^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха. Разложение протекает по уравнению:



Разложение протекает в одну стадию. В атмосфере воздуха оксисульфат европия проявляет наибольшую устойчивость, о чем свидетельствует значительное повышение температуры термического разложения. Данная устойчивость, судя по всему, также связана с наличием в атмосфере кислорода – одного из продуктов реакции, дополнительное образование которого смещает равновесие в сторону исходного вещества. Определенные энтальпии реакций сопоставимы по значениям. В основу определения кинетических характеристик процессов положено уравнение Киссинджера [2] в линеаризованной форме. Энергетический активационный барьер сильно возрастает при переходе от процесса дегидратации кристаллогидрата  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $E_a = 71$  кДж/моль) к процессам разложения сульфатов  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $E_a = 303$  кДж/моль) и  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $E_a = 400$  кДж/моль), хотя и несколько компенсируется возрастанием предэкспоненциального множителя, фактически отражающего увеличение благоприятности стерического фактора энтропии активации. Это указывает на кинетическую усложненность высокотемпературных процессов деструкции сульфатов, по сравнению с дегидратацией, и проявляется на ДСК-кривых значительным расширением пиков.

1. Yu.G. Denisenko, N.A. Khritokhin, O.V. Andreev et al. *J. Sol. State Chem.* 2017, **255**, 219-224.
2. R.L. Blaine, H.E. Kissinger. *Thermochimica acta.* 2012, **540**, 1-6.

### ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ В-ДИКЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА Eu(III)

Зиятдинова Р.М.<sup>1</sup>, Лапаев Д.В.<sup>2</sup>, Крупин А.С.<sup>1</sup>, Князев А.А.<sup>1</sup>, Галяметдинов Ю.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт имени Завойского Е.К. РАН, Казань, Россия  
ruzannochka95@mail.ru

В настоящее время точный контроль температуры необходим во многих областях науки и техники. Среди большого разнообразия термометров наиболее популярными являются датчики температур, основанные на зависимости интенсивности люминесценции и времени затухания от температуры [1]. Их преимущества - миниатюризация, высокая чувствительность, точность и быстрый отклик.

Целью настоящей работы являлось исследование нового термочувствительного люминесцентного материала на основе мезогенного  $\beta$ -дикетонатного комплекса Eu(III). Преимуществом которого являлась высокая фото и термостабильность, отсутствие кристаллизации, хорошая растворимость в органических растворителях и низкая температура плавления. Это позволило получить пленочные материалы как путем напыления из растворов, так и путем плавления комплекса.

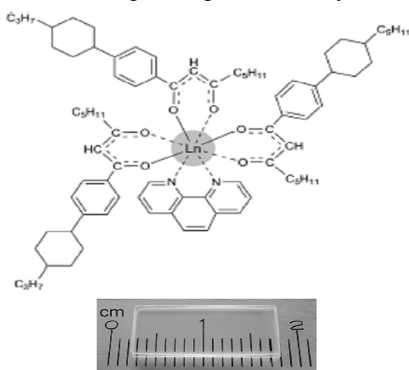


Рис. 1. Химическая структура комплекса  $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{Phen}$  и фотография его застеклованной пленки

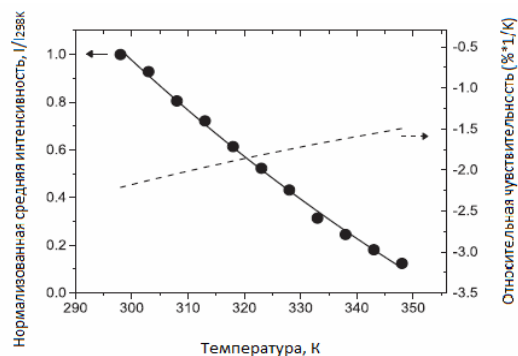


Рис. 2. Зависимость нормализованной средней интенсивности люминесценции и относительной чувствительности пленки комплекса Eu(III) от температуры

Полученные пленки демонстрируют эффективную люминесценцию на длине волны 612 нм, обладают высокой фотостабильностью к действию УФ-излучения и в присутствии кислорода. Наблюдается полная обратимость интенсивности люминесценции и времени затухания, зависящая от температуры. Эти

факторы указывают на то, что пленка является перспективным материалом для использования в качестве многоразовых люминесцентных термометров в диапазоне температур 298-348 К.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, госзадание № 4.5557.2017/БЧ.*

1. P.R.N. Childs, J.R. Greenwood, C.A. Long. *J. Sci. Instrum.*, 2000, **71**, 2959-2978.

### **ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТАХ**

Волкова Т.Г.<sup>1</sup>, Таланова И.О.<sup>2</sup>, Лысенко А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», Иваново, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО ИвГМА МЗ России, Иваново, Россия

[tgvolkova@yandex.ru](mailto:tgvolkova@yandex.ru)

Кристаллам аминокислот свойственен полиморфизм, когда одно и то же вещество кристаллизуется с образованием различных структур, которые могут иметь существенно различные физические и химические свойства, а также разный медицинский эффект [1-3]. Таким образом, особенно в случае с лекарственными веществами, исследование свойств и устойчивости систем межмолекулярных водородных связей, влияющих на полиморфные модификации, является актуальной и важной практической задачей. В настоящей работе была проведена оценка энергии взаимодействия димеров алифатических аминокислот (глицина, аланина, валина, лейцина, изолейцина), построенных по данным Кембриджской кристаллографической базы данных [4]. Квантово-химические расчеты энергии взаимодействия в исследуемом ассоциате и ее декомпозиция были проведены по методу Морокумы (HF/6-31G) (PC GAMESS) [5-7].

**Энергия взаимодействия ( $\Delta E$ ) и ее компоненты, ккал/моль**

Аминокислота	$\Delta E^*$	$E_{es}$	$E_{ex}$	$E_{pl}$	$E_{ct}$	$E_{mix}$
Глицин	-50.32 (-45.91)	-44.66	7.85	-5.91	-6.50	-1.10
Аланин	-15.00 (-12.56)	-15.39	6.18	-2.30	-3.23	-0.26
Валин	-29.22 (26.29)	-25.86	3.74	-3.14	-3.66	-0.30
Лейцин	-32.18 (-29.18)	-28.00	2.97	-3.21	-3.66	-0.28
Изолейцин	-47.94 (-43.26)	-44.05	10.23	-6.62	-6.40	-1.09

\* в скобках приведено значение энергии взаимодействия с учетом BSSE;

$E_{es}$  – электростатическая энергия,  $E_{ex}$  – энергия обменного отталкивания,

$E_{pl}$  – поляризационная энергия,  $E_{ct}$  – энергия переноса заряда,  $E_{mix}$  – энергия смешивания

Показано, что все компоненты энергии взаимодействия двух молекул, за исключением энергии смешивания, дают достаточно большие вклады, причем наибольший вклад дает электростатическое взаимодействие. Наблюдается увеличение  $\Delta E$  от аланина к изолейцину.

1. N. Leonidov, L. Obukhova, O. Okladnova, E. Romanenko. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, 1999, **127**, 603-606.

2. Н.Б. Леонидов, С.И. Успенская, Н.Г. Селезнев, С.В. Гацура. *Российский химический журнал*, 1997, **41**, 82-86.

3. Н.Б. Леонидов, Т.М. Зоркий, А.Э. Масунов, О.П. Гладких, В.П. Вельский, А.В. Дзябченко, С.А. Иванов. *Ж. физ. химии*, 1993, **67**, 2464-2468.

4. Кембриджская кристаллографическая база данных, Cambridge Crystallographic Date Centre (CCDC): <http://www.ccdc.com.ac.uk>.

5. A.A. Granovsky. PCGAMESS version 7.1

6. K. Morokuma, K. Kitaura. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1976, **10**, 325-327.

7. K. Morokuma. *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 1236-1244.

### **ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОЧИСТКУ АГРЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ГАЛИТА**

Нисина О.Е., Лановецкий С.В., Косвинцев О.К.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия* [o.nisina@mail.ru](mailto:o.nisina@mail.ru)

При переработке и обогащении сырья в калийной промышленности ежегодно образуются миллионы тонн твердых галитовых отходов. Они представляют собой кристаллический хлористый натрий, загрязненный примесями сульфата кальция хлористого калия, магния и т.д. Одним из наиболее распространенных путей утилизации галитовых отходов является использование в качестве вторичного сырья при производстве поваренной соли, кальцинированной соды, хлора, хотя их переработка затруднена присутствием кристаллогидратов сульфата кальция и других примесей.

Для оптимизации и интенсификации процесса очистки агрегированных кристаллов галита от кристаллических примесей сульфата кальция и его кристаллогидратов, проведены исследования по влиянию интенсивности и длительности ультразвуковой обработки на остаточное содержание  $\text{CaSO}_4$  в галите. В качестве объектов исследования использовали галитовый отвал, поступающий с обогатительной фабрики СКРУ-1 и хранящаяся на солеотвалах карьерная соль фабрики БКПРУ-1 ПАО «Уралкалий». Обработке подвергали суспензию галита с размерами частиц +1...-8 мм. В качестве жидкой фазы использовали раствор галита насыщенный по NaCl при 25°C. Соотношение фаз Ж:Т составляло 5:1. Эксперименты проводили при частоте ультразвукового излучения 22 кГц с интенсивностью в диапазоне 4,7 – 9,4 Вт/см<sup>2</sup>. Длительность ультразвуковой обработки для суспензий варьировалась от 2 до 6 минут. Интенсивность перемешивания обрабатываемой среды во всех опытах оставалась постоянной и составила  $Re=7500$ . В качестве контрольных опытов проводили гидромеханическую обработку проб галитового отвала и карьерной соли без ультразвуковой обработки. На основании проведенных исследований установлен различный механизм влияния ультразвуковой обработки на эффективность очистки карьерной соли и галитовых отвалов. Показано, что для карьерной соли, благодаря окклюзионному захвату примесей  $\text{CaSO}_4$ , динамика изменения степени очистки на низких интервалах ультразвуковой обработки ( $\leq 5$  Вт/см<sup>2</sup>) происходит менее интенсивно по сравнению с очисткой от кристаллов  $\text{CaSO}_4$  галитовых отвалов. С ростом интенсивности ультразвукового воздействия происходит частичное разрушения кристаллов галита и эффективность очистки карьерной соли резко возрастает. Полученные зависимости могут быть использованы при проектировании технологии очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция и его кристаллогидратов.

### **СТАНДАРТИЗАЦИЯ СУБСТАНЦИИ 3,3',5,5' - ТЕТРАМЕТИЛБЕНЗИДИН ДЛЯ ИНДИКАТОРОВ КОНТРОЛЯ СЛЕДОВ КРОВИ**

Кочетов А.Н.<sup>1,2</sup>, Кузьмина Л.Г.<sup>3</sup>, Носикова Л.А.<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, Россия

<sup>2</sup>Испытательный лабораторный центр ГУП «Московский городской центр дезинфекции», Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва, Россия  
[kochchem@mail.ru](mailto:kochchem@mail.ru)

Одним из необходимых этапов подготовки изделий медицинского назначения к стерилизации является контроль качества предстерилизационной очистки. Выполнение данной задачи возложено на использующиеся уже более тридцати лет комплекты реактивов «Азопирам». Вместе с тем предложен комплект для обнаружения следов крови на основе 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ) [1]. Данный комплект реактивов превосходит существующий как по чувствительности, так и по срокам годности рабочих растворов, при этом расход субстанции на одно определение значительно сокращается. Однако оказалось, что в зависимости от состава и способа кристаллизации ТМБ стабильность и растворимость субстанции значительно отличается. Эти факторы накладывают ограничения на использование субстанции для производства тест-систем данного типа, поскольку получаемые результаты обладают разбросом значений по важным характеристикам в зависимости от применяющегося метода очистки/кристаллизации. Было установлено, что ТМБ предпочтительно использовать в виде основания, а не в виде солянокислой соли, что отчасти согласуется с низкой устойчивостью ТМБ в растворах в присутствии уксусной кислоты. Исследования методами РФА и РСА кристаллических фаз, полученных в различных условиях, позволили идентифицировать кристаллическую форму, обеспечивающую высокую стабильность результатов определения следов крови на медицинском инструментарии. Кристаллографические данные (РСА) для кристаллической формы ТМБ - пр. гр.  $P2_12_12_1$ :  $a = 7.469(1)$ ,  $b = 12.167(1)$ ,  $c = 14.567(2)$  Å,  $Z = 4$ . На основе исследований создана библиотека кристаллографических данных, описывающая различные кристаллические формы титульной субстанции и условия их получения.

1. Крейнгольд С.У., Шестаков К.А., Леви М.И. Патент РФ № 2247372 Приор. от 28.04.2003, Бюл. №6.

### **МЕТОД ТЕМПЕРАТУРНО-УПРАВЛЯЕМОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЕЛКОВ**

Безбах И.Ж., Стрелов В.И., Захаров Б.Г., Сафронов В.В.

*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](mailto:kmikran@spark-mail.ru)

Кристаллизация биоматериалов в настоящее время применяется для нужд биологии и медицины с целью определения пространственных структур органических молекул кристаллографическими методами, что в дальнейшем позволяет проводить как синтез новых веществ с требуемыми свойствами, так и решать фундаментальные вопросы функционирования живых систем в целом. Одним из важнейших факторов,

определяющих успех этих исследований, являются процессы роста кристаллов белков. Эти кристаллы используются для установления пространственной структуры биомакромолекул методами рентгеноструктурного (синхротронного) анализа. Актуальной и важной задачей при этом является разработка новых эффективных методов и аппаратуры получения совершенных кристаллов биомакромолекул, в особенности тех, в которых можно минимизировать влияние внешних воздействий, оптимизировать процессы роста и конструкцию ростовой аппаратуры. Предлагаемый авторами подход заключается в реализации метода температурно-управляемой кристаллизации, обеспечивающего раздельное управление процессом кристаллизации белков на этапе 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 – является значительно более технологичным и эффективным для выращивания высокосовершенных кристаллов по сравнению с традиционными методами. 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 в земных условиях обеспечивается максимально возможное приближение к диффузионным условиям теплопереноса в растворе белка, а в космических условиях – диффузионный режим, т.е. наилучшие условия для самоорганизации макромолекул белка при встраивании их в кристаллическую решётку. При этом процесс кристаллизации биомакромолекул является управляемым и воспроизводимым. На разработанном ростовом оборудовании был осуществлен ряд экспериментов с оптимизированным температурным управлением процессом кристаллизации. Проведение уже наземных экспериментов позволило получить кристаллы белков модельного протеина лизоцима с достаточно высоким пространственным разрешением (до 1,7 Å). На АКА «Фотон-М4» (июль–сентябрь 2014 г.) были проведены успешные летные испытания аппаратуры при выращивании в условиях микрогравитации высокосовершенных кристаллов белка лизоцима. Высокое качество полученных кристаллов – все они характеризовались уровнем дифракционного разрешения не хуже 1,54 Å – свидетельствует, по мнению авторов, о перспективности использования данного метода и аппаратуры. В докладе отражаются результаты экспериментов по выращиванию кристаллов белков в рамках наземных и полетного эксперимента, а также особенности сконструированной аппаратуры и перспективы дальнейшего использования метода.

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КОЛЛОИДНОГО СИНТЕЗА НА ОБРАЗОВАНИЕ СИЛИКАТОВ БАРИЯ, ИСПОЛЬЗУЯ ВЫДЕЛЕННЫЙ ИЗ СЕРПЕНТИНИТОВ ГИДРОСИЛИКАГЕЛЬ

Бегларян А.А.<sup>1,2</sup>, Меликян С.А.<sup>1</sup>, Терзян А.М.<sup>1</sup>, Исаакян А.Р.<sup>1</sup>, Зулумян Н.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения  
Наук\_b@ysu.am

По новой методике из дегидратированных серпентинитов  $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$  выщелачивается гидросиликагель, содержащий до 5.8 % кремнезема  $SiO_2$  [1]. В отличие от известных традиционных форм  $SiO_2$  он обладает высокой химической активностью, обусловленной низкой энергией разрыва силоксановых связей в Si–O–Si мостиках, что объясняется наличием ненасыщенных Si–O(Si) связей в его структуре [2].

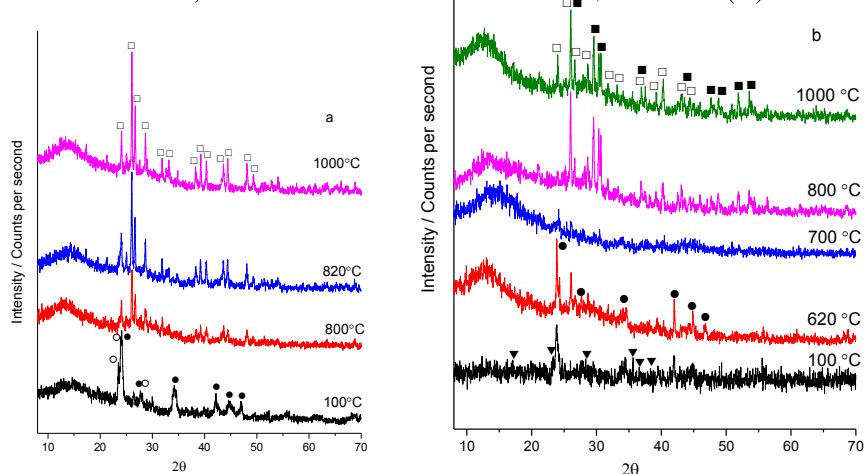


Рис. Дифрактограммы  $BaSiO_3 \cdot H_2O$  (а) и  $BaH_2SiO_4$  (б), термообработанных в температурном интервале от 100 до 1000 °С. ● –  $BaCO_3$ ; ○ –  $BaSiO_3 \cdot H_2O$ ; □ –  $BaSiO_3$ ; ▼ –  $BaH_2SiO_4$ ; ● –  $BaCO_3$ ; ■ –  $Ba_2SiO_4$ ; □ –  $BaSiO_3$ ;

Перемешивание в течение 1 ч кипящей водной суспензии, полученной добавлением раствора из гидроксида натрия NaOH и данного гидросиликагеля к кипящему раствору хлорида бария  $BaCl_2$ , мольное соотношение которых  $SiO_2:NaOH:BaCl_2$  составляет 1:4:2, сопровождается образованием карбоната бария  $BaCO_3$  и

незначительного количества кристаллогидрата силиката бария  $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который при нагреве до  $800^\circ\text{C}$  кристаллизуется в метасиликат бария  $\text{BaSiO}_3$  (Рис. а). Если наоборот кипящий раствор  $\text{BaCl}_2$  добавить к смеси из гидросиликагеля и  $\text{NaOH}$ , то образуется  $\text{BaH}_2\text{SiO}_4$ , термообработка которого до  $700^\circ\text{C}$  приводит к разложению  $\text{BaCO}_3$  и переходу  $\text{BaH}_2\text{SiO}_4$  в аморфное состояние, а при  $800^\circ\text{C}$  уже формируются хорошо окристаллизованные наноразмерные кристаллы ортосиликата бария  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{BaSiO}_3$  (Рис. б).  
Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта № 16YR-1D025.

1. Н.О Зулумян., А.Р. Исаакян, З.Г. Оганесян. *Ж. прикл. химии*, 2007, **80**, № 6, 1045-1047.
2. А.Р. Исаакян, А.А.Бегларян, П.А. Пирумян и др. *Ж. физ. химии*, 2011, **85**, № 1, 78-81.

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ $\text{Sr}^{2+}$ НА ОБРАЗОВАНИЕ СИЛИКАТОВ СТРОНЦИЯ, ИСПОЛЬЗУЯ ВЫДЕЛЕННЫЙ ИЗ СЕРПЕНТИНИТОВ ГИДРОСИЛИКАГЕЛЬ

Бегларян А.А.<sup>1,2</sup>, Меликян С.А.<sup>1</sup>, Терзян А.М.<sup>1</sup>, Исаакян А.Р.<sup>1</sup>, Зулумян Н.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения  
Hayk\_b@ysu.am

По новой методике из дегидратированных серпентинитов  $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  выщелачиванием извлекается гидросиликагель, содержащий до 5.8 % кремнезема  $\text{SiO}_2$  [1]. В отличие от известных традиционных форм  $\text{SiO}_2$  он обладает высокой химической активностью, обусловленной низкой энергией разрыва

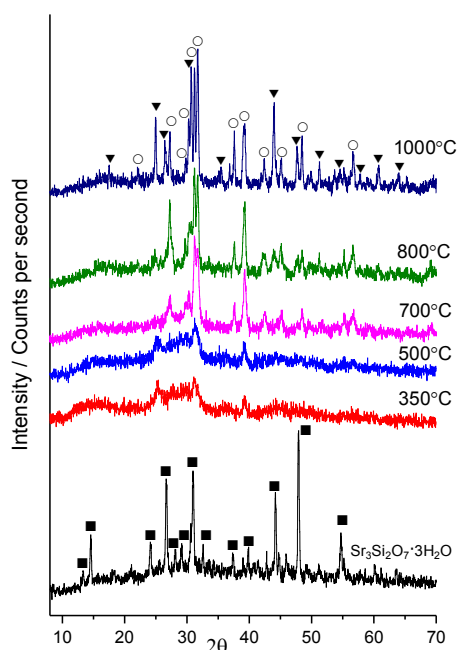


Рис. Дифрактограммы  $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , термообработанного в температурном интервале от  $350$  до  $1000^\circ\text{C}$ . ■— $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; ○— $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ; ▼— $\text{SrSiO}_3$

силоксановых связей в Si—O—Si мостиках, что объясняется наличием ненасыщенных Si—O(Si) связей в его структуре [2]. Перемешивание в течение 1 ч кипящей водной суспензии, приготовленной из гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ , хлорида стронция  $\text{SrCl}_2$  и данного гидросиликагеля, мольное соотношение которых  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{SrCl}_2$  составляет 1:9:2, приводит к формированию кристаллического гидратированного силиката стронция  $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , который при дальнейшем нагреве начиная с температуры  $350^\circ\text{C}$ , после удаления воды начинает кристаллизоваться в силикат стронция типа  $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ . Увеличение концентрации ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в исходной суспензии до получения мольного соотношения  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{SrCl}_2$  равного 1:9:4, способствует образованию другой гидратированной формы силиката стронция  $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , из которой при термообработке до  $350^\circ\text{C}$  начинают формироваться кристаллы ортосиликата стронция  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ , а в области  $700^\circ\text{C}$  наблюдается уже хорошо окристаллизованный наноразмерный  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (Рис.). Нагрев до  $800^\circ\text{C}$  и выше нецелесообразен, поскольку он сопровождается формированием метасиликата стронция  $\text{SrSiO}_3$  наряду с  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (Рис.).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта № 16YR-1D025.

1. Н.О Зулумян., А.Р. Исаакян, З.Г. Оганесян. *Ж. прикл. химии*, 2007, **80**, № 6, 1045-1047.
2. А.Р. Исаакян, А.А.Бегларян, П.А. Пирумян и др. *Ж. физ. химии*, 2011, **85**, № 1, 78-81.

### СИНТЕЗ МАГНЕЗИОХРОМИТА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

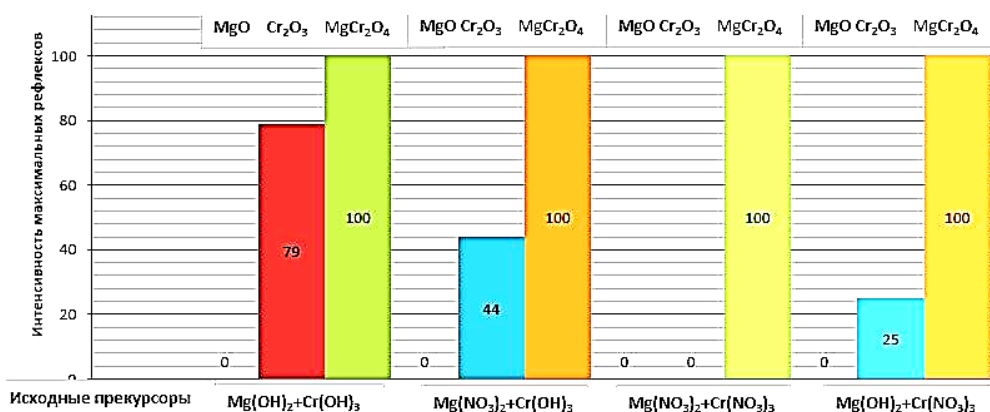
Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Егорова А.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
zyanata@mail.ru

Магнезиохромит, или магнезиальнохромитовая шпинель,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  имеет большое практическое значение в связи с высокой температурой плавления ( $2330\text{--}2350^\circ\text{C}$ ), твердостью, прочностью и

химической стойкостью, сохраняющимися при высокой температуре. Однако синтез магнезиальнхромитовой шпинели осложнен необходимостью использования высоких температур. Для активирования твердофазной реакции смеси прекурсоров в виде гидроксидов и/или нитратов подвергали кратковременной микроволновой обработке (2,45 ГГц, 15 мин). После такой обработки исходные смеси представляли собой рентгеноаморфные вещества, что свидетельствует о существенных изменениях в кристаллических решетках прекурсоров.

После обжига в термической печи при 1000 °С степень закристаллизованности продукта возрастала в ряду смесей прекурсоров:  $Mg(NO_3)_2 + Cr(NO_3)_3 > Mg(OH)_2 + Cr(NO_3)_3 > Mg(NO_3)_2 + Cr(OH)_3 > Mg(OH)_2 + Cr(OH)_3$ . Полученные данные свидетельствуют о том, что при составлении реакционных смесей из всех пар прекурсоров образовывался целевой продукт – магнезиохромит  $MgCr_2O_4$ . 100 % пики во всех случаях соответствовали шпинели (рис.1).



*Рис. 1. Сравнительный анализ фазового состава продуктов синтеза шпинели из различных прекурсоров*

Продукт обжига смеси  $Mg(OH)_2$  и  $Cr(OH)_3$  содержал значительное количество оксида хрома. Пики MgO трудно изолировать в связи с их близким расположением с рефлексами шпинели: межплоскостные расстояния 0,211 и 0,149 нм для MgO (100 %); 0,209 и 0,147 нм для  $MgCr_2O_4$  (54 и 47 % соответственно). Максимальный пик (100 %) для шпинели проявлялся самостоятельно ( $d = 0,251$  нм). Лишь при использовании нитратов магния и хрома в качестве предшественников единственной образующейся фазой являлся магнезиохромит.

## **НАНОМОДИФИКАТОРЫ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ ТВЕРДЕНИЯ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ 3D ПЕЧАТИ**

Артамонова О.В., Славчева Г.С., Шведова М.А.

*Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия  
marishwedowa@mail.ru*

В последнее время инновационным направлением в строительстве является использование 3D-аддитивных технологий. Данная технология позволяет получать в короткие сроки и с минимальными экономическими затратами как малые архитектурные формы сложной геометрии, так и готовые к отделке здания небольших размеров. Одной из основных проблем, возникающих при внедрении 3D печати в строительную индустрию, является создание строительных смесей на основе вяжущих материалов, т.к. строительные смеси для 3D-печати на начальном этапе должны обладать определенными реологическими свойствами, позволяющими подавать строительную смесь из резервуара в головку сопла принтера. И, в то же время, поскольку формирование того или иного объекта происходит послойно, данные смеси должны иметь высокую прочность на ранних сроках твердения, чтобы избежать деформации слоев под собственным весом и весом вышележащей смеси. Одним из эффективных приемов регулирования этих характеристик является введение в исходную сырьевую смесь добавок-модификаторов [1], которые позволяют регулировать как реологические, так и прочностные свойства строительного раствора для 3D печати.

В нашей работе была разработана оригинальная методика синтеза комплексного наномодификатора (КНМ) состава  $SiO_2$  – суперпластификатор (СП), а также изучено его влияние на реологические характеристики, кинетику гидратации и набора прочности цементных систем. Процесс синтеза КНМ подробно описан в работе [2]. Результаты изучения влияния полученной КНМ на реологические характеристики цементного теста показали, что её использование позволяет снизить вязкость цементного теста в 1,3 – 1,5 раза. Одновременно использование КНМ в оптимальной дозировке обеспечивает стабильность реологических характеристик модифицированной цементной системы в период времени, в

2 раза более продолжительный, чем немодифицированной [3]. Результаты определения кинетики гидратации цементных систем показали, что в модифицированном композите уже к 1 суткам достигается степень гидратации 75%, которая характерна для 28 суток эталонной системы. Данные результаты коррелируют с результатами, полученными при изучении кинетики набора прочности цементного камня. Доказано, что в модифицированной системе набор прочности идет более интенсивно – предел прочности при сжатии в 1 сутки твердения для модифицированной системы составляет 64.13 МПа, что соответствует 28 суткам твердения эталонной системы (53.80 МПа). На основании вышеизложенного можно предположить, что полученная КНМ может быть эффективна при введении в цементные смеси, предназначенные для 3D печати.

*Работа выполнена при поддержке гранта 7.10781.2018/11.12*

[1] S. Lim., R.A. Buswell, T.T. Le, et all. *Automation in construction*, 2012, **21**, 262 – 268.

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

[3] Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева. *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*, 2017, **9**, 25 – 41.

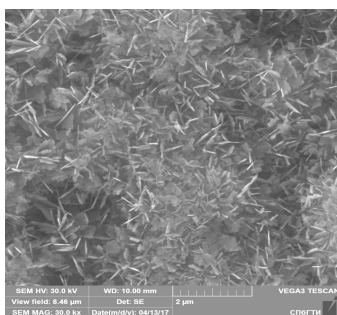
### ТЕНЗОИМПУЛЬСНАЯ СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ АНОДНОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА МЕДИ (II)

Колесников А.А.<sup>1</sup>, Мамчик Н.А.<sup>2</sup>

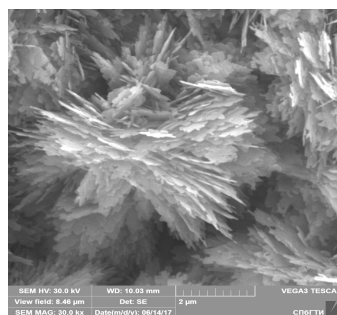
<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), СПб, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики, СПб, Россия  
[wisekaa@bk.ru](mailto:wisekaa@bk.ru)

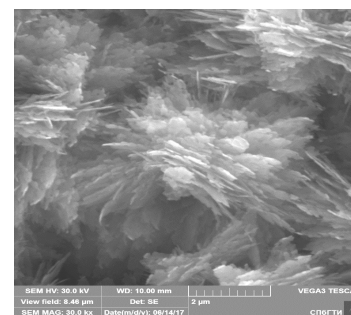
Как мы неоднократно показывали на форумах 2004 – 2016 г.г. ИХР РАН, метод тензоимпульсной регуляции (ТИР) всегда эффективен в любых процессах кристаллизации в конденсированных средах, причём и в сочетании физической стадии нуклеации и роста кристаллов с химическими реакциями. Одна беда (или сюрприз?): предсказать здесь все эффекты и их совокупность (как и для иных нелинейных процессов в диссипативных системах) невозможно. Важно контролировать измеряемые параметры процесса [1,2], что существенно облегчается в электрохимических системах. Анодный гальванический синтез трегерного катализатора – оксида меди (II) на медной фольге (водный раствор 150 г/л NaOH, 10 г/л (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, молибденовый катод, анодная плотность тока 1.5 А/дм<sup>2</sup>, 90°C, 15', конвекция естественная газовой выделением на электродах, сигнал ТИР подаётся на корпус гальванической ванны) выявил идентичность химического состава и каталитических свойств продукта (CuO с решёткой тенорита), но заметными различиями в структуре анодного покрытия, с увеличением эффективной площади кристаллов ( $\eta$ ) и энергетической (по гальваническому току) производительности ( $\xi$ ) анодного синтеза CuO (Рисунок). Образование Na<sub>2</sub>[Cu(OH)<sub>4</sub>] с переносом и восстановлением меди на катоде в режимах 2 и 3 подавлено. При этом трибомеханическая прочность ТИР-покрытий ожидаемо понизилась.



1 Режим: спонтанный  
 $\square(1) = 90 \text{ м}^2(\text{CuO})/\text{м}^2(\text{Cu})$   
 $\xi(1) = 25 \text{ дм}^2(\text{CuO})/\text{Дж}(\text{эл})$



2 Режим: ТИР 500 мкА  
 $\square(2) = 110 \text{ м}^2(\text{CuO})/\text{м}^2(\text{Cu})$   
 $\xi(2) = 30 \text{ дм}^2(\text{CuO})/\text{Дж}(\text{эл})$



3 Режим: ТИР 1000 мкА  
 $\square(3) = 160 \text{ м}^2(\text{CuO})/\text{м}^2(\text{Cu})$   
 $\xi(3) = 61 \text{ дм}^2(\text{CuO})/\text{Дж}(\text{эл})$

*Рисунок. – Планарные фотограммы друз CuO и свойства покрытий в разных режимах анодирования меди (микроскоп Tescan Vega 3, масштаб обций: ширина поля 8.46 мкм)*

1. А.А. Колесников, Н.С. Юдина, Д.В. Зарембо. *Изв. СПбГТИ(ТУ)*, 2016, **34**, 12-17.

2. А.А. Колесников, В.И. Зарембо, В.А. Дёмин, Д.В. Зарембо. *Альтернативная энергетика и экология*, 2011, **6(98)**, 90-98.



## ХАРАКТЕР МИКРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЛЮНЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДИНАМИКИ ЕЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Бельская Л.В.<sup>1,2</sup>, Сарф Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, Омск, Россия

<sup>2</sup>ООО «ХимСервис», Москва, Россия

[Ludab2005@mail.ru](mailto:Ludab2005@mail.ru)

Методом клиновидной дегидратации и динамической межфазной тензиометрии исследована слюна 100 добровольцев (60 женщин, возраст  $48,3 \pm 1,9$  лет и 40 мужчин, возраст  $46,9 \pm 2,5$  лет). Целью исследования являлось установление взаимосвязи вида кристаллограмм и поверхностного натяжения слюны человека в норме. Поверхностное натяжение (ПН) слюны определяли с помощью системы «DSA30S» (KRUSS). ПН оценивали при времени жизни поверхности пузырька 0,01 с (ПН<sub>0,01</sub>), 1с (ПН<sub>1,0</sub>), ПН на коротких временах (до 40 с, ПН<sub>max</sub>), а также равновесное ПН (ПН<sub>∞</sub>).

На первом этапе исследования проведено разделение всей исследуемой выборки на кластеры по ПН (Statistica, StatSoft). Показано, что происходит разбиение на 4 кластера, характеризующиеся различной динамикой поверхностного натяжения во времени (табл.). Для каждого кластера была рассчитана площадь, занятая белковой зоной (по краям капли), и площадь зоны кристаллизации (в центре капли). Доля белковой зоны приведена в табл.

Показатель	Кластер 1, n=39	Кластер 2, n=37	Кластер 3, n=8	Кластер 4, n=15
ПН <sub>0,01</sub> , мН/м	65,64 [63,19; 69,69]	60,64 [58,81; 62,76]	83,59 [75,07; 89,00]	56,95 [49,61; 67,89]
ПН <sub>1,0</sub> , мН/м	64,05 [61,70; 66,62]	58,61 [56,59; 60,69]	74,02 [71,95; 75,48]	47,07 [41,02; 54,92]
ПН <sub>max</sub> , мН/м	59,16 [57,26; 61,30]	52,71 [50,66; 54,49]	53,65 [47,74; 59,56]	36,16 [29,79; 41,99]
ПН <sub>∞</sub> , мН/м	51,69 [49,52; 53,88]	43,51 [37,88; 46,59]	32,89 [31,02; 37,35]	28,69 [27,08; 30,49]
Доля белковой зоны, %	13,25 [8,01; 28,20]	19,03 [8,00; 37,75]	9,08 [4,70; 19,17]	18,21 [7,45; 28,49]

Установлено, что во всех образцах слюны наблюдается четкое системное структуропостроение с разделением на две зоны: краевой аморфной и центральной кристаллической. При этом показано, что наибольшую площадь на кристаллограммах слюны занимают кристаллы солей (более 70 – 75 %). Отмечено, что для образцов, характеризующихся максимальным ПН в начальный момент времени, площадь белковой зоны минимальна (кластер 3), тогда как для кластера 2 и 4 наблюдается обратная картина. Образцы кластера 1 занимают промежуточное положение как по площади белковой зоны, так и по ПН<sub>0,01</sub>. Выявленные закономерности подтверждаются установленными положительной корреляцией по Спирмену ПН с суммарным содержанием α-аминокислот для кластера 2 и 4, а также отрицательной корреляцией ПН с уровнем общего белка и альбумина для кластеров 1 и 3. Что касается равновесного ПН<sub>∞</sub>, то явной закономерности с площадью белковой зоны не выявлено. Поскольку именно вещества белковой природы являются наиболее мощными поверхностно-активными компонентами биологических жидкостей, вероятно, их действие проявляется в начальный момент кристаллизации капли и определяет ее структуропостроение.

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СЛЮНЫ И ЕЕ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Бельская Л.В.<sup>1,2</sup>, Сарф Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, Омск, Россия

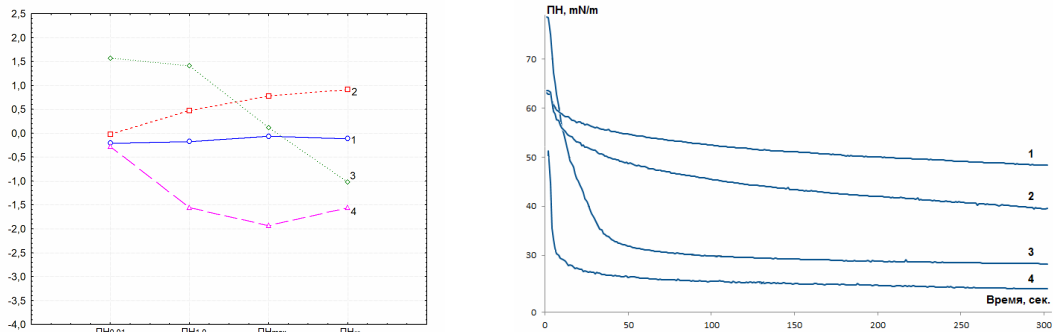
<sup>2</sup>ООО «ХимСервис», Москва, Россия

[Ludab2005@mail.ru](mailto:Ludab2005@mail.ru)

Динамическая межфазная тензиометрия является одним из новых методов изучения поверхностных явлений, происходящих в биологических жидкостях организма человека, в частности в слюне. Цель исследования – изучение показателей динамической межфазной тензиометрии и установление корреляционных взаимосвязей с биохимическим составом слюны. *Материалы и методы.* В исследовании приняли участие 100 добровольцев (60 женщин, возраст  $48,3 \pm 1,9$  лет и 40 мужчин, возраст  $46,9 \pm 2,5$  лет). Поверхностное натяжение (ПН) слюны определяли с помощью системы «DSA30S» (KRUSS). ПН оценивали при времени жизни поверхности пузырька 0,01 с (ПН<sub>0,01</sub>), 1с (ПН<sub>1,0</sub>), ПН на

коротких временах (до 40 с), отражающее влияние поверхностно-активных веществ, содержащихся в высоких концентрациях ( $ПН_{max}$ ), а также равновесное ПН, характеризующее влияние всех поверхностно-активных веществ ( $ПН_{\infty}$ ). Во всех образцах определяли 11 биохимических параметров, включая рН, минеральный и белковый состав.

На первом этапе исследования проведено разделение всей исследуемой выборки на кластеры по ПН (Statistica, StatSoft). Показано, что происходит разбиение на 4 кластера, характеризующиеся различной динамикой ПН во времени (рис.1).



Установлено, что в зависимости от принадлежности к определенному кластеру корреляционные взаимосвязи биохимического состава и ПН отличаются. Так для кластера 1 выявлена положительная корреляция с рН ( $r=0,5628$ ) и отрицательная с содержанием белка и альбумина ( $r=-0,2966$  и  $r=-0,5785$ ). Для кластера 2 установлена положительная взаимосвязь ПН с уровнем калия и хлоридов ( $r=0,3238$  и  $r=0,5388$ ), а также с суммарным содержанием  $\alpha$ -аминокислот ( $r=0,3286$ ). Для кластера 3 показана отрицательная корреляция с Ca/P-коэффициентом ( $r=-0,5952$ ), уровнем белка и альбумина ( $r=-0,7857$  и  $r=-0,5270$ ), а также положительная взаимосвязь с Na/K-коэффициентом ( $r=0,3571$ ). Для кластера 4 установлена только положительная корреляция с суммарным содержанием  $\alpha$ -аминокислот ( $r=0,3429$ ). При этом следует отметить, что статистически достоверных отличий ПН слюны с учетом половозрастной принадлежности выявлено не было.

### **ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ**

Цыганова А.А.

ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», Омск, Россия  
[a.a.tsyganova1993@yandex.ru](mailto:a.a.tsyganova1993@yandex.ru)

В настоящее время ортофосфаты кальция, получившие широкое применение в области восстановления костной ткани, не отвечают всем требованиям, предъявляемым к остеопластическим материалам [1]. С учётом большого разнообразия форм костной ткани требуются материалы с различными характеристиками, этого можно достичь, варьируя состав материала, а так же путем подбора многофункционального матрикса. Для получения наиболее биорезорбируемого, биосовместимого и пористого материала был получен композит на основе альгината натрия и смеси ортофосфатов кальция. В 2% водную суспензию полимера вводили порошок материала (смесь фаз октакальция фосфата, брушита и гидроксилapatита) в количестве 20 масс.% и подвергали интенсивному перемешиванию. Пену помещали в тигель и высушивали при температуре 200 и 400°C.

По результатам РФА получено, что внедрение порошкового материала в матрицу альгината натрия не изменяет его состав. При этом поверхность полученного альгинатного композита выглядит как пористый матрикс, в котором равномерно распределена твердая фаза (рис.1).

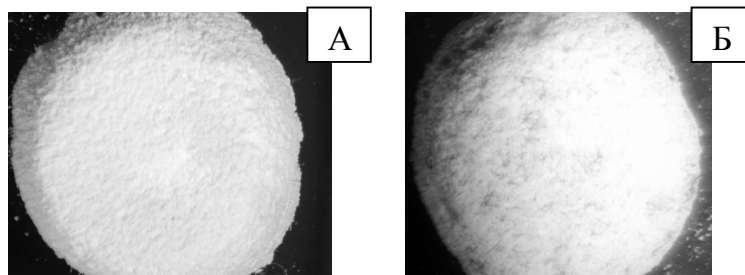


Рис. 1. Композиционный материал на основе альгината натрия  
А) Композит 1, T=200°C, Б) Композит 2, T=400°C.

Методом БЭТ установлено, что удельная поверхность композиционного материала возрастает по сравнению с порошковым материалом от 23 м<sup>2</sup>/г до 37 м<sup>2</sup>/г, причем при увеличении температуры сушки удельная поверхность образца уменьшается до 33 м<sup>2</sup>/г.

Для изучения биорезорбируемости образцов было проведено их растворение в 0,1 М растворе HCl, ацетатном буферном растворе и 0,9% растворе NaCl. Из полученных данных следует, что резорбируемость полученных композитов выше, чем у соответствующего образца без биополимера, при этом при увеличении температуры сушки композита его резорбируемость снижается.

Таким образом, в ходе работы получен композиционный материал, обладающий более развитой поверхностью и скоростью резорбции, по сравнению с материалом, полученным без биополимера.

1. Elliot J. C. *Elsevier*, 1994, 389.

### **ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОГО СТАБИЛИЗАТОРА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГИБРИДНЫХ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСИСТЕМ**

Валуева С.В.

*Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: [svalu67@mail.ru](mailto:svalu67@mail.ru)*

Известно, что биогенный элемент – селен, входящий в состав пищевых продуктов, оказывает антибластическое действие, а между содержанием селена во внешней среде и частотой поражения населения злокачественными опухолями существует обратно пропорциональная зависимость [1]. Известно также, что в условиях дефицита селена наблюдается развитие миокардиодистрофии, атеросклероза, ишемической болезни сердца, инфаркта миокарда и хронического гепатита различной этиологии [2]. В клинической медицине показана эффективность использования наночастиц селена в нуль-валентной форме (Se<sup>0</sup>) в комбинации с известными противоопухолевыми веществами [3]. Ввиду того, что гибридные наносистемы (ГНС) обладают синергизмом свойств исходных компонентов, были синтезированы и изучены ГНС на основе биосовместимых полимерных стабилизаторов (БПС), используемых для получения лекарственных препаратов и БАД [4–6], и наночастиц Se<sup>0</sup>. В настоящей работе в качестве БПС использовали: поливинилпирролидон (ПВП), полиэлектролитный комплекс (ПЭК) додецилсульфата натрия с катионным сополимером N-винилпирролидона и N,N,N,N-триэтилметакрилоилоксиэтиламмоний йодида и бычий сывороточный альбумин (БСА). Целью работы являлось определение кинетических, спектральных и размерных характеристик селеносодержащих ГНС на основе ПВП, ПЭК и БСА широким спектром методов при массовом соотношении Se<sup>0</sup>:БПС  $\nu = 0.1$  ( $\nu = 0.1$  – точка насыщения адсорбционной емкости наночастиц селена [6]). Определены константы скорости формирования ГНС, размерные и спектральные характеристики селеносодержащих наноструктур, их форма, молекулярная масса и плотность. Установлено, что в водном растворе ГНС образуются сферические наноструктуры, характеризующиеся высокой молекулярной массой и значительной плотностью. Полученные результаты составляют физико-химическую основу для модификации полимерных материалов с выраженной физиологической активностью биогенными элементами в нуль-валентной форме.

1. K. Yoshizawa, W.C. Willett, S.J. Morris. *J. Natl. Cancer Inst.*, 1998, **90**, №16, 1219-1224.
2. S.Y. Yu, Y.J. Zhu, W.G. Li. *Biol. Trace Element Res.*, 1997, **51**, №1, 117-124.
3. Y. Wang, H. Hang, L. Yan. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, **140**, 297- 306.
4. С.В. Валуева, Л.Н. Боровикова, А.Я. Волков *Сборник статей по материалам Международной научно-практической конференции «Дни науки»*, 2012, Прага, Чехия, 24-32.
5. С.В. Валуева, Т.Е. Суханова, Н.А. Матвеева и др. *Сб. статей Второй Международной научно-практической конференции «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине» (PhysioMedi)*, 2011, Санкт-Петербург, Россия, 130-137.
6. С.В. Валуева, С.Г. Азизбекян, М.П. Кучинский и др. *Журнал «Нанотехника»*, 2012, № 4(32), 53-58.

### **СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОРОШКОВ КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО СТРОНЦИЕМ**

Стрельникова С.С., Анохин А.С., Андрианов Н.Т., Адршина Е.А.

*ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН», Москва, Россия,  
[strelnikova9372@gmail.com](mailto:strelnikova9372@gmail.com)*

В работе продолжили изучать влияние легирующих добавок, таких как Sr в А-позиции, на синтез и свойства соединений со структурой перовскита La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> (В – Co, Fe, Ni), которые используют для изготовления твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), резистивных материалов и катализаторов.

Порошки состава  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$  синтезировали золь-гель методом [1,2]. В качестве гелеобразователя использовали высокомолекулярный полимер – поливинилпирролидон (ПВП–метод) в количестве 2,5 масс.%. Расчет стехиометрии составов проводили, учитывая потери при прокаливании исходных компонентов. Для приготовления ионного раствора оксиды металлов растворяли в азотной кислоте, нитраты металлов – в дистиллированной воде с учетом произведения растворимости. Полученный раствор смешивали с ПВП магнитной мешалкой при температуре  $80^\circ\text{C}$  до образования однородного геля. Сушку геля проводили в СВЧ–установке до образования микропористого ксерогеля, который обжигали в муфельной печи на воздухе при температуре синтеза  $850^\circ\text{C}$  с выдержкой 3 часа.

Ксерогели и золь-гель порошки изучали с помощью ИК-спектроскопии, дифференциальной термогравиметрии, совмещенной с масс спектроскопией, рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

По данным ДТА установлено, что при введении добавки стронция потери массы снижаются. Для изучения формирования связи металл–кислород были сняты ИК–спектры ксерогеля и порошков, которые показали скопление спектров поглощения в области около  $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии связи металл–кислород. По данным петрографического анализа и СЭМ, порошки  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$  представлены в виде рыхлых агрегатов с размером отдельных частиц до 200 нм (рис. 1).

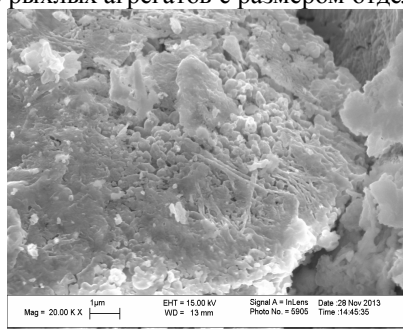


Рис.1. Микрофотография порошка состава  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ . Температура синтеза  $850^\circ\text{C}$ .

Основными фазами являются твердые растворы на основе  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$  и  $\text{SrCoO}_6$ . Эти данные согласуются с данными РФА порошков.

*Работа выполнялась по государственному заданию №007-00129-18-00.*

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. С.С. Стрельникова, Н.Т. Андрианов, А.С. Анохин. *Сборник материалов ISCHEM 2015*, 2015, 208-209.

## **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ЦИНК-ЖЕЛЕЗО ИЗ СУКЦИНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Мокрецов Н.Е.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[ruslanfelix@yandex.ru](mailto:ruslanfelix@yandex.ru)*

Вследствие высокой катодной поляризации и незначительного перенапряжения водорода процессы электролитического осаждения никеля и других металлов подгруппы железа весьма чувствительны даже к небольшим изменениям кислотности. Низкая растворимость гидроксидов металлов подгруппы железа существенно ограничивает область допустимых значений рН электроосаждения и вынуждает использовать кислые электролиты, обладающие низкой рассеивающей способностью и выходом по току. Перспективным способом увеличения рабочего интервала рН может служить введение в электролит соединений, способных образовывать с ионами d-металлов устойчивые комплексы, препятствующие выпадению соответствующих гидроксидов. Эффективным источником лигандов, в частности, могут служить соли дикарбоновых кислот. Немаловажными достоинствами этих соединений являются также дешевизна и возможность их разложения в сточных водах.

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения цинка и железа из сукцинатных электролитов, и разработан электролит для получения двойного сплава цинк-железо. При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения сплавов цинк-железо начальная концентрация  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  варьировала от 0 до 30 г/л,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 30 г/л,  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  – от 50 до 120 г/л,  $\text{KCl}$  – от 0 до 10 г/л, 25% раствор аммиака – до необходимого значения рН (в интервале от 3.0 до 8.0). Диапазон температуры составлял от 18 до  $60^\circ\text{C}$ . Покрытия осаждали с помощью лабораторного блока питания MPS-3005L-3 Matrix. Для поддержания температуры электролита использовался термостат UTU-2 (Польша). Для анализа структуры покрытий использовали метод сканирующей электронной микроскопии, прибор SOLVER 47 PRO (режим полуконтактный). Структуру и состав сплавов изучали на приборе

PHENOM PRO X – настольный сканирующий электронный микроскоп с интегрированной системой EDS (энерго-дисперсионный спектральный анализ). Покрытия осаждали на предварительно подготовленные (обезжиренные и активированные) образцы из ламельной ленты (сталь 08кп). Процесс осаждения проводился при катодной плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>. Исследование электрохимического осаждения Zn-Fe сплавов проводили путем снятия катодных поляризационных кривых из сукцинатных электролитов. Потенциодинамические кривые снимали с использованием потенциостата Р-30J (ООО «Элинс», г. Черноголовка) со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с. Результаты выполненных исследований показывают, что введение в электролиты янтарной кислоты обеспечивает получение равномерных мелкокристаллических покрытий сплавами цинк-железо, имеющих хорошее сцепление с основой и характеризующихся высокой микротвёрдостью и коррозионной стойкостью.

*Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № 4.7104.2017/8.9.*

### **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ И ЦИНК-КОБАЛЬТ ИЗ ТАУРИНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*ruslanfelix@yandex.ru*

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические покрытия изделий цинком, кадмием, оловом. При этом введение в состав антикоррозионных покрытий металлов подгруппы железа позволяет существенно увеличить срок их защитного действия против коррозии. Одним из наиболее перспективных направлений при разработке новых составов растворов для электроосаждения бинарных сплавов является использование соединений, образующих устойчивые растворимые комплексы.

В настоящей работе методами потенциометрии, спектрофотометрии и калориметрии исследованы процессы кислотно-основного взаимодействия и образования комплексов цинка(II), никеля(II) и кобальта(II) в водных растворах таурина (2-амино-этансульфоновой кислоты, H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H) [1,2]. Определены тепловые эффекты и константы диссоциации указанной аминокислоты. Установлена стехиометрия и определены константы устойчивости образующихся координационных соединений. Рассмотрено влияние природы и концентрации «фоновых» электролитов на реализацию исследованных равновесий. Полученные результаты использованы для моделирования соответствующих ионных равновесий в растворах сложных комплексных электролитов.

Исследованы процессы электроосаждения цинка, никеля, кобальта и их сплавов на сталь 08КП. Проанализировано влияние конкурирующих равновесий кислотно-основного взаимодействия и образования комплексов цинка(II), никеля(II), кобальта(II) в многокомпонентном растворе на электрохимические процессы, протекающие на поверхности электрода. Разработаны составы электролитов для нанесения на стальные изделия гальванических сплавов цинк-никель, цинк-кобальт и режимы электроосаждения для получения постоянного химического состава покрытий [3,4]. Результатом использования таурина в составе электролитов является снижение скорости коррозии осаждаемых покрытий при сохранении ими анодного характера защиты стали, а также снижение экологической нагрузки на очистку сточных вод за счёт уменьшения токсичности и концентрации компонентов по сравнению с традиционно используемыми рецептурами.

*Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках Государственного задания (базовая часть), проект 4.7104.2017/8.9.*

1. Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Пырзу Д.Ф. *Ж. физ. химии*, 2015, **89**(2), 351-353.
2. Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Бычкова С.А. *Изв. вузов. Хим. и хим. технол.*, 2016, 59(3), 95-96.
3. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Патент РФ № 2569618. Оpubл. 27.11.2015, Бюл. №33.
4. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Шеханова Я.Р. Патент РФ № 2603526. Оpubл. 27.11.2016, Бюл. №33.

### **РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПРОЦЕССЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Балакин Ю.А.

*ФГБПОУ Медицинский колледж РАМН, Москва, Россия*

*ur.balakin@mail.ru*

Развитие технологий в химии и металлургии все более опирается на достижения науки и применение в производстве методов внешних воздействий (ВнВ) на жидкие и затвердевающие металлы. Накопленные по этой проблеме массивы теоретических и опытных знаний необходимо систематизировать и объединить на новом качественном уровне общей концепции ВнВ на различные процессы передела шихты в отливку.

Целью данной работы является краткое изложение новой теории ВнВ на различные процессы в конденсированных средах: кристаллизации, диспергирования, рафинирования и высокотемпературной обработки расплавов, тепломассопереноса и др., а также направления развития данной теории.

Автором творчески развита методика описания влияния ВнВ на процессы подготовки расплава, разлива и формирования кристаллической структуры литых заготовок. Предложен ряд новых методов на основе синтеза понятий и закономерностей различных фундаментальных наук: термодинамики, статистической физики, механики сплошных сред, физики металлов, металловедения и др.

Разработаны фундаментальные и прикладные представления о влиянии внешней энергии (ВЭ) различных физических полей: акустического, электрического, магнитного и др. на стадии процесса кристаллизации металлов. Получены ответы на основные вопросы теории кристаллизации: как зарождаются и растут кристаллы, каков объем твердой фазы выделяется из расплава и с какой скоростью это происходит при введении в расплав дополнительной ВЭ. Фактически теория кристаллизации металлов «передумана» с учетом ВнВ на них. Результаты многолетней работы обобщены в монографии [1]. Намечены направления развития этой теории.

Впервые выявлена взаимосвязь количества ВЭ, необходимого для устойчивой кристаллизации единицы объема расплава и структурой металла в твердом состоянии. Начата разработка теории модифицирования при ВнВ на расплав. Этой проблеме посвящена работа [2]. Проведена оригинальная разработка применения формализма комплексных чисел при описании энергетике метастабильных состояний расплава при ВнВ на затвердевающий металл. Показана возможность объяснения механизма формирования зародышей новой фазы, и активации нестабильных частиц в металле при ВнВ на расплав, при взаимодействии кластеров с комплексносопряженными энергиями, включая энергию ВнВ.

Результаты работы могут быть использованы магистрами, аспирантами и специалистами для разработки технологических рекомендаций по влиянию ВнВ на процессы в жидких и затвердевающих средах.

1. Ю.А.Балакин. Теоретические основы внешних воздействий на процесс кристаллизации металлов. – М.: Изд-во «Буки Веди», 2014. –148 с.
2. Ю.А.Балакин, М.И.Гладков. Выбор модификаторов при внешнем воздействии на затвердевающий металл: Сборник статей. - Изд-во: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014, 69 с.

### **ОПИСАНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ РАСПЛАВА С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСНЫХ ЧИСЕЛ**

Балакин Ю.А.<sup>1</sup>, Будник А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБПОУ Медицинский колледж РАМН, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Московский государственный университет технологий и управления  
имени К.Г.Разумовского

Развитие теории внешних воздействий (ВнВ) на процессы фазовых переходов показало возможность разработки оригинальной модели описания энергетике метастабильных состояний частиц расплава при его кристаллизации с применением комплексных чисел.

Известно, что устойчивый фазовый переход из жидкого состояния расплава в твердое описывается в теории ВнВ для вещественных размеров зародышей и энергий этих частиц [1].

Отсюда возникла гипотеза о том, что энергетика процесса перехода структурных единиц расплава (СЕР) из нестабильного в стабильное состояние, при фазовом переходе, может быть описана с применением комплексных чисел. Такая метастабильная СЕР имеет энергию, которая формализована комплексным числом, объединяющим как вещественную, так и мнимую часть энергии СЕР в единое целое.

Энергия ВнВ на нестабильную частицу твердой фазы в расплаве  $G_e$  представлена в комплексной форме:

$$G_e = \pm G_{ed} \pm G_{ek} \cdot i,$$

где  $G_{ed}$  и  $G_{ek}$  - коэффициенты при действительной и мнимой ее частях.

Таким же образом может быть представлена суммарная энергия любой метастабильной частицы в расплаве, которая будет состоять из внутренней и внешней энергии, т.е. энергии, поглощенной частицей при ВнВ на расплав. Эти энергии, в частности свободная энергия Гиббса, были представлены в удобной для частицы форме через объемную и поверхностную составляющую.

В результате получим несколько наборов таких частиц (кластеров), которые, взаимодействуя и являясь комплексно сопряженными энергетически, могут образовывать стабильные зародыши новой фазы. Образование таких зародышей возможно, как показала теория, или в переохлажденных, или в перегретых областях расплавов металлов.

На практике литья такие области переохлаждения, или перегрева создаются в расплавах при ВнВ на затвердевающий металл, а также при введении в расплав дроби, микрохолодильников или дисперсными частицами модификаторов.

Процесс увеличения энергии метастабильной частицы в жидком металле это активация кластера за счет ВнВ на расплав. СЕР очень малы, по-существу, малые частицы с размерами в десятки и сотни нанометров. Для их активации нужны большие удельные величины внешней энергии, особенно для формирования вокруг такой СЕР границы, отделяющей ее от остального расплава, т.е. для превращения ее в зародыш твердой фазы, выделяющийся из расплава.

Следовательно, процессы активации малых метастабильных частиц, в основном, поверхностные процессы, которые интенсифицируются нанотехнологиями.

1. Ю.А.Балакин. Теоретические основы внешних воздействий на процесс кристаллизации металлов. – М.: Изд-во «Буки Веди», 2014. –148 с.

### **ПРОЦЕССЫ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКОМПЛЕКСОВ УРАНА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В АЦЕТОНЕ В ПРИСУТСТВИИ АТМОСФЕРНОГО КИСЛОРОДА**

Зажогин А.П., Комяк А.И., Вилейшикова Н.П., Комяк Е.Н.  
*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*  
*zajogin\_an@mail.ru*

Несмотря на обилие накопленного экспериментального материала в области исследования процессов комплексообразования иона уранила, многие важные стороны сложного по физико-химической природе процесса сольватации иона уранила в смесях растворителей остаются пока еще не совсем ясными и требуют всестороннего изучения.

Ионы уранила могут служить на свету либо окислителями, либо сенсбилизаторами реакции окисления другими окислителями, в частности молекулярным кислородом (автоокисление). В связи с наложением этих двух явлений результаты фотохимических исследований в случае наличия доступа воздуха к системе могут быть разнообразными.

Для исследования влияния кислорода воздуха и физико-химических свойств растворов на процессы фотохимического образования комплексов урана нами были использованы спектры электронного поглощения. В качестве объектов исследования нами были выбраны растворы уранилперхлората в ацетоне с добавлением нитрата кальция (2,5 мл 0,45 М УПХА + 125 мкл раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (2М) в ацетоне). Регистрация спектров электронного поглощения в области 335-1000 нм осуществлялась на автоматическом спектрофотометре ПВА (производитель СП «Солар ТИИ»).

Облучение проводилось в герметичных кюветках с доступом воздуха (в), с ограниченным доступом воздуха (пг) и без доступа (г). Совместные результаты для сравнения для всех исследованных систем представлены на рис. 1.

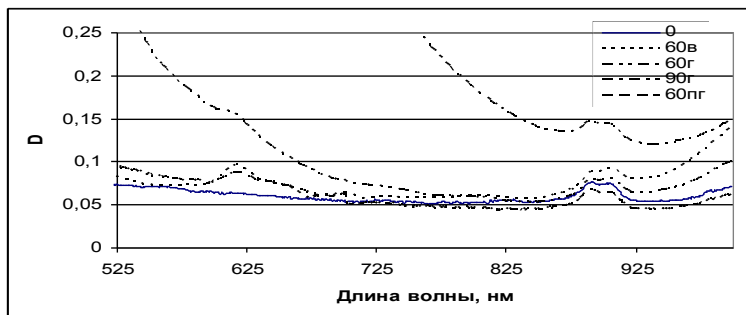


Рис. 1 - Спектры поглощения комплексов урана переменной валентности в различных растворах: 60в и 60пг – с доступом воздуха; 60г и 90г – без доступа воздуха (время облучения в мин)

Сравнение спектров свидетельствует о различии видов образующихся комплексов четырех- и пятивалентного урана и их координационного окружения. Видно, что в системах с доступом кислорода воздуха при облучении в области 625-650 нм появляются новые полосы, принадлежащие комплексам четырех и пятивалентного урана, а около 900 нм обнаруживается поглощение комплексов

трехвалентного урана. В системах без доступа воздуха слабая полоса 625 нм при облучении в течение 60 мин появляется на фоне сильного увеличения поглощения продуктами поликонденсации ацетона. В дальнейшем (90 мин), на фоне сильного поглощения света продуктами поликонденсации, она практически не наблюдается.

### СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКОМПЛЕКСОВ УРАНА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В АЦЕТОНЕ В ПРИСУТСТВИИ АТМОСФЕРНОГО КИСЛОРОДА И ИОНОВ Fe

Зажогин А.П., Комяк А.И., Вилейшикова Н.П., Комяк Е.Н.  
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь  
zajogin\_an@mail.ru

Методами электронного поглощения исследовано влияние физико-химических свойств растворов хлоридов кальция и трехвалентного железа на процессы фотохимического образования нанокластеров комплексов четырех- и пентавалентного урана с органическими лигандами при светодиодном облучении (430—450 нм) растворов уранилперхлоратных ( $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ ) систем в ацетоне с доступом и без доступа кислорода воздуха. Облучение проводилось с помощью светодиода (P=5 мВт) на длине волны 430 нм в герметичных кюветках с доступом воздуха (1), и без доступа (2). Результаты обработки спектров приведены на рисунке: 1 и 2 – система 2,5 мл 0,45 М УПХА + 125 мкл 1 % раствора  $FeCl_3$  в воде. Регистрация спектров электронного поглощения в области 335-1000 нм осуществлялась на автоматическом спектрофотометре ПВА (производитель СП «Солар ТИИ»). Совместные результаты для сравнения для всех исследованных систем представлены на рис. 1.

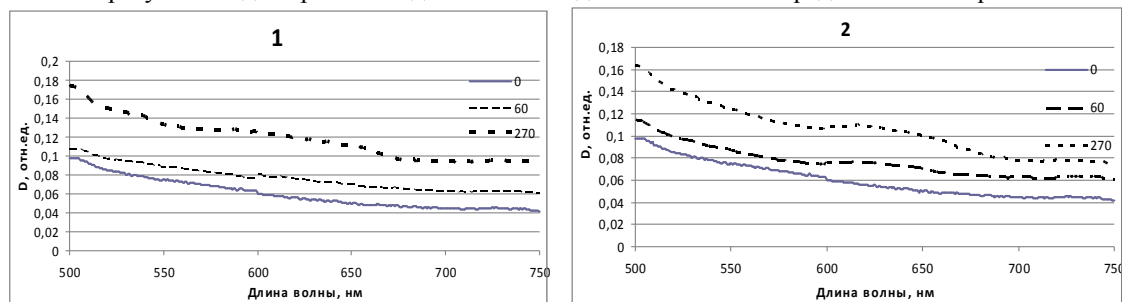


Рис. 1. Спектры электронного поглощения комплексов урана переменной валентности в растворах уранилперхлората в ацетоне с добавлением трехвалентного железа (время облучения в мин): 1 – с доступом воздуха; 2 – без доступа воздуха.

Анализ спектров показывает, что в системах  $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$  в ацетоне с добавлением хлоридов железа и кальция в ацетоне при облучении их в герметичных кюветках происходит более интенсивная фотополимеризация ацетона, а катализатором процесса являются возбужденные комплексы уранила. В реакциях такого типа возбужденные светом ионы уранила окисляют одну часть органической молекулы, а затем снова окисляются другой ее частью до U(VI). Таким образом, ионы уранила выступают как катализаторы дисмутации, активируемой светом. Реакции обоих типов могут иметь место в отсутствие кислорода. В спектрах образцов растворов облученных примерно два часа в кюветках с доступом кислорода воздуха наблюдается появление полос, принадлежащих комплексам четырех- и пентавалентного урана, то есть происходит сенсibilizированное автоокисление органического восстановителя и сопутствующее восстановление U(VI) до U(V) и U(IV). В присутствии же ионов железа эта реакция практически заторможена, за счет совместного процесса окисления U(V) и U(IV) ионами железа и кислорода до U(VI).

### ДИФУЗИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ АЛАНИНА

Родичева Ю.А., Бурмистров В.А., Плужникова А.Д.  
НИИ химии макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия  
rodichevajulia@mail.ru

Аминокислоты необходимы для обеспечения нормального роста, развития и функционирования живых организмов. Они участвуют в обмене веществ, синтезе белка, обеспечивают нормальную работу головного мозга и др. Практически все аминокислоты оптически активны благодаря хиральному



строению и существуют в виде L- и D-оптических изомеров, отличающихся друг от друга биологической активностью и направлением вращения плоскости поляризованного света (левовращающие и правовращающие изомеры). Аминокислоты можно получать из белковых гидролизатов и микробиологическими методами, однако их недостатком является большая чувствительность к малейшим изменениям условий, малый выход продукта, а также возможность получения только L-изомеров. Используя химический синтез, можно получать соединения любой сложности, но в виде рацематов аминокислот, не обладающих оптической активностью, которые нужно разделять. Капиллярный электрофорез и хроматографические методы разделения энантиомеров аминокислот малопродуктивны, в отличие от мембранных методов, разделение в которых осуществляется с помощью пористых и непористых (диффузионных) мембран.

Для исследования кинетики проницаемости L- и D-аланина использовали диффузионные мембраны на основе диацетата целлюлозы (ДАЦ) и гидрата целлюлозы (ГЦ). Мембраны ДАЦ получали методом сухого формования, ГЦ мембраны промышленного производства. Коэффициенты проницаемости определяли кондуктометрическим методом при температурах (293,15-313,15) К. Перед экспериментом диффузионные мембраны, закрепленные в измерительной ячейке, состоящей из двух секций, выдерживали в бидистилляте до достижения равновесной степени набухания. Количество L- или D-аланина, прошедшего через полимерные мембраны, определяли по изменению значений сопротивления бидистиллята, находящегося в одной из секций измерительной ячейки, за определенный промежуток времени. Селективность процесса разделения вычисляли по отношению значений коэффициентов проницаемости L- и D-аланина.

Показано, что коэффициенты проницаемости оптических изомеров аланина увеличиваются при изменении температуры от 293,15К до 313,15К при уменьшении значений селективности процесса разделения. Необходимо отметить, что селективность разделения L- и D-аланина через диффузионную мембрану ДАЦ больше селективности разделения через ГЦ диффузионную мембрану. Длительность эксплуатации (без уменьшения производительности) составляла для мембраны ДАЦ – 7 суток, для ГЦ мембраны – 3 суток.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 4.1929.2017/4.6.*

## **ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ СТенок ИЗЛОЖНИЦЫ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛЕГКОСТЕКЛУЮЩЕГОСЯ СПЛАВА $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$**

Косинская О.Л.

*Днепропетровский государственный технический университет, Каменское, Украина*

*krao@ua.fm*

Как известно, металлические стекла, полученные сверхбыстрым охлаждением расплава ( $>10^6$  К·с<sup>-1</sup>), обладают уникальным сочетанием физических свойств и достаточно давно являются предметом экспериментальных исследований условий образования аморфной структуры. Относительно недавно появился новый класс аморфных материалов – объемные металлические стекла. Как правило, расплавы таких материалов имеют сложный химический состав, высокую вязкость и низкую температуру затвердевания. Вследствие такого сочетания характеристик этих сплавов, возможно получение аморфного состояния в сечениях до нескольких миллиметров, технологический процесс получения массивных аморфных образцов протекает в условиях пониженных скоростей охлаждения (в условиях традиционного литья расплава в изложницу) и нет необходимости в использовании сложного специального оборудования для охлаждения со сверхвысокими скоростями. Эти обстоятельства существенно снижают стоимость аморфных материалов и дают возможности для более широкого применения их в разных отраслях современной техники. Одним из наиболее удобных методов для изучения взаимосвязей между термическими условиями получения и параметрами кристаллизации расплавов является математическое моделирование. Поэтому в работе представлена математическая модель совместного решения тепловой и кинетической задач, примененных к условиям кокильного литья расплава, с помощью которой изучены термические режимы получения и кинетика кристаллизации металлических отливок. В качестве объекта исследований был выбран трехкомпонентный сплав  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ , который известен своей склонностью к объемной аморфизации и демонстрирует переход из аморфного в полностью кристаллическое состояние в относительно широком диапазоне толщин. Кроме того, для данного сплава имеются экспериментальные оценки критической скорости охлаждения и сечения отливки, при которых фиксируется аморфная структура, что позволяет оценить корректность результатов модельных расчетов и физическую адекватность разработанной математической модели. Результаты моделирования получали в виде зависимостей от времени температуры отливки  $T_1$ , доли закристаллизованного объема  $x$ , частоты зарождения  $I$ , скорости роста кристаллов  $u$ , а также в виде зависимости доли закристаллизованного объема  $x$  от величины полутолщины отливок  $l_1$ , для условий литья расплава в медную изложницу с разными толщинами стенки изложницы  $l_2$ .

Показано, что отливки, полученные литьем расплава в изложницу, в зависимости от термических условий, могут быть получены в аморфном, аморфно-кристаллическом и полностью кристаллическом состоянии. Путем изменения толщины стенки изложницы можно добиться изменения интервала обнаружения аморфно-кристаллических структур и этот интервал может изменяться от 1 до 7,8 мм.

### **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ СОСТАВА $\text{Ln}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ**

Горобцов Ф.Ю.<sup>1,2</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский технологический университет ИТХТ, Москва, Россия  
[phigoros@gmail.com](mailto:phigoros@gmail.com)*

В настоящее время большой интерес вызывают такие классы материалов, как нанокристаллические порошки и тонкие пленки. На их свойства влияют как химический состав, так и различные характеристики самого материала – будь то его морфология или, в случае пленки, толщина, адгезия функционального слоя к подложке и т.д. Перспективным методом получения наноструктурированных материалов является золь-гель технология с применением гидролитически активных прекурсоров класса алкокси- $\beta$ -дикетонатов металлов, позволяющая получать продукты в различном виде от нанопорошков до тонких пленок и керамических материалов [1-5]. Иттрий-алюминиевый же гранат, допированный РЗЭ, широко востребован в качестве оптического материала в лазерных и люминесцентных устройствах, а также является перспективным компонентом композиционных материалов, в том числе термобарьерных покрытий. Таким образом, целью данной работы является изучение процесса получения тонких пленок состава  $\text{Ln}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов.

В данной работе рассмотрены процессы синтеза гетеролигандных комплексов класса алкоксоацетилацетонатов металлов. В качестве центральных атомов комплексов выступали катионы иттрия, алюминия, европия и эрбия; источником алкоксильных фрагментов выступал *n*-бутанол. Для контроля процессов деструктивного замещения хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты при термообработке спиртового раствора комплексов металлов использовались методы колебательной и электронной спектроскопии. С применением синтезированных прекурсоров методом dip-coating были получены пленки состава  $\text{Ln}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ ) на кварцевых и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -подложках, которые после термообработки, необходимой для кристаллизации целевой фазы граната, были охарактеризованы методами СЗМ, РФА, ИК-спектроскопии отражения. Из использованных таким образом растворов прекурсоров далее через стадию гидролиза и поликонденсации формировались ксерогели, а в результате дальнейшего прокаливании порошков протекала кристаллизация оксидов состава  $\text{Eu}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Er}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Продукты термообработки исследовались методами РФА и ИК-спектроскопии, а также были изучены их оптические свойства.

*Работа выполнена при частичной (в части синтеза иттрий-алюминиевого граната) финансовой поддержке проекта РНФ №17-73-20181.*

1. Simonenko N.P. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, v. **60**, № 7, p. 795.
2. Egorova T.L., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, v. **61**, № 9, p.1061.
3. Simonenko N.P., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, v. **61**, № 12., p.1505
4. Simonenko N.P., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, v. **61**, № 6, p. 667.
5. Simonenko N.P., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, v. **61**, № 7, p.805.

### **СИНТЕЗ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ НИКЕЛЯ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАЗЛИЧНОГО ТИПА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ NiO**

Иванова В.М.<sup>1,2</sup>, Горобцов Ф.Ю.<sup>1,2</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский технологический университет, Москва, Россия  
[vlada-2@mail.ru](mailto:vlada-2@mail.ru)*

Синтез функциональных наноматериалов, обладающих широким спектром уникальных свойств является актуальной задачей. В последнее время всё чаще привлекает внимание исследователей оксид никеля, который является перспективным полупроводниковым материалом, поэтому находит своё применение при создании газовых сенсоров, в электрохромных устройствах, также является компонентом топливных

элементов и может служить катализатором при гидрировании. На сегодняшний день одним из наиболее универсальных методов и вызывающий большой интерес является золь-гель технология. Частным случаем данного подхода является синтез NiO, где в качестве прекурсора применяется алкоксоацетилацетонат никеля. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса синтеза гетеролигандных комплексов  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{2-x}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_x]$ , используемых в качестве прекурсоров для получения различного типа функциональных наноматериалов на основе оксида никеля.

Синтез алкоксоацетилацетоната никеля проводился путём термообработки раствора ацетилацетоната никеля в н-бутиловом спирте, в результате чего происходило частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты. Этот процесс контролировался с применением электронной и колебательной спектроскопии. Также для характеристики продуктов был использован метод рефрактометрии, а реологические свойства растворов изучались методом ротационной вискозиметрии. Были получены нанодисперсные порошки оксида никеля, которые изучались с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Кристаллизация оксидов из ксерогелей исследовалась также с использованием ТГА/ДСК. Методом dip-coating были получены тонкоплёночные наноструктуры NiO на поверхности кремниевых и стеклянных подложек. Их микроструктура изучалась с помощью РЭМ, а также сканирующей зондовой микроскопией (СЗМ). Полученные оксидные плёнки были изучены с помощью спектроскопии пропускания в ИК-, УФ- и видимой областях спектра. Также были исследованы хемосенсорные свойства полученных наноструктурированных плёнок NiO при детектировании различных газов-аналитов.

1. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **57**, 1521–1528.
2. N.P. Simonenko, V. A. Nikolaev, E. P. Simonenko, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, **61**, 929–939.
3. N.P. Simonenko, E. P. Simonenko, A. S. Mokrushin, V. S. Popov, A. A. Vasiliev, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, **62**, 695–701.

### **ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ПРЕКУРСОРАХ НА ОСНОВЕ $\text{ZrO}_2$ И $4\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}96\text{ZrO}_2$ (МОЛ.%), ПОЛУЧЕННЫХ КРИОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Ломакина Т.Е., Курапова О.Ю.

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
st056239@student.spbu.ru*

Керамика на основе высокосимметричных модификаций  $\text{ZrO}_2$  широко используется в промышленности в качестве твердых электролитов в различных электрохимических сенсорах, медицине для изготовления различных протезов и зубных имплантатов, в автомобилестроении и для авиакосмических задач разработки новых беспилотных аппаратов. Использование новых «мягких» методов синтеза приводит к существенному сдвигу фазовых равновесий, появлению и стабилизации кубических и тетрагональных твердых растворов на основе  $\text{ZrO}_2$  при более низких температурах, чем на равновесных фазовых диаграммах. Таким образом целью данной работы стало исследование последовательности фазовых равновесий в частично-стабилизированном и недопированном диоксиде циркония в зависимости от предыстории системы в интервале 20-1100 °С.

Для данной работы был выбран золь-гель синтез в варианте обратного соосаждения из 0.1 М водного раствора  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с последующей криохимической дегидратацией. В качестве осадителя использовали 1 М водный раствор аммиака, раствор солей добавляли со скоростью 1-2 мл/мин при перемешивании, pH=9-10 ед., T=1-2°C. Свежеприготовленный осадок гидроксидов небольшими порциями помещали в сосуд Дьюара с жидким азотом при перемешивании, замороженный гранулят сушили на воздухе. Полученные аморфные порошки подвергли температурной обработке в течении двух часов при T=550, 800, 1000 и 1100°C. Прекурсоры после синтеза и прокаливания исследовали методами синхронного термического анализа (СТА, STA 409 C/4/G Jupiter, NETZSCH), рентгенофазового анализа (РФА, Bruker «D2 Phaser», Cu-K $\alpha$  излучение,  $\lambda=1,54\text{\AA}$ , с последующей обработкой дифрактограмм по методу Ритвельда, метод лазерной седиментографии (PSD-анализ, Horiba partica LA-950). Было установлено, что в случае состава  $4\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}96\text{ZrO}_2$  (4YSZ) были получены порошки равновесного фазового состава и фазообразование с температурой происходило согласно диаграмме состояния системы  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , Иная ситуация наблюдалась для прекурсоров из недопированного диоксида циркония, а именно во всем интервале исследованных температур имела место кристаллизация смеси тетрагональной и моноклинной фаз. Содержание тетрагональной фазы при 550 °С составляло ~87 вес.% и уменьшалось с ростом температуры вплоть до ~5 вес.%. Получение метастабильной тетрагональной фазы  $\text{ZrO}_2$ , по всей видимости, связано как с высокой дисперсностью порошков, так и природой фазового перехода «аморфная  $\rightarrow$  кристаллическая фаза». Исследование

проведено в рамках НИР специальная стипендия президента для молодых ученых СП-1967.2016.1. Исследования структуры и термоэволюции в прекурсорах методами СТА и РФА проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и «Рентгенодифракционные методы исследования»

### **ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ СОСТАВА $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ И ИХ КОНСОЛИДАЦИЯ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ПРИ СОЗДАНИИ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Калинина М.В.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>2</sup>, Симоненко Е.П.<sup>2</sup>, Глузов О.В.<sup>3</sup>, Мельникова Н.А.<sup>3</sup>, Мурин И.В.<sup>3</sup>, Шичалин О.О.<sup>4,5</sup>, Папынов Е.К.<sup>4,5</sup>, Шилова О.А.<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова, РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>4</sup>*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

<sup>5</sup>*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

<sup>6</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ), Санкт-Петербург, Россия  
egorova.offver@gmail.com*

На сегодняшний день наряду с материалами, характеризующимися кислород-ионной проводимостью [1], все большее внимание привлекают протонные проводники. В частности, твердые растворы на основе церата бария обладают высокими значениями проводимости в среднетемпературном диапазоне и могут использоваться в различных электрохимических устройствах (топливные элементы, газовые сенсоры, электролизеры). При этом с фундаментальной и практической точки зрения значительный интерес представляет исследование системы  $\text{BaO}-\text{CeO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ , так как входящие в неё твёрдые растворы можно отнести к чисто протонным проводникам и она может являться модельной для изучения закономерностей водородного переноса в зависимости от различных факторов (химический состав, температура, состава газовой фазы). Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса синтеза нанопорошков состава  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0,10; 0,15; 0,20$ ) с использованием цитрат-нитратного метода синтеза, а также определение влияния химического состава, условий синтеза и консолидации на структуру, физико-химические и электрофизические свойства полученных нанопорошков и керамики на их основе. На начальном этапе к водному раствору солей  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , смешанных в заданном стехиометрическом соотношении, добавляли моногидрат лимонной кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Полученную смесь упаривали при  $200^\circ\text{C}$  до образования вязкой системы, которая при дальнейшем нагреве самовоспламенялась с образованием вспененных порошков, содержащих остаточный углерод. Их термическое поведение было изучено с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа в токе воздуха ( $250 \text{ мл/мин}$ ) в интервале температур  $20-1000^\circ\text{C}$  (скорость нагрева  $10^\circ/\text{мин}$ ). Опираясь на результаты термического анализа, полученные в ходе окислительно-восстановительной реакции порошки подвергали термообработке при  $900^\circ\text{C}$  в течение 5 часов, после чего проводили их консолидацию методом искрового плазменного спекания (ИПС) при  $700-900^\circ\text{C}$ . Согласно РФА, после термообработки при  $900^\circ\text{C}$  были получены кристаллические нанопорошки состава  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  со средним размером ОКР от 23 ( $x=0,20$ ) до 32 нм ( $x=0,10$ ). По результатам растровой электронной микроскопии, полученные в результате консолидации нанопорошков керамические материалы характеризуются средним размером частиц около 100 нм. Исследование электропроводности полученных твердых электролитов проведено методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур  $250-550^\circ\text{C}$ .

1. Т.Л. Егорова [и др.]. *Ж. неорг. химии*, 2017, **62**, 1283-1293.

### **РАСЧЁТНАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Целищев Ю.Г., Ухин К.О., Нечаев А.И.

*«ИТХ УрО РАН», Пермь, Россия*

*tselishch@yandex.ru*

Одними из значительных сил, возникающих между частицами дисперсных компонентов пористых материалов, при наличии в них жидких компонентов являются капиллярные силы. Эти силы возникают в жидких прослойках, образующихся из жидких компонентов, в местах «контакта» частиц, в небольших порах и капиллярах пористых материалов в процессах их синтеза, получения, модификации и хранения.

Особенностью пористых материалов на основе мезопористой матрицы из оксида кремния с внедрёнными металлоксидными соединениями, полученных темплатным золь-гель методом с гидротермальной обработкой, является высокоорганизованная структура материала, образуемая микро- и нанодисперсными компонентами и характеризующаяся узким распределением пор по размерам. Капиллярные силы оказывают значительное влияние на изменение первоначально-образуемой пористой структуры и дальнейшее её формирование на последующих стадиях получения подобных материалов – сушке и начальных этапах высокотемпературной обработки. Изменения структуры пористых материалов на этих этапах также обусловлены фазовыми превращениями и ориентированной агрегацией окристаллизованных частиц. Вследствие существенных трудностей экспериментального измерения малых по величине капиллярных сил между микрочастицами дисперсных компонентов нами, для их исследований, было использовано расчётное моделирование. В качестве расчётной ячейки выбраны две частицы с прослойкой жидкости между ними, образуемой из жидких компонентов дисперсных композиций или из поглощённых пористым материалом паров жидкостей из окружающей среды. Исследовалось взаимодействие частиц различных размеров и типов «контакта» с формой сферы, конуса и плоскости. Зависимости, используемые в расчётном моделировании, основывались на результатах проведённых нами экспериментальных измерений капиллярных сил. Расчётная модель реализована в среде программирования Lazarus.

По результатам расчётного моделирования определено, что основными параметрами, влияющими на величину капиллярных сил, являются форма и размер частиц дисперсных компонентов, расстояние между ними, тип «контакта» частиц. Менее значимым оказалось влияние угла смачивания частиц жидкостью и коэффициента её поверхностного натяжения, характеризующих природу взаимодействующих компонентов пористых материалов.

Проведена расчётная оценка величины энергии, затрачиваемой на разрушение жидкой прослойки при превышении предельного зазора между частицами вследствие их смещения или разделения. Получено, что величина энергии растёт с увеличением размеров частиц и объёма прослойки. Улучшение смачиваемости частиц компонентами жидкой прослойки также способствует её росту, но в меньшей степени. Предложенная расчётная модель позволяет исследовать влияние капиллярных сил взаимодействия частиц синтезируемых пористых материалов на основе оксида кремния и оценить вклад сил в формировании и эволюции их структуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 17-03-01182\_а.*

## **ФОРМИРОВАНИЕ ТЕКСТУРНЫХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ**

Кондрашова Н.Б., Лебедева И.И., Целищев Ю.Г.  
«ИТХ УрО РАН», Пермь, Россия  
*tselishch@yandex.ru*

Пористые материалы на основе оксидов кремния и алюминия характеризуются развитой поверхностью, упорядоченной структурой и значительным объёмом пор, соразмерных молекулам, широким температурным диапазоном эксплуатации, что делает перспективным их использование в различных отраслях промышленности и при разработке материалов нового поколения.

Целью работы являлось исследование влияния различных параметров синтеза и обработки пористых материалов на основе оксидов кремния и алюминия на формирование их текстурных и структурных свойств. Формирование пористой структуры композиций начинается на стадии образования трехмерного каркаса гидрогеля в процессе жидкофазного гидротермального золь-гель синтеза (ГТС). Для ГТС использовались различные исходные компоненты, оптимальные соотношения которых были определены при исследовании свойств образцов. Также исследовалось влияние изменений температуры ГТС от 90 до 130°C, времени синтеза от 24 до 96 часов и температурно-временных режимов дальнейшей обработки форм-предшественников (ФП) оксидов кремния и алюминия и пористых материалов на их основе на формирование их текстурных и структурных свойств. Наблюдающиеся изменения текстуры и структуры ФП также были обусловлены фазовыми превращениями и ориентированной агрегацией окристаллизованных частиц. Текстурные характеристики материалов определялись по результатам адсорбционных методов их исследования (методы БЭТ, ВЖН, t-plot, Дубинина-Астахова, Дубинина-Радушкевича, Хорват-Кавазое), структурные характеристики определялись с использованием методов РФА и КР-спектроскопии. Удаление оставшихся исходных компонентов и продуктов реакций из ФП и образование мезопористых структур оксидов кремния и алюминия происходит при их высокотемпературной обработке. Необходимые режимы высокотемпературной обработки (температура, скорость нагрева, время выдержки, состав газовой среды) определялись с использованием результатов

термогравиметрических исследований образцов. Получено, что с ростом температуры текстурные характеристики пористых материалов изменяются – улучшаются до ~ 600°C, и, в общем, ухудшаются при ~ 700-1000°C – снижается удельная площадь поверхности и увеличиваются размеры мезо- и микропор, при этом также происходит существенное изменение их фазового состава.

По результатам исследований установлено, что температуры ГТ-синтеза ФП и последующей высокотемпературной обработки пористых материалов на основе оксидов кремния и алюминия являются определяющими факторами формирования их текстурных и структурных свойств. Определены компонентный состав и температурно-временные режимы синтеза и высокотемпературной обработки форм-предшественников, способствующие получению оптимальных свойств мезопористых материалов на основе оксидов кремния и алюминия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 17-03-01182\_а.*

### **ГИДРАТ МЕТАЦЕТАМОЛА – ВЗАИМОСВЯЗЬ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ, СТАБИЛЬНОСТИ И ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА**

Земцова В.М.<sup>1,2</sup>, Рычков Д.А.<sup>1,2</sup>, Болдырева Е.В.<sup>1,2</sup>, Пулхэм К.Р.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Университет Эдинбурга, Эдинбург, Великобритания  
vicizemts49@gmail.com*

Получение новых форм лекарственных препаратов и изучение их свойств играет важную роль в науке и фармацевтической промышленности. В последнее время наряду с поиском и разработкой новых лекарственных препаратов становится актуальной задача усовершенствования уже известных, в том числе, за счёт использования полиморфных модификаций, сокристаллов, солей и гидратов действующего вещества [1]. Однако на сегодняшний день проблемой остается предсказание условий для получения определенной формы, поскольку процесс кристаллизации конкретной формы определяется термодинамическими и кинетическими факторами, которые напрямую связаны с кристаллической структурой.

Как правило, модельными системами для изучения условий получения, стабильности и свойств различных форм служат уже существующие лекарственные препараты или их потенциальные аналоги. Ярким примером таких систем служит парацетамол – ненаркотический анальгетик и антипиретик, для которого было получено и исследовано большое количество различных твердых форм, в то время как для его структурного изомера – метацетамола – на данный момент известно мало данных о наблюдаемых твердых формах, их свойствах и условиях получения.

Исследование различных форм также позволяет установить связь между структурой и свойством получаемых соединений. Целью данной работы было получение и изучение свойств новых форм метацетамола, а также сравнение полученных структур с ранее исследованными для различных форм парацетамола, чтобы установить, как влияет положение всего одной функциональной группы в молекуле на структуру наблюдаемых кристаллических форм и их физико-химические свойства.

В данной работе были получены ранее неизвестные формы – гидрат и сольват метацетамола, их структуры были охарактеризованы методами РСА, РФА и ИК. Также получены новые данные об условиях получения метастабильной формы II [2]. Был проведен кристаллоструктурный анализ гидрата метацетамола, сравнение его структуры с полиморфными модификациями мета- и парацетамола, а также сольватов и гидратов парацетамола. Проведенные исследования позволили объяснить структуру и условия получения новой кристаллической формы – гидрата метацетамола.

1. A.M. Healy et al. *Adv Drug Deliv Rev* 2017, **117**, 25-46.

2. L. McGregor, D.A. Rychkov, P.L. Coster, S. Day, V.A. Drebushchak, A.F. Achkasov, G.S. Nichol, C.R. Pulham, E.V. Boldyreva. *CrystEngComm*, 2015, **17**, 6183–6192.

### **ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ И ТОНКИХ ПЛЁНОК ZrO<sub>2</sub>-xY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, НА ИХ МИКРОСТРУКТУРУ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

Мокрушин А.С.<sup>1</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Букунов К.А.<sup>2,3</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*НИИЯФ МГУ им. Д.В. Скобелевича, Москва, Россия*

*artyom.nano@gmail.com*

Одним из наиболее популярных материалов, используемых при производстве кислородных химических газовых сенсоров, является стабилизированный различными компонентами диоксид циркония. Его уникальные электрические свойства обусловлены типом кристаллической решетки. Пространственная геометрия структуры флюорита позволяет анионам мигрировать по пустотам катионных тетраэдров, причем, чем меньше радиус катиона, тем больше размеры этих пустот. Помимо того, что  $ZrO_2$  может существовать в трех кристаллических модификациях (моноклинной, тетрагональной и кубической), при введении в его структуру  $Y_2O_3$  существуют метастабильные состояния тетрагональной кристаллической решетки:  $t$  (для индивидуального  $ZrO_2$ ),  $t'$  (содержащего небольшое количество допанта) и  $t''$  (при большом содержании допанта), а также  $Zr_3Y_4O_{12}$ . Поэтому идентификация фаз, особенно в материалах в высокодисперсном состоянии, бывает осложнена и применения только рентгенофазового анализа (РФА) бывает недостаточно. При этом Раман-спектроскопия в данном случае является более чувствительным методом. Таким образом, целью данной работы было получение золь-гель методом порошков и тонких плёнок состава плёнок  $ZrO_2-xY_2O_3$  (где  $x=0 - 50$  мол.%), изучение их фазового состава, микроструктуры и газочувствительных свойств. В качестве прекурсоров использовались гетеролигандные комплексы металлов [1], кристаллизация порошков и тонких плёнок происходила на воздухе при  $750^\circ C$  в течении 1 часа. После изучения результатов РФА и Раман-спектроскопии порошков и тонких плёнок было показано, что по мере увеличения содержания  $Y_2O_3$  с 0 до 50 мол. % происходят фазовые превращения  $m-ZrO_2 \rightarrow t'-ZrO_2 \rightarrow t''-ZrO_2 \rightarrow c-ZrO_2 \rightarrow Zr_3Y_4O_{12}$ , сопровождающиеся структурными изменениями. Размер частиц, определенный с помощью растровой электронной микроскопии, уменьшился с  $57 \pm 7$  до  $18 \pm 3$  нм (для порошков) и с  $38 \pm 4$  до  $13 \pm 1$  нм (для плёнок). Также было установлено, что для полученных тонких наноструктурированных плёнок отклик на 20%  $O_2$  при увеличении содержания  $Y_2O_3$  с 0 до 50 мол. % увеличился с 1 до 1.09 (при рабочей температуре  $400^\circ C$ ), а для состава  $Zr_3Y_4O_{12}$  появилась чувствительность к 1%  $H_2$ . Таким образом, получены порошки и тонкие плёнки состава  $ZrO_2-xY_2O_3$  (где  $x=0 - 50$  мол.%), изучен их фазовый состав, микроструктура, газочувствительные свойства. Показано, что плёнки данного состава можно использовать в качестве рецепторных материалов в датчиках резистивного типа на кислород и водород.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-03-00992 А).*

V. G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, A. S. Mokrushin, V. A. Nikolaev, N. T. Kuznetsov.  
*Mendelev Communications*, 2018, **28**, 164–166.

## **ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МОНОСЛОЕ ДИСКОТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА**

Чураков А.А., Копытин К.А., Капралова Т.С.

*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара, Россия  
kirko87@inbox.ru*

К настоящему времени синтезировано и изучено большое количество производных трифенилена с различными по структуре и природе заместителями, проявляющих мезоморфизм. Спектр их использования достаточно широк, они применяются в оптике в виде тонких пленок для жидкокристаллических мониторов, в фотофизике для получения сенсорных покрытий и фотопроводников, в полупроводниковых технологиях и т.д. Кроме того, производные трифенилена можно использовать для получения неподвижных жидких фаз и адсорбционных мономолекулярных слоев, нанесенных на твердый носитель, в газовой хроматографии с целью получения селективных сорбентов и адсорбентов.

Целью данной работы являлось газохроматографическое изучение адсорбции паров полярных органических соединений на углеродном адсорбенте, модифицированном дискотическим жидким кристаллом.

Для модифицирования был выбран углеродный адсорбент Carborack Y (CrY) с удельной поверхностью  $33,6 \text{ м}^2/\text{г}$ ; модификатор – жидкий кристалл 2,3,6,7,10,11-гексакисгептилокситрифенилен (GGOTF). Термодинамические характеристики адсорбции определяли методом газо-адсорбционной хроматографии. Выявлено, что нанесение GGOTF на поверхность углеродного носителя приводит к увеличению констант Генри адсорбции для спиртов нормального и изо-строения. На основе анализа термодинамических характеристик адсорбции для адсорбентов CrY и CrY/GGOTF установлено, что плоские трифениленовые фрагменты дискотика ориентированы параллельно плоскости углеродной поверхности, а заместители от каждого конденсированного кольца ориентируются соосно. Структура монослоя жидкого кристалла содержит некоторые «дефекты», которые представляют собой доступные участки углеродной поверхности. При этом короткие алканы ( $n-C_6$  и  $n-C_7$ ) адсорбируются преимущественно на алкильных фрагментах заместителей, а более длинные  $n$ -алканы, ориентируясь

вдоль направления осей алкоксильных фрагментов, испытывают влияние как углеродной подложки, так и заместителей жидкого кристалла. Для полярных адсорбатов обнаруживается уменьшение подвижности после модифицирования, что связано с проявлением диполь-дипольных и ориентационных взаимодействий из-за наличия кислорода в алкоксильных заместителях молекулы жидкого кристалла.

Таким образом, нанесение GGOTF на поверхность углеродного носителя приводит к формированию плотного экранирующего монослоя, содержащего «дефекты», влияющие на адсорбцию длинноцепочечных алканов и неплоских циклических молекул.

### **СИНТЕЗ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СИСТЕМ $Fe_3O_4 - TiO_2$ ИЗ ЗОЛЕЙ**

Лебедева И.И., Нечаев А.И., Вальцифер И.В.

*«Институт технической химии» Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия  
irene.i.lebedeva@gmail.com*

Синтез систем  $Fe_3O_4 - TiO_2$ , обладающих магнитными и фотокаталитическими свойствами, является перспективной стратегией для достижения эффективной регенерации фотокатализатора. Важными моментами синтеза являются получение хорошо окристаллизованного  $TiO_2$  в форме анатаза и сохранение фазы магнетита  $Fe_3O_4$ , что может быть достигнуто путем введения в суспензию модифицированного  $Fe_3O_4$  золя  $TiO_2$ . Введение промежуточного пассивного слоя между полупроводниками препятствует прямому электрическому контакту и любым электронным взаимодействиям  $Fe_3O_4$  и  $TiO_2$ .

В данной работе защиту поверхности  $Fe_3O_4$  проводили путем модификации его поверхности карбоксильными группами, которые являются универсальными комплексообразующими реагентами для металлоксидных систем. В качестве фотокаталитически активной компоненты использовали  $TiO_2$  Aeroxide P25. Термическую обработку проводили при  $T = 300$  °C, что позволило сохранить в системе кристаллические модификации исходных компонентов.

Исследование методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что для полученных систем характерны изотермы адсорбции с петлей гистерезиса типа H1 – H3 и бимодальное распределение пор по размерам. Удельная поверхность систем  $Fe_3O_4 - TiO_2$  идентична показателю для  $TiO_2$  Aeroxide P25,  $S_{уд} = 75$  м<sup>2</sup>/г, общий объем пор систем увеличивается с 0,212 до 0,492 см<sup>3</sup>/г.

Расчет фотокаталитической активности в реакциях фотодеструкции метиленового оранжевого и метиленового синего, проведенный с использованием модели Легмюра-Хиншельвуда, показал увеличение констант скорости реакций с ростом содержания  $TiO_2$  в образцах. Для салициловой кислоты характерна необратимая адсорбция на полученных системах  $Fe_3O_4 - TiO_2$ .

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект номер 18-03-00964-а).*

### **ТЕРМИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КУМАРИНА**

Щебетовская Н.В.<sup>1</sup>, Щебетовский Е.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка, ДНР*

<sup>2</sup>*Республиканский архитектурно-строительный лицей-интернат ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка, ДНР*

[nvs\\_phyz@mail.ru](mailto:nvs_phyz@mail.ru)

В работе на основании термограмм нагревания и охлаждения кумарина выявлено два вида термического гистерезиса при равновесной и неравновесной кристаллизации.

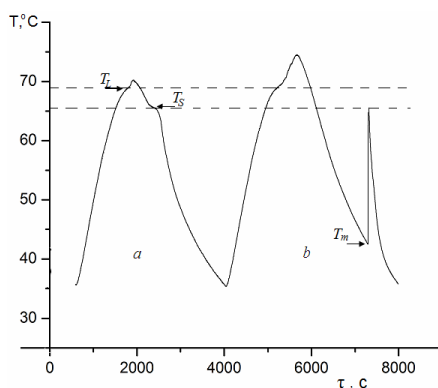
Эксперименты проводили на лабораторной установке для циклического термического анализа методом последовательного термоциклирования. Запись температурных данных осуществлялась с помощью цифрового двухканального термометра UNI-t UT 325 через интерфейс RS-232 на персональный компьютер. Масса образцов составляла 0.2 г.

При небольших прогревах кумарина (рис. а) образцы кристаллизуются равновесно, однако есть разница между температурами плавления  $T_L$  и кристаллизации  $T_S$ , т.е.  $T_S < T_L$ . При совмещении кривых нагревания и охлаждения формируется петля термического гистерезиса первого рода [1].

При достаточно больших прогревах выше  $T_L$  (рис. б) происходит неравновесная кристаллизация при температуре  $T_m$ , затем за счет взрывной кристаллизации температура поднимается до  $T_S$ . В этом случае



при сопоставлении термограмм плавления и кристаллизации возникает термический гистерезис как первого, так и второго рода [1].



Трактовка результатов основывается на том факте, что твердые тела при плавлении практически не перегреваются, а жидкости кристаллизуются при определенном переохлаждении. Возможно, гистерезисные эффекты при плавлении и кристаллизации связаны с реальной структурой вещества.

1. В.Д. Александров, В.А. Постников, С.А. Фролова, О.В. Соболев, Н.В. Щebetовская, А.Ю. Соболев, Е.А. Покинтелица, А.П. Зозуля. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и растворов. Сборник избранных трудов. Часть 2. Донецк: Донбасс, 2018, 413.

### **ПОЛИМЕРНЫЕ ГИДРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА И ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В ТЕХНОЛОГИИ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ**

Константинова Е.П., Николаев П.В., Андрианов А.А., Полякова К.А.  
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

Гексаметилентетрамин (ГМТА, уротропин) – наиболее распространенный катализатор и отвердитель эпоксиднофенольных связующих, применяемых в технологии высоконаполненных пористых интеллектуальных (умных) полимерных композитов, к числу которых относятся пористые абразивные полимерные покрытия и тонкие отрезные абразивные круги (ОАК). Эффективность работы ОАК определяется совокупностью свойств абразивного порошка, адгезионной и когезионной прочностью отвержденного связующего, а также соотношением объемного содержания дисперсных фаз (абразива и пор) в круге и научно обоснованной совокупностью функциональных добавок. Поры в объеме круга создаются летучими продуктами реакций отверждения с участием уротропина, т.е. последний является одновременно и порофором.

В технологии отрезных абразивных кругов применяются жидкие резольные олигомеры на стадии грунтования абразивного порошка и порошковые фенольные связующие (СФП) - на стадии введения-инкрустирования дисперсных функциональных добавок в грунтовочный слой. В составе большинства жидких резольных олигомеров присутствует вода. Небольшое количество воды содержится в исходном СФП, вода вносится в его состав с ГМТА и новолаком. Содержание ГМТА в составе СФП колеблется от 5 до 15 % масс., остальное количество приходится на новолак и функциональные добавки.

Исследование реакционной системы ГМТА - малофенольный новолак марки СФ-012 АМ методом «время желатинизации» показало, что с уменьшением влажности уротропина его активность снижается, т.е. реакционная способность системы ГМТА - новолак зависит от содержания воды в ней. Более того, порошок СФП также сорбирует воду из атмосферы в результате чего верхний слой порошка превращается в монолитную прочную корку. Процесс сорбции воды объясняется образованием гидратных комплексов, в котором вода играет роль переносчика протона от фенольного гидроксидила к атомам азота ГМТА. Образование гидратных комплексов показано методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах наблюдается широкая полоса поглощения в области валентных колебаний, обусловленных водородными связями, и появление новых полос поглощения в области 3012, 2951, 2925  $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести к образованию гидратных комплексов с участием гетероассоциатов новолака, воды, ГМТА и продуктов его гидролиза.

Процесс образования комплексов состава ГМТА-фенолы изучен методом синхронного термического анализа. Показано, что в процессе неизотермического нагрева происходит плавление фенола, а образование комплекса происходит в расплаве. Дальнейшие процессы с участием комплекса протекают с потерями массы и приводят к образованию полимерного связующего сетчатой структуры. Для

модификации свойств формовочных масс предложены жидкие эпоксидные связующие, в составе которых присутствуют низкомолекулярные ди- и полиэпоксидные олигомеры, кислоты и их ангидриды (Пат. 2 614 437<sup>(13)</sup> АО «ИСМА»). Изобретение позволяет улучшить свойства ОАК, а также повысить жизнеспособность формовочных масс – полуфабрикатов для холодного формования ОАК и последующей их бакелизации. Увеличение жизнеспособности обусловлено совокупностью химических процессов с участием воды, ангидрида дикарбоновой кислоты, а также разрушением гидратных комплексов и образованием новых солевых структур состава ГМТА-кислоты – новых «скрытых, латентных» катализаторов и отвердителей в системах, содержащих эпоксиднофенольные связующие.

### **ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ИНДИЯ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ**

Кожемякин Г.Н.<sup>1</sup>, Кийко С.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
Москва, 119333 Россия,*

<sup>2</sup>*Луганский национальный университет им. Владимира Даля, 91034, Луганск,  
[genakozhemyakin@mail.ru](mailto:genakozhemyakin@mail.ru)*

Металлический индий (In) кристаллизуется в гранцентрированной тетрагональной структуре. Индий высокой чистоты широко используется в электронике как легирующий компонент для выращивания монокристаллов полупроводников различных составов и в качестве одного из компонентов в полупроводниковых соединениях InSb, InAs, InP. In переходит в сверхпроводящее состояние при температурах ниже 3.4 К и изменяет тетрагональную структуру на кубическую гранцентрированную для наночастиц с размерами меньше 7 нм [1,2]. Эти свойства In позволяют ожидать новых наноразмерных эффектов, что имеет важное научное и практическое значение.

Температура испарения In при атмосферном давлении составляет 2024 °С. Мы проводили эксперименты испарения In в разреженной атмосфере аргона при давлении  $6 \cdot 10^3$  Па, для снижения температуры его испарения. Расплав In чистотой 6N содержащийся в кварцевом тигле испаряли при температуре 333 °С, а его конденсация происходила на стеклоглеродных подложках при температуре 110 °С. Время испарения составляло 10, 18 и 30 с. Форму частиц и распределение их на подложке изучали в сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LA.

При испарении и конденсации на стеклоглеродных подложках формировались наночастицы In размерами 10-100 нм и кристаллиты с размерами от 100 до 500 нм. Большинство частиц индия имели сферическую форму, но наблюдались также отдельные частицы продолговатой формы. Увеличение времени испарения существенно увеличивало число частиц индия с размерами более 100 нм. Некоторые кристаллиты индия размерами больше 200 нм имели ограниченную поверхность, близкую к сферической форме фуллеренов. Вероятно, такая форма кристаллитов индия является равновесной при этих условиях конденсации.

Для определения диаметров и формы наночастиц In была разработана специальная программа, позволяющая по фотографиям определить эквивалентные их диаметры и коэффициенты формы. Установлено, что наибольшее количество наночастиц индия (~37%) с размерами от 50 до 100 нм формировались при времени испарения 10 с, а с размерами менее 50 нм – не более 10% при всех режимах испарения. Общее количество кристаллитов индия с размерами от 100 до 250 нм составило 48-62% на всех подложках. Увеличение времени испарения до 30 с способствовало формированию до 30% кристаллитов индия с размерами 250-500 нм и возрастанию среднего эквивалентного диаметра частиц индия от 140 до 190 нм. До 52% наночастиц индия имели форму, отличающуюся от сферической, а среднее значение коэффициента формы  $k_f = 1,9$  не зависело от времени испарения. Разработанная методика изучения наночастиц позволяет корректировать технологический процесс их получения методом термического испарения.

1. В. Balamurugan, F.E. Kruijs, S.M. Shivaprasad, O. Dmitrieva, H. Zähres, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 083102.

2. А.А. Набережнов, А.Е. Совестьнов, А.В. Фокин, *ЖТФ*, 2011, **81**, 49–54.

### **ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Sb**

Кожемякин Г.Н.

<sup>1</sup>*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
Москва, 119333 Россия*

[genakozhemyakin@mail.ru](mailto:genakozhemyakin@mail.ru)

Монокристаллы Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Sb являются твердыми растворами с неограниченной растворимостью в соответствии с квазибинарным разрезом InSb-GaSb равновесной диаграммы Ga-In-Sb. Изменение их

состава обеспечивает ширину запрещенной зоны в области 0,17-0,7 эВ [1]. Это позволяет создавать на их основе оптоэлектронные приборы, работающие в инфракрасной области длин волн от 1,7 до 7 мкм [2]. Значительное отличие параметров кристаллической решетки InSb и GaSb, большое расстояние между солидусом и ликвидусом, вызывающее концентрационное переохлаждение у границы раздела фаз, требуют разработки специальных условий для выращивания монокристаллов. В этой связи определение условий роста монокристаллов методом Чохральского имеют научный и практический интерес.

Монокристаллы  $Ga_xIn_{1-x}Sb$  диаметром до 15 мм с содержанием Ga  $x=0.03$  вытягивали на затравку монокристалла InSb в направлении  $\langle 111 \rangle$  в лабораторной установке по Чохральскому. При большем содержании Ga состав затравки отличался на  $x=0.01$ , что обеспечивало уменьшение отличия параметров кристаллической решетки затравки и вытягиваемого монокристалла необходимого для выращивания монокристаллов. Масса расплава составляла 110 г. Скорость вытягивания и частота вращения кристалла составляли 3 мм/ч и 10 об/мин, соответственно. Кварцевый тигель с расплавом не вращался. В качестве исходных материалов использовали Ga, In и Sb чистотой 6N. Перед выращиванием кристаллов проводили синтез расплава в течении 1-2 ч. Процесс роста кристаллов проводили в атмосфере аргона высокой чистоты при избыточном давлении 0.4 атм. Выращенные кристаллы разрезали на образцы с ориентацией параллельно плоскости (211) на электроискровом станке для изучения совершенства структуры и неоднородности распределения компонентов. После резки образцы травили в растворе CP-4 в течение 10-15 с при комнатной температуре. При выращивании партии монокристаллов  $Ga_{0,03}In_{0,97}Sb$  были экспериментально определены оптимальные осевой и радиальный градиенты температуры в твердой фазе, позволяющие вытягивать монокристаллы без трещин. При осевом градиенте температуры 65 К/см и радиальном около 100 К/см в выращенных кристаллах наблюдались трещины длиной до 3 мм, направленные в глубь образца. Уменьшение осевого градиента температуры до 15 К/см и радиального до 5 К/см позволило выращивать монокристаллы  $Ga_{0,03}In_{0,97}Sb$  без трещин. При увеличении содержания Ga до  $x=0.08$  увеличивали градиент температуры в твердой фазе до 18 К/см для снижения концентрационного переохлаждения в расплаве. Для уменьшения плотности дислокаций в выращенных монокристаллах перед их резкой проводили отжиг в воздушной среде в течение 12 ч при температуре  $145 \div 155$  °С, что составляло  $\sim 0,5T_{пл}$  выращенных монокристаллов. Нагрев и охлаждение осуществляли со скоростью 4 К/мин. В результате выполненных экспериментальных исследований определены условия выращивания монокристаллов твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}Sb$  методом Чохральского и разработан отжиг, обеспечивающий снижение плотности дислокаций.

1. S. Collins, A.G. Birdwell, R. Glosser., *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**, 1175 – 1178.
2. V. Vankova, A.W.R. Leitch, J.R. Botha, *J. Cryst. Growth*, 2003, 248, 279 – 283.

### **ВЛИЯНИЕ НИЗКОГО АКСИАЛЬНОГО ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ Ge ВЕРТИКАЛЬНЫМ МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА**

Кожемякин Г.Н., Стрелов В.И., Коробейникова Е.Н.  
*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ  
«Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*  
[genakozhemyakin@mail.ru](mailto:genakozhemyakin@mail.ru)

Одной из сложно устранимых неоднородностей компонентов в монокристаллах полупроводников является слоистость, представляющая собой периодически повторяющиеся слои с повышенной концентрацией легирующих компонентов [1]. Теоретически и экспериментально показано, что слоистость образуется вследствие конвективного перемешивания расплава [2]. Поэтому определение условий снижения конвекции в процессе выращивания монокристаллов полупроводниковых материалов из расплавов является актуальной научной и практической задачей.

Одним из способов снижения конвекции в условиях роста кристаллов является уменьшение аксиального градиента температуры, который в первую очередь влияет на величину скорости конвективных течений в расплаве. Для экспериментального изучения тепломассопереноса при выращивании кристаллов Ge вертикальным методом Бриджмена применяли метод светового ножа [3]. В качестве тигля использовали текстолитовый цилиндр с внутренним диаметром 50 мм, внешним диаметром 60 мм и высотой 100 мм, который имел два взаимно перпендикулярных стеклянных окна для наблюдения течений и освещения жидкости. Применение верхнего резистивного нагревателя позволяло создавать заданный градиент температуры вдоль оси тигля. В качестве затравочного кристалла служила алюминиевая пластина, приклеенная ко дну тигля. Прозрачную модельную жидкость, дистиллированной воде растворяли частицы текстолита размером 40-100 мкм, которые имитировали легирующие компоненты в расплаве германия. Осевой градиент температуры изменяли от 0.1 до 7 К/см. Движение частиц в жидкости наблюдали в вертикальном луче света, который создавали светодиоды, освещающие боковую щель

контейнера. Цифровая видеокамера обеспечивала съемку течений в освещенной плоскости прозрачной жидкости через фронтальное окно. Скорости потоков частиц текстолита были измерены при изучении полученных видеоклипов на компьютере.

Во всех экспериментах моделирования отсутствовала конвекция, а наблюдали только перемещение частиц текстолита со скоростью 0.04–0.1 мм/с при изменении осевого градиента температуры до 4 К/см. Частицы текстолита двигались в направлении сверху вниз, т. е. от нагревателя к алюминиевой пластине. В условиях данного эксперимента при отсутствии конвекции направленное движение микрочастиц сверху вниз может происходить под действием силы тяжести, за счет диффузии и термодиффузии. Установлено, что при увеличении осевого градиента температуры от 2 К/см до 2.7 К/см скорость перемещения частиц увеличивается на 14–57% выше скорости частиц без градиента температуры. Это свидетельствует о том, что при градиентах температуры в расплаве более 2 К/см существенный вклад в массоперенос вносит термодиффузия. В результате выполненных исследований установлено, что при низких осевых градиентах температуры в расплаве при отсутствии конвекции определяющую роль в массопереносе компонентов играет термодиффузия.

1. P.R. Camp. *J. Appl. Phys.* 1954, **25**, 459-463.
2. H.J. Scheel. *J. Crystal Growth.* 2006, **287**, 214-223.
3. G.N. Kozhemyakin. *J. Crystal Growth.* 2003, **257**, 237-244.

### **ТЕПЛОВЫЕ УСЛОВИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВИСМУТ-СУРЬМА**

Кожемякин Г.Н.

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ  
«Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия  
[genakozhemyakin@mail.ru](mailto:genakozhemyakin@mail.ru)*

Висмут (Bi) и сурьма (Sb) являются полуметаллами и кристаллизуются в ромбоэдрической решетке. Они образуют непрерывный ряд твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Зонная структура Bi и  $Bi_{1-x}Sb_x$  определяет их оригинальные электрофизические свойства [1]. Монокристаллы этих твердых растворов являются высокоэффективными термоэлектрическими материалами при температурах ниже 180 К, а в нанокристаллическом состоянии они проявляют квантовые свойства [2,3]. Монокристаллы Bi и  $Bi_{1-x}Sb_x$  растят методами Бриджмена, зонной плавки и Чохральского. Выращивание данных монокристаллов с различной ориентацией плоскости (111) представляет научный и практический интерес.

Известно, что монокристаллы Bi и его сплавы с Sb имеют минимальный коэффициент теплопроводности в направлении  $\langle 111 \rangle$ , что затрудняет их рост в этом направлении. Изучение условий выращивания этих монокристаллов с различной ориентацией плоскости (111) проводили методом Чохральского, позволяющего изменять осевой градиент температуры в растущем кристалле. Для роста использовали монокристаллические затравки диаметром 10 мм с различной ориентацией плоскости (111) к направлению вытягивания. Масса расплава составляла 1600 г. Скорость вытягивания и частота вращения кристаллов составляли 3 мм/ч и 60 об/мин, соответственно. Кварцевый тигель с расплавом вращался в противоположном направлении с частотой 8 об/мин. В качестве исходных материалов использовали Bi и Sb чистотой 6N. Кристаллы выращивали в атмосфере гелия высокой чистоты. Выращенные кристаллы разрезали на образцы в форме шайб на электроискровом станке. Разрезанные образцы кристаллов травили в 40% растворе  $HNO_3$  при комнатной температуре для проверки наличия дефектов. Затем образцы раскалывали в жидком азоте для определения ориентации плоскости (111) и совершенства монокристаллов. При выращивании монокристаллов Bi и  $Bi_{1-x}Sb_x$  регулировали градиент температуры в твердой фазе от 20 до 60 К/см. При росте на монокристаллическую затравку, ориентированную плоскостью (111) перпендикулярно направлению роста с осевым градиентом температуры в кристалле 40–60 К происходила его переориентация и превращение в поликристалл. Однако рост кристаллов с градиентом температуры ниже оптимального приводил к искривленной поверхности плоскости (111), а выше оптимального – к появлению трещин и увеличению плотности дислокаций.

Проведенные эксперименты позволили установить, что для выращивания данных кристаллов в направлении  $\langle 111 \rangle$  необходимо уменьшать градиент температуры до 20 К/см и скорость вытягивания до 0.5 мм/ч. Кроме того, при увеличении концентрации Sb в твердых растворах необходимо увеличивать градиент температуры и снижать скорость вытягивания для уменьшения концентрационного переохлаждения.

1. L.V. Schubnikov, W.J. de Haas, *Nature*, 1930, **126**, 500.
2. P. Kapitza, *Proc. Roy. Soc. (A)*, 1928, **119**, 358.

3. V.S. Zemskov, A.D. Belaya, Y.S. Beluy, G.N. Kozhemyakin, *J. Crystal Growth*. 2000, **212**, 161-166.

**TRANS-1,5-S,S'- VERSUS CIS-1,5-S,S'-COORDINATION  
IN [Ni{M-F<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(S)NHP(S)(OiPr)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]**

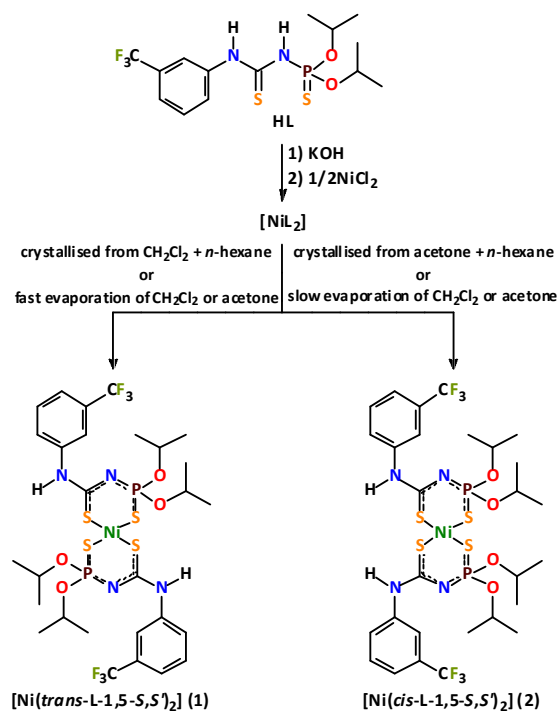
Alexey Y. Isaev,<sup>1)</sup> Maria G. Babashkina,<sup>2)</sup> Yann Garcia,<sup>2)</sup> Damir A. Safin<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup>Institute of Chemistry, University of Tyumen, Tyumen, Russian Federation

<sup>2)</sup>Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium

E-mail: a.y.isaev@utmn.ru

Reaction of the deprotonated *m*-F<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(S)NHP(S)(OiPr)<sub>2</sub> (**HL**) with NiCl<sub>2</sub> leads to the Ni<sup>II</sup> complexes [Ni{*trans*-L-1,5-*S,S'*}]<sub>2</sub> (**1**) and [Ni{*cis*-L-1,5-*S,S'*}]<sub>2</sub> (**2**) [1]. Crystals of **1** were isolated by recrystallisation from a mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and *n*-hexane, or fast evaporation (~12 h) of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> or acetone, while crystals of **2** were isolated by recrystallisation from a mixture of acetone and *n*-hexane, or slow evaporation (~2 days) of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> or acetone (Scheme 1).



**Scheme 1.** Preparation of [Ni{*trans*-L-1,5-*S,S'*}]<sub>2</sub> (**1**) and [Ni{*cis*-L-1,5-*S,S'*}]<sub>2</sub> (**2**)

According to single crystal X-ray diffraction, **1** exhibits a centrosymmetric structure, where the Ni<sup>II</sup> ion is coordinated in a perfect square-planar fashion with the ligands arranged in a *trans*-1,5-*S<sub>2</sub>S'<sub>2</sub>* configuration. Complex **2** crystallized with a slightly distorted square-planar coordination core with the ligands coordinated in a *cis*-1,5-*S<sub>2</sub>S'<sub>2</sub>* configuration.

These complexes are the first examples of Ni<sup>II</sup> complexes containing the same *N*-(thio)phosphorylated thiourea RR'NC(S)NHP(X)(OR'')<sub>2</sub> (X = O, S; R, R' = H, alkyl, aryl; R'' = OiPr, OPh) ligand coordinated to the metal both in the *trans*-1,5-*S<sub>2</sub>S'<sub>2</sub>*- and *cis*-1,5-*S<sub>2</sub>S'<sub>2</sub>*-fashion in the solid state depending on the crystallization conditions.

1. D.A. Safin, M.G. Babashkina, A.Y. Isaev, K. Robeynsb, Y. Garcia. *CrystEngComm*. Submitted 08-Apr-2018

**СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НУКЛЕАЦИИ КРИСТАЛЛОВ  
ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ**

Кидяров Б.И.

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук,  
Новосибирск, Россия  
kidyarov@isp.nsc.ru

Выращивание кристаллов для оптоэлектроники осуществляется из растворов или расплавов, которые кристаллизуются при их значительном переохлаждении [1]. Поскольку процесс нуклеации является случайным, то исследования переохлаждений расплавов, или времен зарождения первого кристалла

осуществляется в серии статистических повторных расплавлений-кристаллизаций расплавов, в то время как при кристаллизации растворов используется метод однократной, или многократной кристаллизации многих идентичных проб [1]. При этом общее число необходимых идентичных испытаний ( $N$ ) предопределяется целями таких исследований, и в том числе зависит от числа факторов, влияние которых предполагается изучить в данном конкретном исследовании, а также от характера процесса нуклеации: гомогенной или гетерогенной [1]. Представление о том, что общее число испытаний должно быть очень высоко, неверно, поскольку это число должно быть достаточным, и его задает только сам экспериментатор в зависимости от целей его исследования [2]. Именно поэтому, половина изданий по прикладной математической статистике содержит фундаментальную часть, посвященную обоснованию статистики «малой выборки», а конкретные исследования случайных физико-химических процессов проводятся с учетом статистических оценок теоретической «малой выборки» [2]. Объем таких исследований, как правило, содержит 5-100 идентичных испытаний [1,3]. При этом типичное число испытаний по статистике «малой выборки» составляет  $N \sim 2-30$  [2]. При исследовании переохлаждений расплавов обычно используется  $N \sim 5$ , а в построении экспериментальных зависимостей используется среднее переохлаждение [3]. С другой стороны, во многих наших исследованиях гетерогенной нуклеации в дальнейшем анализе используется максимально достигнутое переохлаждение раствора ( $\Delta T_{lim}$ ), поскольку именно оно характеризует энергетический барьер нуклеации на «стеклообразной» поверхности стеклянного или фторопластового сосуда ( $\Delta G_g$ ), в то время как основная часть выборки относится к процессу нуклеации на более «активных» и случайных дефектах сосудов. То есть требуемая оценка  $\Delta G_g$  достигается в основном на единичных пробах в серии последовательных испытаний (20-30) многих проб (10-30) при последовательном повышении верхней температуры ( $T^+$ ) приготовления растворов на  $1^\circ\text{C}$  в каждом цикле [1, 4]. Отметим также, что только такие исследования кристаллизации растворов различных солей позволили надежно разбить общую совокупность солей на 9 характерных таксонов по величине предельно достигаемых переохлаждений,  $\Delta T_{lim}$ , и произведениям растворимости растворов  $\sim 150$  солей [4]. Соответственно, на этой основе был впервые предложен дизайн оптимальной технологии роста кристаллов из растворов для оптоэлектроники [4].

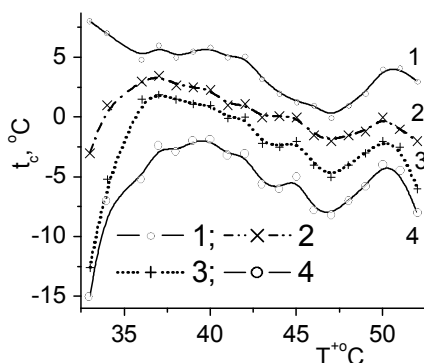
1. Б.И. Кидяров. *Сибирский химический журнал*, 1993, № 2, 5-14.
2. А.И. Кобзарь. *Прикладная математическая статистика для инженеров и научных сотрудников*. М.: Физматлит. 2012.
3. В.Д. Александров. *Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред*. Донецк: Донбасс, 2011.
4. В.И. Kidyarov. *Physics of the Solid State*, 2009, **51**, 1435-1439.

### ЭФФЕКТ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРЕДЕЛЬНЫХ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЙ РАСТВОРОВ СЕЛЕНИТА НАТРИЯ

Кидяров Б.И.

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия [kidyarov@isp.nsc.ru](mailto:kidyarov@isp.nsc.ru)*

Переохлаждения растворов электролитов ( $\Delta T^-$ ) зависят как от природы «соли», так и от термической предыстории ( $T^+$ ), достигая  $6-100^\circ\text{C}$  [1]. Поэтому исследования  $\Delta T^- = f(T^+)$  проведены на многих типах электролитов 1-1, 1-2, 2-1, 2-2, 1-3 [1,2]. С повышением ( $T^+$ ) переохлаждения растворов возрастают до некоторого предела, убывают или имеют экстремум при определенных перегревах раствора,  $\Delta T^+$ . На Рис. представлены зависимости температур начала кристаллизации раствора селенита натрия  $t_c$  от верхней



температуры нагрева,  $T^+$ . Температура насыщения выбранного раствора,  $t_o = 32^\circ\text{C}$ .

Диаграмма состояния «селенит натрия- вода» включает безводную соль, пента-, и окта- гидрат [3]. В данных экспериментах наблюдалось образование пента-гидрата, поэтому возможное фазовое превращение «окта- пента- гидрат» ( $t_i = -8.7^\circ\text{C}$ ) не влияет на зависимость  $\Delta T^- = f(T^+)$ . В то же время фазовое превращение «пента- гидрат  $\rightarrow$  безводный селенит натрия» ( $t_i = 35.9^\circ\text{C}$ ) четко проявляется в максимуме экстремальной зависимости выделенных температур начала кристаллизации всех проб раствора, Рис.

*Рис. Зависимость температуры начала кристаллизации*

( $t_0$ ) проб раствора селенита натрия от его перегрева ( $T^+$ ), 1) первая, 2) средняя, 3) предпоследняя, 4) последняя проба. Число проб,  $N = 20$ .

Это обусловлено тем, что выше  $35.9^\circ\text{C}$  зависимость растворимости безводного селенита натрия имеет ретроградный характер [3]. Уменьшение величины  $\Delta T^-$  с ростом  $\Delta T^+$  выявлено при кристаллизации растворов фторида аммония, нитрата калия, и частично проявляется в некоторых интервалах  $\Delta T^+$  для растворов формиата аммония, фторида рубидия, фторида таллия, нитрита лития, нитрита и нитрата лития, хлорита лития, иодида и перрената натрия, хлорида и иодида рубидия, хлорита, перхлората и ацетата цезия, карбоната калия, сульфата хроматов калия и рубидия, натрия, нитратов магния и никеля, формиата, хлорида и перхлората бария, хлоридов меди, никеля, сульфата, и бромида кобальта, нитратов скандия, эрбия, европия, празеодима, гидроокиси лития, гидроокиси рубидия, ферро-цианида калия. Диаграмма растворимости, предельная величина  $\Delta T^-$ , и зависимость  $\Delta T^- = f(T^+)$  существенно определяют выбор оптимальных режимов роста совершенных кристаллов солей из растворов [4].

1. Б.И. Кидяров. *Сибирский химический журнал*, 1993, № 2, 5-14.
2. Б.И. Кидяров. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 2010, 7, №1, 75-78.
3. А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. *Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник*. Л.: Химия, 1972, 129-130.
4. В.И. Kidyarov. *Physics of the Solid State*, 2009, **51**, 1435-1439.

### ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ЖИДКОСТИ КАК ПЕРЕХОД АКТИВИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЧЕРЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР

Власов В.А.

*Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН, Тюмень, Россия*

*vlasov.ikz@gmail.com*

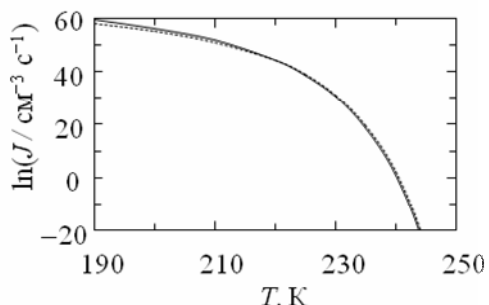
Жидкость может существовать в метастабильном (переохлажденном) состоянии только потому, что метастабильное состояние отделено от стабильного состояния некоторым энергетическим барьером. Преодоление этого барьера происходит в результате появления и роста зародышей новой стабильной кристаллической фазы. Образование одиночного стабильного кристаллического зародыша можно рассматривать как элементарный акт процесса нуклеации. Тогда в рамках подхода активированного комплекса [1] можно найти количество этих элементарных актов, происходящих в единице объема переохлажденной жидкости в единицу времени, т.е. данный подход позволяет найти скорость нуклеации  $J$ . В результате получим, что

$$J = Z \frac{kT}{h} c^* = Z \frac{kT}{hx_1} \exp(-W^* / kT)$$

где

$$Z = \frac{\ln^2(p_{l-v} / p_{s-v})}{8px_s} (kT/y)^{3/2}, \quad W^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\ln^2(p_{l-v} / p_{s-v})} (x_s / kT)^2.$$

Здесь  $Z$  – фактор Зельдовича, который в рамках подхода активированного комплекса выступает в качестве трансмиссионного коэффициента;  $c^*$  – концентрация критических зародышей в единице объема переохлажденной жидкости;  $W^*$  – работа образования критического зародыша;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $h$  – постоянная Планка;  $v_l$  и  $v_s$  – объем, приходящийся на одну молекулу в жидкой и твердой фазе, соответственно;  $p_{l-v}$  и  $p_{s-v}$  – давления равновесия жидкость–пар и твердая фаза–пар, соответственно;  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения между жидкостью и твердой фазой. В полученном выражении для скорости нуклеации присутствует только одна трудноопределяемая величина  $\sigma$ . На рисунке приведены результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных для воды. При получении расчетных данных считалось, что  $\sigma = 24.8 \cdot 10^{-3} + 0.1 \cdot 10^{-3}(T - 235) \text{ Дж/м}^2$  [3].



*Рис. Скорость гомогенной нуклеации в зависимости от температуры в случае фазового перехода переохлажденная вода–лед. Пунктирная линия – аппроксимация экспериментальных данных [2]; сплошная линия – расчетные данные, полученные в рамках подхода активированного комплекса.*

1. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. *Теория абсолютных скоростей реакций*. М.: Государственное издательство иностранной литературы, 1948.

- L. Ickes, A. Welti, C. Hoose, U. Lohmann. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 5514–5537.
- L. Granasy, T. Puzsai, P.F. James. *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 6157–6168.

### ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА 20.5 ВЕС.% НАФТАЛИНА-79.5 ВЕС.% О-ТЕРФЕНИЛА

Александров В.Д., Покинтелица Е.А.

ГОУ ВПО Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, ДНР  
lnk0013@gmail.com

Методом циклического термического анализа изучены особенности кристаллизации эвтектического сплава углеводородов о-терфенила (79.5 вес.%) и нафталина (20.5 вес.%).

Установлено, что слабо прогретые расплавы кристаллизуются изотермически при температуре  $T_5=298$  К, лежащей ниже температуры плавления эвтектики  $T_L=304$  К.

На кривых охлаждения расплавов, ранее прогретых выше «критической» температуры  $T_c=314$  К, не наблюдаются экзотермические эффекты, которые свидетельствовали бы об их кристаллизации. С увеличением времени изотермической выдержки метастабильного расплава, либо времени пребывания расплава (без выдержки) в переохлажденном состоянии увеличивается длина плато плавления в последующем цикле, что свидетельствует об увеличении степени кристалличности образца (рис. 2).

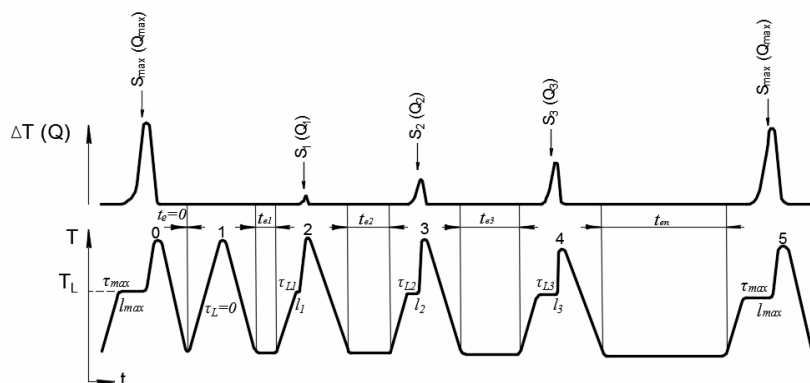


Рис. 2. Схематические ЦТА - и ДТА - термограммы, отражающие влияние продолжительности изотермических выдержек расплава эвтектического состава 20.5 вес.% Н-79.5 вес.% о-Т на длительность плавления от цикла к циклу

Предложена методика определения степени кристалличности  $\eta$  по длительности  $\tau_L$  плавления  $\eta = \tau_L / \tau_{max}$ , где  $\tau_L$ ,  $\tau_{max}$  – времена плавления частично и полностью закристаллизованного образца. По этой методике вычислены константа скорости валовой кристаллизации  $Z$  и параметр Аврамил из уравнения Колмогорова  $\eta = 1 - \exp(-Zt^n)$ .

### ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ МЕТОДОМ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Храменкова А.В., Пономарева А.С., Южакова К.Р., Беспалова Ж.И.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова  
anna.vl7@yandex.ru

Оксиды переходных металлов представляют собой перспективные электродные материалы для таких устройств накопления и преобразования энергии, как литий-ионные аккумуляторы и гибридные суперконденсаторы [1]. В качестве положительных электродов литиевых аккумуляторов с неводными органическими электролитами используют гибридные композиционные материалы на основе оксидных соединений переходных металлов, имеющих туннельную, канальную, шпинельную, слоистую или смешанную структуру [2]. Весьма перспективными для этих целей могут быть слоистые оксиды кобальта, ванадия, вольфрама и молибдена, которые уже нашли успешное применение в промышленности, в частности, в медицинских и электрохромных устройствах [3, 4].

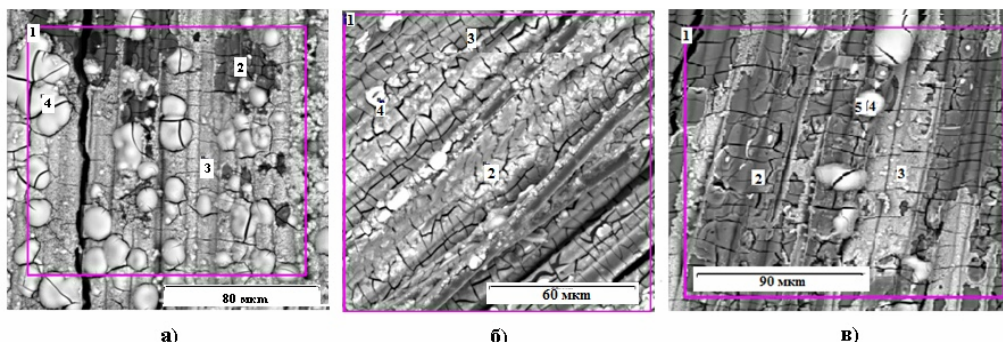
В свете сказанного весьма перспективным является получение гибридных композиционных материалов на углеволокнистом носителе на основе оксидных соединений переходных металлов (Mo, Co, Ni, Fe, V) с использованием переменного асимметричного тока. Результаты этих исследований и представлены в данной работе. Формирование гибридных композиционных материалов проводили на поверхности углеволокнистого материала (УВМ) при поляризации переменным асимметричным током



промышленной частоты, представляющим собой две полусинусоиды разной амплитуды [5]. Перед нанесением композиционного оксидного покрытия на поверхность УВМ ее предварительно модифицировали на стадии катодного обезжиривания, что приводило к образованию на поверхности промежуточного слоя – интермедиаля из оксидов ванадия в результате введения в состав раствора электролита обезжиривания метаванадата натрия. Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 200 мл, в который помещали рабочий электрод, противозлектрод из нержавеющей стали и магнитную мешалку. В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из УВМ 30x20x2 мм (с обеих сторон). Основными компонентами электролита являлись: железа (II) сульфат ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); сульфат кобальта ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); гептамолибдат аммония ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); сульфат никеля ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); борная ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) и лимонная ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) кислоты. Средняя плотность тока составляла  $0,1 - 0,9 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ , температура  $65 - 70^\circ\text{C}$ , pH 4, время электролиза 60 мин. Анализ вещества гибридных композиционных материалов на углероднокнистом носителе осуществляли с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'tra (2007). Съемку проводили на излучении  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  (длина волны  $1,5406 \text{ \AA}$ ) со скоростью  $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Ввиду рентгеноаморфности гибридного композиционного материала его перед проведением рентгенофазового анализа термообработывали в атмосфере кислорода при температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 40 мин. Расшифровку рентгенограмм осуществляли с использованием базы данных PDF - 2. Элементный анализ вещества покрытий осуществляли с использованием растрового электронного микроскопа Vega – Tescan с вольфрамовым катодом с аналитической опцией энергодисперсионного спектрометра, программное обеспечение INCA Energy.

Как показали исследования, морфология поверхности гибридного композиционного материала существенно зависит от содержания в растворе электролита обезжиривания метаванадата натрия на стадии ее подготовки (рис. 1). Композиционное оксидное покрытие имеет наиболее плотную и равномерную структуру в том случае, когда при модификации УВМ содержание метаванадата натрия в электролите обезжиривания составляло  $30 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  (рис. 1б). В то время как при концентрации метаванадата натрия  $20$  и  $40 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  на поверхности покрытия наблюдаются отдельные трещины и агломераты частиц (рис. 1 а и в).

*Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности композиционного оксидного материала в отраженных электронах. Концентрация метаванадата натрия  $\text{NaVO}_3$  в электролите обезжиривания на стадии допирования УВМ,  $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ : а –  $20,0$ ; б –  $30,0$ ; в –  $40,0$*



Основными элементами по данным рентгеноспектрального микроанализа вещества полученного гибридного композиционного материала являются кислород, кобальт, никель, железо, молибден, ванадий и натрий. Наличие ванадия в составе покрытий свидетельствует о том, что в процессе формирования покрытий происходит взаимодействие промежуточного слоя из оксидов ванадия с компонентами раствора электролита. Результаты рентгенофазового анализа позволили установить, что основными фазами композиционного оксидного материала являются моноклинный оксид молибдена  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  (P2/a), оксид ванадия (IV)  $\text{VO}_2$  (P4<sub>2</sub>/mnm), сложный оксид  $\text{Na}_{(1+x)}\text{V}_3\text{O}_8$  ( $x=0$ ), сложный оксид  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$  и, вероятно, оксидные твердые растворы состава  $\text{NiFe}_{2x}\text{Co}_{2-2x}\text{O}_4$  со структурой типа шпинели (Fd3m). Разработанный композиционный материал, как показали электрохимические исследования, обладает способностью к обратимой интеркаляции лития и хорошей циклируемостью. Последнее характеризует данный материал как перспективный электродный материал для литий-ионных аккумуляторов. Проведенные исследования позволяют сделать вывод о перспективности использования метода нестационарного электролиза для синтеза на углероднокнистом носителе гибридных композиционных материалов на основе оксидов переходных металлов. Модификация поверхности носителя соединениями ванадия на стадии подготовки его поверхности оказывает существенное влияние на структуру и фазовый состав гибридного композиционного материала.

1. J. Ni, G. Wang, J. Yang, D. Gao, J. Chen, L. Gao. *Journal of Power Sources*, 2014, **24**, 90-94.
2. Л.Н. Ольшанская. *Электрохимическая энергетика*, 2002, **2(2)**, 66-78.
3. N.A. Chernova, M. Roppolo, A.C. Dillon, M.S. Whittingham. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2526-2552.

4. S.Y. Lin, C.M. Wang, K.S. Kao et al. *J Sol-Gel Sci Technol.*, 2010. **53(1)**, 51-58.  
5. Zh. I. Bespalova, A. V. Khramenkova, M. A. Evstigneeva, S. M. Lipkin, M. S. Lipkin. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, **87(12)**, 1823–1828.

### **КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ТРОЙНОЙ ЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА–ПИРИДИН–МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА**

Смогров М.П., Овчинникова Л.С., Черкасов Д.Г.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского,  
Саратов, Россия  
[ilinkk@info.sgu.ru](mailto:ilinkk@info.sgu.ru)*

Фазовое поведение тройных жидкостных систем с замкнутой областью расслоения, когда кристаллизуется один из компонентов, не изучено. Данная работа посвящена исследованию фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе вода–пиридин–масляная кислота в интервале от –10 до 5°C. Ранее нами [1] установлено, что фазовая диаграмма этой системы характеризуется замкнутой областью расслоения в интервале 5-52°C.

Изучение фазовых равновесий проводили визуально-политермическим методом для смесей компонентов по одиннадцати сечениям треугольника состава. Полученные политермы представляют собой кривые, отделяющие друг от друга поля фазовых состояний: гомогенно-жидкого состояния  $\ell$ , кристаллизации льда  $\ell_2+S$ , расслоения  $\ell_1+\ell_2$  и монотектического состояния  $\ell_1+\ell_2+S$  ( $\ell_1$  – органическая фаза,  $\ell_2$  – водная фаза, S – твердая фаза, представляющая лед).

На основе политермических данных построили изотермы фазовых состояний при 0, –0.5, –1.0, –1.6, –2.0, –3.0 и –5.0°C. На изотермических диаграммах ниже 0°C, помимо замкнутой области расслоения, существует поле кристаллизации льда. С дальнейшим понижением температуры размеры поля расслоения практически не меняются, а насыщенных растворов льда – значительно увеличивается. При некоторой температуре эти поля соприкасаются. Для определения координат точки соприкосновения указанных полей на изотермах графически определили составы жидких фаз монотектического состояния при различных температурах. Затем построили зависимости состава смесей, отвечающих жидким фазам монотектического состояния, от температуры и экстраполяцией полученных кривых нашли точку их пересечения. Таким образом, были найдены координаты конечной точки критической ноды монотектики, в которой соприкасаются области расслоения и кристаллизации: температура  $\approx -1.6^\circ\text{C}$ , состав  $\approx 60.1$  мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ , 3.0 мас.%  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и 36.9 мас.%  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Эти координаты определены с погрешностью: для температуры  $\pm 0.3^\circ\text{C}$ , для состава  $\pm 1.5$  мас.%. На изотерме при  $-1.6^\circ\text{C}$  на поле кристаллизации льда образуется критическая нода монотектики. С дальнейшим понижением температуры эта нода трансформируется в монотектический треугольник с примыкающими к нему полями расслоения и насыщенных растворов, как на построенной нами изотерме при  $-2^\circ\text{C}$ . Размеры монотектического треугольника при  $-2^\circ\text{C}$  очень малы, но небольшое повышение температуры (изотерма при  $-3^\circ\text{C}$ ) значительно увеличивает его размеры. С дальнейшим понижением температуры качественных изменений на изотермах не происходит: наблюдается незначительное изменение размеров полей фазовых состояний. Таким образом, установили топологическую трансформацию полей кристаллизации монотектики с изменением температуры для тройной жидкостной системы вода–пиридин–масляная кислота.

1. Д.Г.Черкасов, М.П.Смогров, К.К. Ильин. *Ж. прикл. химии*, 2008, **81**, 229-233.

### **ЭКСТРАКТИВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОЛИ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ФОРМИАТ КАЛИЯ–ВОДА–ДИИЗОПРОПИЛАМИН**

Данилина В.В., Уметчиков В.А., Ильин К.К., Черкасов Д.Г.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им.Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия  
[ilinkk@info.sgu.ru](mailto:ilinkk@info.sgu.ru)*

Одним из перспективных современных методов получения промышленно важных солей является проведение процесса экстрактивной кристаллизации под действием органических растворителей, которые в англоязычной литературе 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.

Исследование посвящено изучению фазовых равновесий и критических явлений в смесях компонентов тройной системы формиат калия – вода – диизопропиламин с целью выяснения возможности ее

применения для экстрактивной кристаллизации формиата калия и выделения амина из его водных растворов при действии этой соли. Изучение проводили визуально-политермическим методом в смесях компонентов по одиннадцати сечениям треугольника состава тройной систем в интервале 10.0-60.0°C. Установлено, что в смесях компонентов осуществляются следующие фазовые состояния: насыщенные и гомогенные растворы, монотектика, расслоение. Найдены зависимости состава критического раствора области расслоения от температуры. Анализ построенных фазовых диаграмм системы при 10.0, 25.0, 27.3, 40.0 и 60.0°C позволил оценить эффективность использования амина в процессах его высаливания и экстрактивной кристаллизации соли при различных температурах.

Для оценки эффективности процесса высаливания диизопропиламина из его водных растворов под действием формиата калия нами определена зависимость его коэффициента распределения между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры. При всех температурах интервала исследования органическая фаза значительно обогащена амином, в то время как в водной фазе его содержание незначительно. Высокие значения коэффициента распределения диизопропиламина (более 960) свидетельствуют, что формиат калия является весьма эффективным высаливателем этого амина. Содержание амина в органической фазе достигает 96-99 мас.%, что положительно для проведения процесса экстрактивной кристаллизации и регенерации амина.

Для оценки эффективности применения диизопропиламина в экстрактивной кристаллизации формиата калия нами проведен расчет массы фазы этой соли с использованием правила центра тяжести треугольника при помощи разработанной компьютерной программы, которая позволила определить оптимальные условия для проведения экстрактивной кристаллизации. Установлено, что выхода соли возрастает при увеличении содержания амина и понижении температур. Установлено, что наибольший выход соли (до ~85%) наблюдается при самом высоком содержании амина (до 90%) при самой низкой температуре интервала исследования (10.0°C).

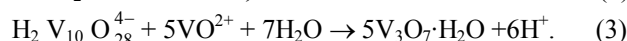
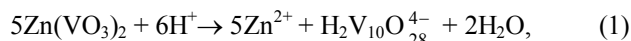
### **НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ НАНОСТЕРЖНЕЙ $V_3O_7 \cdot H_2O$**

Подвальная Н.В., Захарова Г.С.

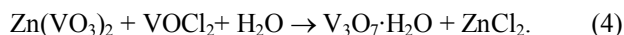
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела  
Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

*E- mail: podnat@inbox.ru*

Соединения со смешанной степенью окисления ванадия, полученные в мягких условиях, представляют интерес как материалы для решения практических задач, а также в качестве прекурсоров высокотемпературных соединений. В настоящем сообщении представлены результаты по синтезу, морфологии, структуре наноразмерного оксида ванадия  $V_3O_7 \cdot H_2O$ , представляющий интерес в качестве катодного материала литиевых источников тока. Впервые показана возможность использования нового класса «жидких» прекурсоров для синтеза наноразмерных структур. Для получения наноразмерного оксида ванадия  $V_3O_7 \cdot H_2O$  были использованы растворы декаванадата цинка ( $Zn_2H_2V_{10}O_{28}$ ) и оксидхлорида ванадия ( $VOCl_2$ ), являющиеся источниками ионов  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$ , соответственно. Отношение концентраций  $V^{4+}/V^{5+} = 0.1$  и pH = 3. Синтез вели в автоклаве при 180 °C в течение 24 часов. Процесс образования наноразмерного  $V_3O_7 \cdot H_2O$  в кислой среде может быть представлен реакциями (1-3):



Суммарный процесс образования наноразмерного  $V_3O_7 \cdot H_2O$  может быть описан реакцией (4):



По-видимому, введение ионов цинка в растворы, содержащие ионы четырех- и пятивалентного ванадия, катализирует образование наностержней  $V_3O_7 \cdot H_2O$ . Согласно данным рентгенофазового анализа дифракционные пики индексируются как орторомбическая фаза  $V_3O_7 \cdot H_2O$  (пр. гр. *Pnam*) с параметрами элементарной ячейки  $a = 16.9226 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.3430 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.6483 \text{ \AA}$ ,  $V = 576.825 \text{ \AA}^3$ . Согласно данным электронно-микроскопических исследований, порошок  $V_3O_7 \cdot H_2O$  имеет стержневую морфологию. Диаметр наностержней равен 50 – 100 нм, длина варьируется в интервале 2 – 5 мкм. Чистота продукта и отсутствие в качестве примеси ионов  $Zn^{2+}$  подтверждены энергодисперсионным рентгеновским микроанализом. Изучены текстурные свойства синтезированного  $V_3O_7 \cdot H_2O$ . Определена площадь удельной поверхности порошка  $V_3O_7 \cdot H_2O$  равная 15.98 м<sup>2</sup>/г. Согласно кривой дифференциального распределения объема пор по размерам, преимущественный размер пор равен 20 – 90 нм. Согласно данным термогравиметрического анализа,  $V_3O_7 \cdot H_2O$  термически устойчив до 285 °C. При дальнейшем нагревании образца одновременно с удалением структурной воды происходит разложение  $V_3O_7$  с

перестройкой кристаллической решетки. Процесс сопровождается сильным экзоэффектом с максимумом при 376 °С. Структурные особенности соединения были изучены методом ИК–спектроскопии. Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проект №18-10-3-32).

### **МОРФОЛОГИЯ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК**

Корольков В.В., Голованова О.А.

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия*

[v.v.korolkov@chemomsu.ru](mailto:v.v.korolkov@chemomsu.ru)

Изучение процессов кристаллизации соединений, входящих в состав физиогенных и патогенных органоминеральных агрегатов (ОМА), является актуальным направлением современных исследований. Одним из наиболее распространенных минералов патогенных ОМА мочевой системы является моногидрат оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Опубликовано немало работ по кристаллизации оксалата кальция в модельных растворах, приближенных по составу к биологическим средам. Однако причины и механизмы образования данных патогенных минералов не до конца установлены, и необходимость дальнейшего изучения кристаллизационных процессов очевидна.

Целью данной работы является исследование морфологии образцов моногидрата оксалата кальция, синтезированного в присутствии добавок органических компонентов физиологического раствора, методом сканирующей электронной микроскопии.

На основании полученных данных (рис. 1) можно сделать вывод о том, что присутствие в модельном растворе аминокислот способствует снижению размеров крупных частиц оксалата кальция (400-500 мкм) по сравнению с соответствующими агрегациями для чистого оксалата кальция (до 2 мм). С одной стороны, это объясняется ингибирующими свойствами аминокислот на процессы роста уже образовавшихся кристаллов оксалата кальция. С другой стороны, данный факт можно объяснить тем, что комплексы аминокислот с ионами кальция, образующиеся в модельном растворе во время синтеза, могут служить новыми центрами кристаллизации оксалата кальция. В соответствии с этим, увеличение центров кристаллизации при неизменных остальных условиях приводит к снижению размера образующихся частиц твердой фазы.

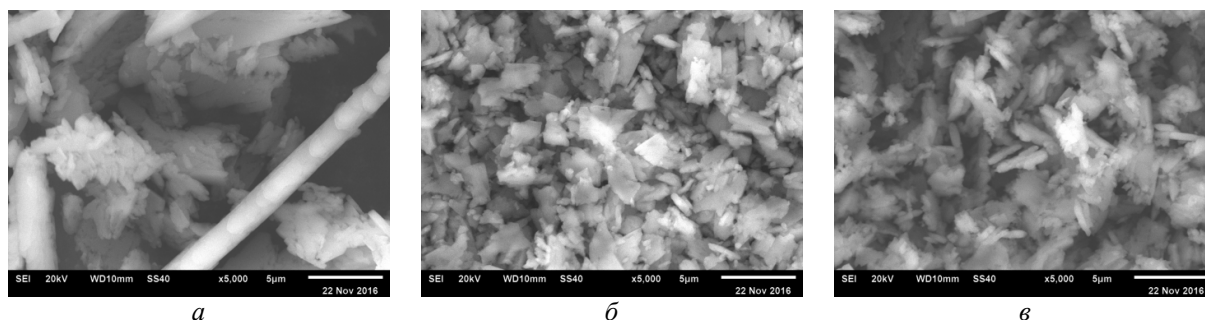


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения образца одноводного оксалата кальция: *а* – без добавок; *б* – с добавкой –DL-валина; *в* – лимонной кислоты

Подобная закономерность наблюдается для образцов, синтезированных в присутствии лимонной кислоты (100 мкм против 2 мм), кроме того, следует отметить, что столь значительное снижение размеров частиц может служить подтверждением сильных ингибирующих свойств цитрат-ионов в процессах кристаллизации, а также способствованию растворению образовавшихся частиц. Так, при изучении кинетики растворения порошков установлено, что растворение твердой фазы  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в цитратной смеси «Блемарен» зависит от природы вводимой добавки при синтезе.

### **МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ «ХОЛОДНОМ» И «ГОРЯЧЕМ» РАСПЫЛЕНИИ КЕРАМИЧЕСКОЙ МИШЕНИ ZnO**

Исмаилов А.М., Эмирасланова Л.Л., Рабаданов М.Х., Алиев И.Ш.

*ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», Махачкала, Россия*

[egdada@mail.ru](mailto:egdada@mail.ru)

Распыление «горячих» мишеней – новое направление в технологии магнетронного распыления [1-3]. Исследования распылительных систем с «горячей» металлической мишенью проводятся в трех

направлениях: распыление жидкофазных мишеней с целью увеличения скорости роста пленок [1]; распыление магнитных мишеней [2] (при разогреве мишени выше температуры Кюри исчезают ее ферромагнитные свойства, и становится возможным распыление относительно толстых магнитных мишеней); распыление «горячих» мишеней в среде реактивных газов [3] (мишень очищается от диэлектрика (оксид или нитрид) вследствие чего увеличивается скорость распыления, предотвращается образование дуги). Отметим, что в литературе отсутствуют работы, посвященные распылению «горячих» керамических (оксидных, нитридных) мишеней.

Представлены результаты синтеза пленок оксида цинка методом магнетронного распыления «горячей» керамической мишени ZnO в среде кислорода. В качестве подложки использовались пластинки сапфира ориентации (11 $\bar{2}$ 0). Распыление начиналось с плотности разрядного тока 20 мА/см<sup>2</sup> с постепенным ее увеличением до 120 мА/см<sup>2</sup>, выход в режим «горячего» распыления занимало около 40–50 минут. При плотности тока 120 мА/см<sup>2</sup> температура мишени доходит до 1000 °С. Общее время распыления составляло 4 часа. Температура подложки – 900 °С.

Стадия зарождения первых слоев ZnO на подложке протекает в условиях «холодного» распыления мишени, когда поток распыленных частиц состоит, в основном, из нейтральных атомов. В режиме «горячего» распыления поверхность мишени сильно модифицируется и становится способной эмитировать целый набор частиц, сильно различающихся по массе, включая частицы микрометрового размера. Попадая на ростовую поверхность они играют основную роль в процессах формирования эпитаксиальных пленок ZnO. Температура подложки из-за близости (4 см) к «горячей» мишени достигает значения, при которой оплавляются поступающие на ростовую поверхность микрочастицы и реализуется кристаллизация по схеме «жидкость-кристалл».

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-02-00227.*

1. A.V. Yuryeva et al. Vacuum, 2017, 141, 135-138.
2. D.V. Sidelev et al. Surface & Coatings Technology, 2018, **334**, 61-70.
3. V.I. Shapovalov et al. Physics Letters, 2017, A **381**, 472-475.

### **КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОДНОВОДНОГО ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД**

Голованова О.А., Черноусова И. И.

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия  
[golovanoa2000@mail.ru](mailto:golovanoa2000@mail.ru)*

Одноводный оксалат кальция является доминирующим компонентом как почечных камней, так и других патогенных минералообразований (ОМА). Понимания механизма кристаллизации этого соединения позволит выявить эффективные методы лечения заболеваний, связанных с нарушением метаболизма как кальция так и оксалатов в организме человека. Однако до сих пор однозначной теории процесса кристаллизации данного соединения в сложной по составу биологической жидкости не существует. Основной источник проблемы заключается в том, что кристаллизация ОМА происходит из многокомпонентной биологической среды, состав которой периодически изменяется. Основной целью моделирования таких процессов – это поиск соединений, которые способны угнетать рост кристаллов, а в идеальном случае и просто растворить.

Синтезы проводились обменной реакцией между хлоридом кальция и оксалатом аммония с добавлением перечисленных выше соединений в условиях приближенных к биологическим средам (рН=6.5). Данные РФА твердых фаз CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> свидетельствуют об образовании моноклинной структуры одноводного оксалата кальция. По результатам сканирующей электронной микроскопии (рис.) видно, что параметры структурных образований могут свидетельствовать об адсорбции кислот на поверхности кристаллов. Наибольшим размером скоплений угловатой формы из анализируемых нами образцов обладает чистый оксалат кальция. Он составляет порядка 2мм (а). Наибольший ингибирующий эффект оказывает добавка лимонной кислоты и уменьшает размеры образований до 0.1 мм (б). Валин и глицин в качестве добавки снижают параметры частиц до 0,4-0,5 мм (в-г). Примеси влияют и на структуру кристаллической решетки, наибольшее воздействие оказывает лимонная кислота.

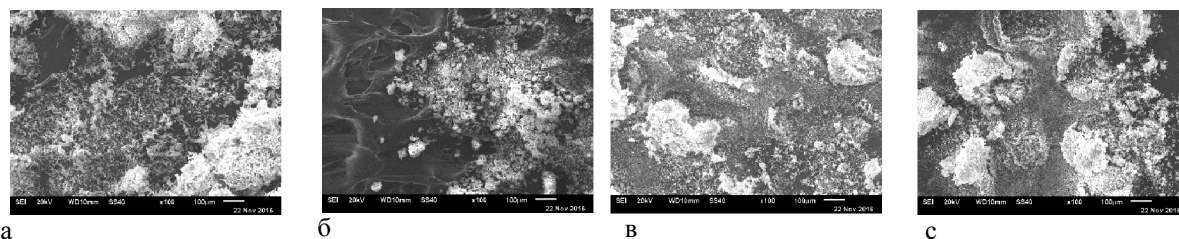


Рис. Электронно-микроскопические (ЭМ) изображения поверхности оксалата кальция а) без добавок б) с лимонной кислотой в) с валином г) с глицином

Растворение моногидрата оксалата кальция является непростой задачей. Для реализации этого процесса потребовался поиск веществ среди препаратов, которые применяют на практике. В медицинских статьях большое внимание было уделено препарату на основе цитратной смеси (Блемарен). Его применение для лечения пациентов с диагнозом мочекаменная болезнь является, по литературным данным, довольно успешным и способствовало выздоровлению в 95% случаев. Анализ полученных результатов зависимости изменения концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  с течением времени для образцов  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в присутствии различных добавок позволил нам разделить аминокислоты на три группы по влиянию на процесс растворения твердой фазы.

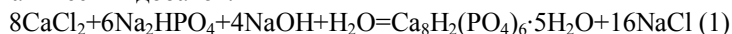
Параметры структурных образований могут свидетельствовать об адсорбции кислот на поверхности кристаллов. Наибольшим размером скоплений угловатой формы из анализируемых нами образцов обладает чистый оксалат кальция. Он составляет порядка 2мм (а). Наибольший ингибирующий эффект оказывает добавка лимонной кислоты и уменьшает размеры образований до 0.1 мм (б). Валин и глицин в качестве добавки снижают параметры частиц до 0,4-0,5 мм (в-г). Примеси влияют и на структуру кристаллической решетки, наибольшее воздействие оказывает лимонная кислота.

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ**

Голованова О.А. Цыганова А.А.

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия  
golovanoa2000@mail.ru*

В настоящее время восстановление костной ткани в области дефектов является актуальной медицинской и социальной проблемой. Индустрия биоматериалов стремительно развивается и с каждым годом пополняется новыми видами остеопластических материалов. Широкое применение в этой сфере получили ортофосфаты кальция, особенно их предшественники (прекурсоры). Одним из наиболее перспективных остеопластических материалов для заполнения костных дефектов является октакальций фосфат (ОКФ). Целью данной работы является исследование роли неорганических и органических примесей при кристаллизации ОКФ. Для установления влияния добавок на данный процесс, был осуществлен синтез (реакция 1), путем осаждения из водного раствора, при варьировании концентрации органических и неорганических добавок.



На основании данных РФА и оценки Ca/P соотношение, установлено, что ионы магния оказывают ингибирующее действие на процесс кристаллизации и способствуют формированию смеси брушита и ОКФ, морфология которых представлена пластинчатыми и игольчатыми кристаллами, а так же скоплениями в форме «розеток». Установлено, что при увеличении времени синтеза и pH растворов Ca/P коэффициент растет, по нашему мнению, такая зависимость объясняется изменением фазового состава получаемых образцов, преобладающей становится более термодинамически устойчивая фаза ГА, а при увеличении концентрации вводимой добавки возрастает ее ингибирующее влияние, о котором свидетельствует падение значения Ca/P коэффициента и увеличение массы осадков. При этом размер кристаллитов полученных фаз уменьшается, что связано с частичным замещением ионов кальция меньшими по размерам ионами магния. Ионы стронция также оказывают ингибирующее действие на процесс кристаллизации и способствуют формированию ОКФ и брушита.

Сильное активирующее действие оказывают ионы  $\text{F}^-$ , которые стимулируют переход ОКФ в ГА и ФГА. Морфология которого представлена агломератами частиц различной формы. Отмечено закономерное увеличение Ca/P коэффициента и массы осадка за счет включения фторид-ионов в структуру образца. При введении альбумина наблюдается резкое снижение концентрации свободных ионов кальция в надосадочной жидкости, что связано с тем, что альбумин связывает ионы кальция в растворимые комплексы, тем самым ингибируя процесс кристаллизации, глицин в свою очередь адсорбируется на поверхности образующегося осадка, увеличивая его массу. При этом с увеличением концентрации

добавки ингибирующее и активирующее действие добавок усиливается. При изучении динамического растворения образцов в различных средах установлено, что скорость растворения увеличивается с увеличением концентрации добавок стронция, магния и БСА, что связано с преобладанием фазы ОКФ и брусита в составе твердого осадка, которые являются более растворимыми, чем гидроксипатит, для образцов с добавками фторид-ионов и глицина характерно уменьшение скорости резорбции, связанное с преобладанием в составе твердых образцов менее растворимых, чем ОКФ фаз, таких как ГА и ФГА. При этом необходимо отметить, что для образцов, синтезированных при  $pH=7$  и  $\tau=72$  ч. эти закономерности выражены более ярко.

### **ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА $TiO_2$ -ПИЛЛАРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМБИНИРОВАННОЙ АКТИВАЦИИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ПОЛИГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ТИТАНА**

Карасев Н.С.<sup>1</sup>, Бутман М.Ф.<sup>1</sup>, Овчинников Н.Л.<sup>1</sup>, Кочкина Н.Е.<sup>2</sup>, Шибаева В.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
workingfish1992@lenta.ru*

В настоящее время непрерывно возрастает интерес исследователей к диоксиду титана ( $TiO_2$ ) как одному из наиболее перспективных современных фотокатализаторов. Для повышения фотокаталитической эффективности частицы диоксида титана распределяют на минеральных носителях, в частности, монтмориллоните (ММ). Один из перспективных методов модификации ММ диоксидом титана связан с получением, так называемого пилларного (столбчатого) монтмориллонита. Этот метод заключается в проведении интеркаляции полигидроксикомплексов металлов в межслоевое пространство алюмосиликата и дальнейшей термической обработки с образованием металлооксидных нанокристаллов (пилларов) в межслоевом пространстве ММ. Улучшения текстурных характеристик пилларных материалов можно добиться за счет повышения эффективности интеркаляции полигидроксикомплексов металлов. С одной стороны, этого можно достичь при использовании физических методов активации интеркаляции, в частности, гидротермального воздействия, позволяющего получить высокие пористость  $TiO_2$ -пилларных образцов и закристаллизованность  $TiO_2$  в структуре ММ. Известен другой подход, который связан с предварительной механической активацией самого слоистого субстрата, позволяющий повысить площадь удельной поверхности глинистых частиц и их емкость катионного обмена. В данной работе предлагается новая стратегия комбинированной активации, совмещающая преимущества двух вышеупомянутых подходов к повышению текстурных свойств пилларных материалов. Комбинированная активация включает в себя два этапа: 1) кратковременная механическая обработка (в течение несколько минут) исходного ММ без существенного изменения его кристаллохимического строения в энергонапряженной планетарно-центробежной мельнице АГО-2С с ударно-сдвиговым способом нагружения; 2) интеркаляция заранее подготовленными контролируемым гидролизом  $TiCl_4$  в кислой среде гидроксиокомплексами титана  $[(TiO)_8(OH)_{12}]^{4+}$  суспензии механоактивированного ММ с использованием гидротермальной обработки (изотермическая выдержка при  $115^\circ C$  в течение 5 часов). Полученные пилларные материалы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, ДСК/ТГ, рентгенофазового анализа, измерениями дзета-потенциала и адсорбции/десорбции азота. Показано, что предварительная механоактивация исходного ММ позволяет существенно повысить удельную площадь поверхности и суммарный объем пор  $TiO_2$ -пилларного ММ. Обнаружено, что образец  $TiO_2$ -пилларного ММ, приготовленный с использованием комбинированной активации, характеризовался максимальной фотокаталитической активностью в процессе разложения модельного красителя родамина Б под действием УФ-излучения и позволил удалять 97.7% поллютанта в течение примерно 45 минут.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-03-01016-а).*

### **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУР**

Афанасьев М.С.<sup>1</sup>, Белорусов Д.А.<sup>1</sup>, Киселев Д.А.<sup>1,2</sup>, Чучева Г.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Фрязинский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук (ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН), Фрязино, Московская область, Россия*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия*

Сегнетоэлектрик является одним из основных конструкционных материалов для нового поколения радиоэлектронных, запоминающих и СВЧ устройств [1,2].

Целью работы является исследование зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для структуры металл-диэлектрик-металл (МДМ) на основе сегнетоэлектрической пленки.

Для исследований была реализована МДМ структура, представляющая собой кремниевую подложку с подслоем платины, сегнетоэлектрическую пленку состава  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  и верхний электрод из никеля.

Сегнетоэлектрическая пленка толщиной 300 нм наносилась на платиновый электрод методом высокочастотного распыления поликристаллической мишени в атмосфере кислорода. Конструкция установки и методика осаждения пленок аналогичны получению структур сегнетоэлектрик-диэлектрик и приведены в [3].

Верхний электрод из никеля формировался на сегнетоэлектрическую пленку электронно-лучевым методом через теневую маску. Площадь контактов составляла  $2,7 \times 10^{-4} \text{ см}^2$ , толщина 0,1 мкм.

Измерение диэлектрической проницаемости МДМ структуры проведено в диапазоне температур от 20 °С до 130 °С. Определено увеличение диэлектрической проницаемости структуры с ростом температуры вплоть до 120 °С, далее наблюдался спад.

Показано, что при температуре 20 °С значение диэлектрической проницаемости составляло 1050-1090, при 60 °С 1100-1150, при 120 °С 1290-1350, а при 130 °С 1270-1320 соответственно.

Установлено, что максимальное значение диэлектрической проницаемости в МДМ структуре с сегнетоэлектрической пленкой  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  составляет 1290-1350 при температуре 120 °С.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-07-00665, № 16-07-00666 и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №32 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий».*

1. К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / под ред. чл.-корр. РАН А.С. Сигова. – М.: Энергоатомиздат, 2011. – 175 с.
2. В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. – Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. – 224 с.
3. М.С. Афанасьев, М.С. Иванов. Особенности формирования тонких сегнетоэлектрических пленок  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  на различных подложках методом высокочастотного распыления. *ФТТ*, 2009, **51** (7), 1259-1262.

## SYNTHESIS AND FERROELECTRIC PROPERTIES OF MULTIFUNCTIONAL BST THIN FILMS

Afanasiev M.S.<sup>1</sup>, Chucheva G.V.<sup>1</sup>, Kiselev D.A.<sup>1,2</sup>, Levashov S.A.<sup>1</sup>, Sivov A.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Fryazino branch of the Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Vvedensky Square 1, Fryazino, Moscow region, Russia*

<sup>2</sup>*Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, NUST "MISIS",*

*Leninskiy pr. 4, Moscow, Russia*

[gvc@ms.ire.rssi.ru](mailto:gvc@ms.ire.rssi.ru)

The combination of functional properties of bulk materials and nanoscale samples allows creating structures with specified characteristics. Thin ferroelectric layers embedded into heterostructures are of interest both to fundamental research and to electronic applications. Barium titanate doped with strontium (BST) having perovskite structure is a common ferroelectric material with a high dielectric constant. It is an attractive material for applications such as multilayer capacitor, pyroelectric detectors, dynamic random access memory device, non-volatile memories, integrated circuit technology, energy storage devices, field-effect transistors, and energy harvesters [1]. Several novel devices have been fabricated based on Sr doped  $BaTiO_3$  thin films, which include phase shifter, thin film capacitors, photovoltaic devices, optoelectronic devices and humidity sensors. Due to desirable properties and applications, over last few decades, synthesis of BST nanoparticles and thin film has attracted great attention. Properties of film structures strongly depend on their fabrication, electrode materials and substrate. Polarization ordering and switching dynamics are among the most important issues in the physics of ferroelectrics. They should be addressed before considering any practical applications.

In this work, we have systematically studied electrical, dielectric, ferro- and piezoelectric properties of  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  (BST 80/20) films in order to understand its functional properties for future flash memory applications. Ferroelectric BST 80/20 films with thickness in the range 150-550 nm were prepared by the high-frequency reactive sputtering on different substrate materials ( $SiO_x/Si$  and  $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ ). For measurements of electrical and dielectric characteristics on the automated experimental setup [2], dot-shaped Ni top electrodes



were deposited on the surface of BST films using a shadow mask by the vacuum evaporation. The surface morphology, local piezoelectric response and surface potential images of BST 80/20 films were measured by the scanning probe microscopy MFP-3D SA (Asylum Research, USA) in the Piezoresponse and Kelvin Probe modes. The obtained results point to the fact that the BST ferroelectric thin films are promising materials for using as memory elements.

*The study was supported in part by the Russian Foundation for Basic Researches (projects 16-07-00665 and 16-07-00666).*

1. R. Sengodan, B. Chandar Shekar, S. Sathish. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2012, **14**, 653–657.
2. E.I. Gol'dman, A.G. Zhdan, G.V. Chucheva. *Instruments and Experimental Techniques*, 1997, **40** (6), 841-846.

### ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ В НАТРИЕВОКАЛЬЦИЕВОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Юрицын Н.С.

*Институт химии силикатов Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия  
yuritsyn@gmail.com*

Классическая теория нуклеации (КТН) качественно объясняет образование максимума стационарной скорости гомогенного зарождения кристаллов,  $I_{st}(T)$ , в стеклах при температуре  $T_{max}$  близкой к температуре стеклования  $T_g$ . Однако количественное несоответствие КТН с экспериментом наблюдается при температурах  $T < T_{max}$ , которое быстро растет с понижением температуры [1]. Поэтому для более глубокого понимания процесса нуклеации и анализа выводов КТН необходимы надежные данные по скорости зарождения кристаллов в стеклах, особенно в интервале температур ниже температуры стеклования. Интерес к низкотемпературным измерениям скорости зарождения также связан с тем, что при этих температурах возможно существенное влияние кристаллических кластеров, образовавшихся при охлаждении расплава стекла после варки, на начальный участок зависимости числа зародившихся кристаллов от времени нуклеации,  $N(t)$ . В [2] показано, что такие кристаллические кластеры в стекле состава  $22.4Na_2O \cdot 28.0CaO \cdot 49.6SiO_2$  (мол.%) ( $T_g = 540^\circ C$ ) приводят к необычному ступенчатому характеру начального участка зависимости,  $N(t)$ , при температуре нуклеации  $T_n = 515^\circ C$ . Для проверки этого результата, используя метода проявления [2], в указанном стекле проведено исследование зарождения кристаллов при более низкой температуре  $500^\circ C$  (рис. 1а). На зависимости, как и при  $515^\circ C$  [2], отчетливо заметна «ступенька» при  $t = 0 - 170$  ч. Природа ее образования рассмотрена в [2]. При  $t > 170$  ч наблюдается обычное гомогенное зарождение кристаллов. После вычитания кристаллов, образующих «ступеньку», для кристаллов, образовавшихся непосредственно при заданной температуре нуклеации, как и в [2], определены стационарная скорость  $I_{st}$  и индукционный период  $\tau$  зарождения (рис. 1б).

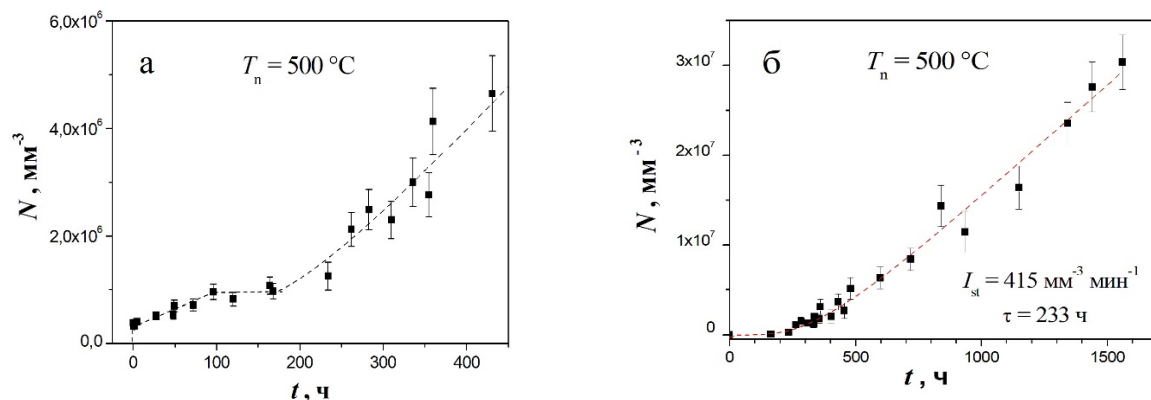


Рис.1. Число зародившихся кристаллов в стекле состава  $22.4Na_2O \cdot 28.0CaO \cdot 49.6SiO_2$  (мол.%) при  $500^\circ C$  до (а) и после вычитания кристаллов, образующих «ступеньку» (б) (температура проявления  $650^\circ C$ ).

1. A.S. Abyzov, V.M. Fokin, N.S. Yuritsyn, A.M. Rodrigues, J.W.P. Schmelzer. *J. Non-Cryst. Solids*. 2017, **462**, 32-40.
2. N.S. Yuritsyn. *J. Non-Cryst. Solids*, 2015, **427**, 139-145.

### СИНТЕЗ ZK-5 НА ПРИРОДНОЙ ОСНОВЕ

Мамедова Г.А.

Нахчыванское отделение Национальной академии наук Азербайджана Институт природных ресурсов,  
Нахчыван, Азербайджан  
[gunelmamadova@mail.ru](mailto:gunelmamadova@mail.ru)

Получение цеолитов различных структурных типов, создание широкого спектра молекулярных сит, практическая реализация на основе местных минеральных ресурсов, несомненно, является актуальной задачей химии цеолитов и силикатов крупных катионов.

Впервые изучено структурно-химическое превращение природного образца Нахчывана в условиях гидротермальной обработки и получение на его основе цеолита ZK-5.

Необходимо отметить, что до нас цеолит ZK-5 получали в присутствии минерализаторов, связующих, органической среды, а нами процесс проведен при умеренных условиях, без вспомогательных компонентов и с легкостью был получен продукт гидротермального синтеза.

Природный образец был взят из цеолитсодержащего горизонта на северо-западе реки Кюкючай, где его содержание колеблется в пределах 75–80 %. В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 78,5% которого составляет основной минерал – морденит, 19,5 % кварц и 2,00 % анортит. Образец тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 100 °С в течение 3 суток.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори объемом 18 см<sup>3</sup>, в течение 4 сут., при температуре 100 °С. Концентрация термального раствора NaOH 1 N.

В экспериментах использовали установку рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» (CuK<sub>α</sub>-излучение, 2θ=20-80°). Электронно-микроскопические снимки были получены на микроскопе Hitachi TM-3000, увеличивающий в 50000 раз. ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре «Nicolet IS-10» в диапазоне частот 400-5000 см<sup>-1</sup>. Образцы исследуемых цеолитов готовили таблетированием с KBr в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr с помощью ручного пресса «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовался в таблетку диаметром 1 мм. Элементный анализ провели в аппарате «Launch of Triton XL ditution refrigerator – Oxford instrument». Была изучена дегидратационная–регидратационная способность полученного цеолита ZK-5. Согласно рентгенографическому анализу цеолит ZK-5 кристаллизуется в кубической сингонии с параметром a=18,7 Å. Дифференциальный термический анализ продукта гидротермального показал, что на кривых наблюдаются два эндотермических и один экзотермический эффекты: первый в интервале температур 80–150 °С с потерей в массе 9% и связана с удалением сорбционной воды, второй – в интервале температур 500–600 °С и убылью в массе 3%, что связано с потерей более прочно связанной кристаллизационной воды. Рентгенофазовый анализ образца после эндоэффекта показал, что структурных изменений не происходит.

Экзотермический эффект при температуре 800 °С, по данным рентгенофазового анализа, относится к разрушению кристаллической структуры цеолита ZK-5 и образованию кристаллического алюмосиликата.

Дегидратированный при 80 - 600 °С образец полностью регидратируется в течение 48 ч, т.е. дегидратация носит обратимый характер.

## **КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ TiO<sub>2</sub> ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ**

Никитина Л.В., Кособудский И.Д.

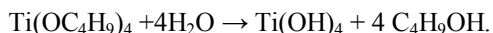
*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия  
lnikitina08@gmail.com*

Как известно, дисперсный диоксид титана имеет широкий спектр использования: от пищевой промышленности до нанoeлектроники. Большой интерес к этому веществу связан с обнаружением его высокой фотокаталитической активности [1]. В последнее время интерес к этому материалу связан с использованием пленок на его основе в качестве просветляющего покрытия в концепции развития энергосберегающих технологий [2]. Данная работа посвящена получению зольей диоксида титана и исследованию полученных зольей на стабильность и светопропускаемость. Основное преимущество золь-гель метода заключается в возможности регулирования структурных и текстурных свойств диоксида титана выбором соответствующих условий процесса.

Синтез наноразмерных частиц диоксида титана осуществлялся алкоксильным методом ( в качестве алкоксида использовался тетрабутоксититан-ТБТ). Изначально готовилось два раствора: раствор ТБТ в воде при соотношении (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>Ti : H<sub>2</sub>O = 10:1 и раствор диэтиламина (ДЭА) в изопропанол, который гомогенизировался на магнитной мешалке в течение 2-3 минут. Затем, при постоянном перемешивании,

в данный раствор порционно добавлялся раствор тетрабутоксититана. Смесь перемешивалась в течение 2 часов при комнатной температуре.

Схема процесса получения дисперсных материалов на основе ТБТ может быть представлена следующей схемой:



Предварительный эксперимент заключался в установлении оптимальных соотношений компонентов, способствующих образованию устойчивых золей и препятствующих образованию гелеобразного или порошкообразного осадка.

Как показал эксперимент, агрегативная устойчивость получаемых золей достигается при соотношении [ДЭА]/[ТБТ], находящемся в диапазоне от 1,0 до 2,0. Скорость гелеобразования отслеживалась по величине кинематической вязкости методом вискозиметрии. Кроме того, ежедневно фиксировалось изменение спектров поглощения с помощью спектрофотометра Evolution 300 UV-VIS.

Установлено, что прозрачность золей достаточно сильно зависит от длины волны света, проходящего через кюветы. В видимой части спектра она составляет 80-90 % и сильно уменьшается в УФ-области спектра, принимая значения 10-20 %. Рассчитаны толщина и показатель преломления покрытия, нанесённого из золя  $\text{TiO}_2$  со скоростью вытягивания 100 мм/мин. Изучено влияние скорости извлечения образцов из коллоидного раствора на спектр пропускания света покрытий на стекле. Показатель преломления образцов был равен  $n=2 \div 2,2$ , что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к промежуточному  $\text{TiO}_2$ -слою в многослойных просветляющих покрытиях для достижения полного просветления.

1. А.С. Костин, Э.М. Кольцова. *Успехи в химии и химической технологии*, 2011, **XXV**, 37-39.

2. Д.В. Сиделев. *X Международ. конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»*, 2013, 1011-1013.

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНИОНИТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПЛАСТИКАТ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Жураев М.М<sup>1.</sup>, Кутлимуратов Н.М<sup>1.</sup>, Бекчанов Д. Ж<sup>1.</sup>, Мухамедиев М. Г<sup>2.</sup>

<sup>1.</sup> Чирчикский государственный педагогический институт Ташкентской области

<sup>2.</sup> Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека

Ионообменные сорбенты широко используются в гидрометаллургии, очистке сточных вод от ионов тяжёлых металлов и др. К их числу относятся аниониты, которые применяются в химической промышленности при водоподготовке [1].

Целью данной работы является изучение физико-химических свойств нового анионита ППЭ-1 полученного модификацией гранулированного поливинилхлорида (ПВХ) полиэтиленполиамином (ПЭПА) [2].

**Таблица**

**Физико-химические характеристики анионитов марки АН-31 и ППЭ-1**

Наименование показателя	Норма для марки и сорта	
	АН-31	ППЭ-1
Внешний вид	Зерна желтого цвета	Зерна коричневого цвета
Гранулометрический состав:		
а) размер зерен, мм	0,4 – 2,0	0,4 – 2,0
б) коэффициент однородности,	0,3	0,3
Содержание влаги %, не более	47	50,3
Удельный объем в –ОН форме см <sup>3</sup> /г	3,3±0,2	3,04±0,2
Полная статическая объемная емкость, мг·экв/мл, не менее	2,60	2,50
Динамическая обменная емкость, мг·экв/л, не менее	1280	1350
Осмотическая стабильность, % не менее	85,0	90,0
Механический прочность	90-95	90-98
Ионная форма	Хлоридная	Хлоридная

В таблице приведены физико-химические показатели полученного анионообменного сорбента (ППЭ-1) которые были определены в Центральной заводской лаборатории АО «МАХАМ-СНІРСНІQ» (Узбекистан). Для сравнения в таблице так же приведены показатели сорбента АН-31, используемого в

промышленной водоподготовке. Из таблицы видно, что полученный сорбент по своим показателям не уступает сорбенту АН-31. Полученные результаты позволили внедрить в АО «МАХАМ-СНІРСНІQ» производство этого сорбента и его применение в промышленной водоподготовке.

1. M.K. Rustamov, D.A. Gafurova, M.M. Karimov, D.J. Bekchanov, N. M. Rustamova, M. G. Mukhamediev. Russian Journal of General Chemistry 2014. Vol. 84. №13. pp. 2545-2551.
2. Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М. Г., Умаров И. Ш., Дадахаджаев А. Т., Саидахмедов Х. А., Абжабборов Ю. Т. Способ получения анионита // Патент РУз IAP 05576. 2018.

## **ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МУЛЛИТОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Пимков Ю.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
zyanata@mail.ru*

Введение муллита в состав композиционных материалов возможно как в матрицу (связующую часть), так и в наполнитель. В сочетании с муллитообразующей связкой (МОС) в качестве наполнителя /заполнителя были опробованы материалы кремнеземистого состава (диатомит, кварцит, микрокремнезем).

Исследования показали, что высокоактивные рентгеноаморфные вещества, имеющие развитую поверхность, например диатомит (2550 м<sup>2</sup>/кг) и микрокремнезем (752 м<sup>2</sup>/кг), способны сформировать прочный искусственный камень в широком диапазоне содержания связующего (таблица).

*Таблица. Свойства композиционных материалов из активного кремнезема и МОС после обжига при 1200 °С (2 ч)*

Наполнитель	Содержание МОС, %	Прочность при сжатии, МПа	Потеря массы при прокаливании, %	Огневая усадка, %	Пористость, %
Диатомит	10-50	65-95	17-23	15-16	26-33
Микро-кремнезем	10-50	40-60	11-19	4-5	30-40

Высокая прочность полученных материалов связана с присутствием в связующем активных компонентов кремнеземистого и глиноземистого состава, которые в процессе обжига формируют фазу муллита. Кроме того, алюмооксидный компонент, находясь в жидкой фазе, легко проникает в объем наполнителя на основе SiO<sub>2</sub> и вступает во взаимодействие с последним. В процессе последующей термообработки образуются кристаллики муллита.

Таким образом, муллитовая матрица формируется не только на границе зерен, но и в порах и микротрещинах, что придает большую связанность и прочность конгломерату. Появление муллита, подтверждается рентгенофазным анализом и упрочнением материалов при температурах 900 °С и выше. Высокие прочностные характеристики композитов можно получить в широких пределах содержания суспензии (10-40 мас. %). Минимальная пористость материалов соответствует количеству МОС в пределах 20-40 %. Большая доля матрицы приводит к появлению усадочных трещин, а значит, к увеличению открытой пористости и снижению прочности.

Слабая зависимость свойств материалов, содержащих диатомит, от содержания МОС, по-видимому, связана с высокой адсорбционной способностью наполнителя.

Микрокремнезем состоит из оплавленных сфероидальных частиц, для которых характерна низкая адсорбционная способность, поэтому для материалов на основе микрокремнезема различия более выражены.

Синтезированные материалы характеризуются высокой прочностью и достаточной пористостью, поэтому могут стать основой композитов теплоизоляционно-конструкционного назначения.

**ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ И ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ  
СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ  
КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ  $\text{BF}_2$ -ДИПИРРОМЕТЕНОВ**

Аксенова Ю.В.<sup>1</sup>, Кузнецова Р.Т.<sup>1</sup>, Березин М.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[juliya1711@rambler.ru](mailto:juliya1711@rambler.ru)

Для современного этапа развития мировой науки и промышленности характерен возросший интерес к созданию различных оптических устройств на основе молекулярных соединений, в частности на основе координационных комплексов дипиррометенов. В зависимости от строения они широко используются в качестве активных сред для перестраиваемых лазеров, лазерных лимитеров, оптических сенсоров [1, 2]. Активно исследуется возможность использования в биологии и медицине в качестве фотосенсибилизаторов синглетного кислорода для фотодинамической терапии (ФДТ) лечения вирусов и онкологических заболеваний [3].

В работе представлены спектрально-люминесцентные, фотохимические, сенсорные и фотосенсибилизирующие свойства ряда  $\text{BF}_2$  координационных комплексов дипиррометенов с различной структурой, которые были синтезированы в ИХР РАН.

Результаты показали, что комплексы с атомами галогенов и аза-замещением в мезо-положении в их лиганде обладают долгоживущим излучением из-за увеличения безызлучательных процессов в возбужденном состоянии по механизму тяжелого атома и наличия низко лежащих пл- и бл-состояний различных по природе и мультиплетности. Для твердотельных образцов (матриц на основе метилцеллюлозы), окрашенных галогенированными комплексами, была обнаружена зависимость интенсивности долгоживущего излучения от концентрации кислорода в окружающей газовой смеси, что указывает на возможность использования этих комплексов в качестве основы для создания оптических датчиков для определения кислорода. Кроме того, представлены результаты исследования галогензамещенных тетрафенил-аза- $\text{BF}_2$ -дипиррометенов в качестве фотосенсибилизаторов синглетного кислорода [4]. Такие комплексы являются перспективными для создания сред для генерации синглетного кислорода, что важно для фотодинамической терапии и катализа реакций окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00284-мол а), а также в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 4.6027.2017/8.9.

1. I. Esnal, I. Valois-Escamilla, C. F. A. Gomez-Duran, A. Urias-Benavides, M. L. Betancourt-Mendiola, I. Lopez-Arbeloa, J. Banuelos, I. Garcia-Moreno, A. Costela, E. Pena-Cabrera. *Chem. Phys. Chem.*, 2013, **14**, 4134-4142.
2. M. Stroble, A. Walcher, T. Mayr, J. Klimant, S.M. Borisov. *Annal. Chemistry*, 2017, **89**, 2859-2865.
3. M. Ucuncu, E. Karakus, E. Kurulgan Demirci, M. Sayar, S. Dartar, M. Emrullahoglu. *Org. Lett.*, 2017, **19**, 2522-2525.
4. R.T. Kuznetsova, Iu.V. Aksеноva, D.E. Bashkirtsev, A.A. Prokopenko, V.A. Pomogaev, E.V. Antina, M.B. Berezin, N.A. Bumagina. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*

**THERMODYNAMICS OF MOLECULAR COMPLEX FORMATION IN MIXED SOLVENTS: SOME  
EXAMPLES OF INTERACTIONS OF CROWN ETHERS AND CYCLODEXTRINS WITH  
BIOLOGICALLY IMPORTANT MOLECULES**

Usacheva T.R.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

[oxt@isuct.ru](mailto:oxt@isuct.ru)

Studies on the complexing properties of synthetic macrocycles such as crown ethers and cyclodextrins are of considerable importance for applications and make it possible to simulate molecular recognition processes occurring in biological systems. Low solubility and low bioavailability of some biological molecules make their application difficult. In order to increase the solubility of poorly soluble compounds in water, a complex formation with cyclodextrins and crown ethers can be applied. It is assumed that targeted selection of the solvent will allow creating optimal conditions for selective complexation and solubilization by macrocycles.

Our finding on the effect of  $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH,  $\text{H}_2\text{O}$ -DMSO and  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Me}_2\text{CO}$  solvents on the enthalpy and entropy of molecular complexations of 18-crown-6 (18C6) with glycine (Gly), D,L-alanine (Ala), L-phenylalanine (Phe) and glycyl-glycyl-glycine (3Gly) on the stability of the resulting complexes and the literature data for related

systems were analyzed. The ratios between the thermodynamic parameters of complex formation reactions and the reactant solvation were applied to reveal the key factors that are crucial for the increasing stability of the complexes and the increasing exothermicity of the processes under study in water- organic solvents.

The solvation contributions of the reagents to the Gibbs energy changes ( $\Delta_{tr}G_r^0$ ) in the formation of the molecular complexes [Gly18C6], [Ala18C6], and [Phe18C6] show the same trends for all the systems under study. Replacement of water by non aqueous solvents diminishes the solvation of amino acids (AA) and 18C6. The  $\Delta_{tr}G_r^0$  values correlate with  $\Delta_{tr}G^0(\text{AA})$  but are opposite in sign to  $\Delta_{tr}G^0(\text{AA})$ , thus suggesting that the diminution of the AA solvation is decisive for the changes in the stability of [AA18C6] complexes. Apparently, this criterion can be employed as a basic thermodynamic parameter for estimating the changes in the stability of crown-ethers complexes with amino acids, peptides and ammonium – type cations upon the replacement of water by organic solvents.

Unlike molecular complexes of crown-ethers with amino acids and peptides, the additions of ethanol to water up to X (EtOH) = 0.20 mol. fr., leads to an decrease in the stability of the molecular complexes between quercetin (QCT) and hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin (HP $\beta$ -CD), and benzoic acid (BA) with  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD). For the [QCT HP $\beta$ -CD] and [BA  $\beta$ -CD] complex formation reactions there are an increase in the exothermicity and a decrease in the entropic contribution to the reaction's Gibbs energy changes. However, according to the calorimetric titration data and UV spectroscopy, in H<sub>2</sub>O-EtOH solvents at X(EtOH) > 0.20 mol. fr. [QCT HP $\beta$ -CD] and [BA  $\beta$ -CD] complex formations non occurred.

*This work was performed at the Research Institute of Thermodynamics and Kinetics of Chemical Processes of the ISUCT using the equipment of the Centre for Collective Use of the ISUCT.*

## NEW SOFT AND HARD MATERIALS FOR SOLAR CELLS

Scheblykin Ivan G.

*Chemical Physics, Lund University, PO Box 124, 22100, Lund, Sweden  
ivan.scheblykin@chemphys.lu.se*

Development and studying of new materials for solar energy conversion is a very popular area of applied and fundamental science during the last several decades. Organic semiconductors ( $\pi$ -conjugated polymers, organic dyes, pigments and their aggregates) have been intensively studied since the end of 1980-s.[1] Over many years the standard active layer of a polymer solar cell was a mixture of a conjugated polymer (electron donor) and a fullerene (modifications of C60 and C70, electron acceptor). Today the top devices of this architecture show about 10% of energy conversion efficiency. However, the drawback of fullerenes is their high cost and instability. About 5 years ago so-called all-polymer solar cells containing from two to three polymers (donors and acceptors) mixed together started showing some promises. Today close to 10% power conversion efficiency has been demonstrated. At the moment there is still no clear understanding why polymer systems work the same well as the systems with fullerenes, which was considered for many years as an “ideal” acceptor. Most probably it is the morphology of the mixture which plays crucial role.[1]

Another remarkable discovery of the last years is the application of metal-halide perovskites for photovoltaics and light emitting. These materials as such have been known for many years (they are distant relatives to the metal halides used in photography), however, metal-halide perovskites came to the focus of the material science community research only recently. The surprise was that very first solar cells prepared from these solution processed semiconductors led to power conversion efficiency of about 10%. Today the record is about 22%, which is not too far from the theoretical limit.[2][3] In my lecture I will mention the challenges for commercialization of these materials. However the most of time will be spent on discussion of possible origins of such remarkable properties. Basically the main question to answer is how such “dirty”/defected material, by the standards of traditional semiconductor technology, can give so good devices. One idea is that these semiconductors are self-repairing[4][5] due to the possibility of diverse chemical and photochemical reactions leading to defect migration and atom re-arrangement in the lattice.

- [1] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A.M. Schneider, D. Zhao, L. Yu. Chem. Rev. 2015, **115**, 12666–12731.
- [2] M.L. Petrus, J. Schlipf, C. Li, T.P. Gujar, N. Giesbrecht, P. Müller-Buschbaum, M. Thelakkat, T. Bein, S. Hüttner, P. Docampo. Adv. Energy Mater. ,2017, **7**, 1–27.
- [3] C.S. Ponseca, Y. Tian, V. Sundström, I.G. Scheblykin. Nanotechnology, 2016, **27**, 82001.
- [4] D.R. Ceratti, Y. Rakita, L. Cremonesi, R. Tenne, V. Kalchenko, M. Elbaum, D. Oron, M.A.C. Potenza, G. Hodes, D. Cahen. Adv. Mater. 2018, 1706273.
- [5] D. Cahen, I. Lubomirsky. Acc. Chem. Res. 2017, **50**, 573–576.

## THEORETICAL STUDY OF CO-NONSOLVENCY SUPPRESSION AT HIGH PRESSURES

Budkov Yu.A.<sup>1,2</sup>, Kolesnikov A.L.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> National Research University Higher School of Economics, Department of Applied Mathematics, Moscow, Russia

<sup>2</sup> G.A. Krestov Institute of Solution chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

<sup>3</sup> Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Universität Leipzig, Leipzig, Germany

[ybudkov@hse.ru](mailto:ybudkov@hse.ru)

Co-nonsolvency is an insolubility of a polymer in a binary mixture of good solvents [1] remains one of the most unexplored phenomena in physical chemistry of polymer solutions. Indeed, despite the great efforts of both the experimentalists [1-3] and the theoreticians [4-6] in the co-nonsolvency investigation, its microscopic mechanism and thermodynamic nature remain partially misunderstood till now. In the dilute polymer solutions co-nonsolvency manifests itself as the coil-globule transition at the certain value of the co-solvent mole fraction [1]. Importance of the co-nonsolvency is related to the fact that it is a generic physical phenomenon, taking place in both the solutions of biological macromolecules [2] and the solutions of synthetic polymers [3]. Nevertheless, polymer solutions exhibiting co-nonsolvency are a good example of smart (or environmentally driven) systems. Recently, the authors of present report formulated statistical theory based on the modern liquid-state theory of a flexible polymer chain in a mixed solvent and applied it to the co-nonsolvency description [7]. It was confirmed that co-nonsolvency could be obtained within the theory taking into account only the universal excluded volume and van der Waals intermolecular interactions. It has been confirmed, in addition, that the key microscopic parameter driving the co-solvent-induced polymer chain collapse is the difference between the energetic parameters of attractive interactions of 'polymer-solvent' and 'polymer-co-solvent'. Despite this mean-field model success in the co-nonsolvency description, the theoretical investigation of the pressure effect on co-nonsolvency has not been addressed up to present. In present report we will demonstrate an applicability of our theoretical model to description of early discovered in experiment [2] co-nonsolvency suppression at high pressure [8]. In addition we will demonstrate that theoretical prediction for the gyration radius of the flexible polymer chain in the mixture of two good solvents is in a good agreement with early obtained MD simulation results [5,6].

1. H.G. Schild, M. Muthukumar and D.A. Tirrell *Macromolecules*, 1991, **24**, 948.
2. C.H. Hofmann, S. Grobelny, M. Erlkamp, R. Winter and W. Richtering *Polymer*, 2014, **55**, 2000.
3. B.A. Wolf and M.M. Willms *Macromol. Chem*, 1978, **119**, 2265
4. Tanaka Fumihiko, Koga Tsuyoshi and Winnik F. M. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 028302
5. Mukherji Debashish and Kremer Kurt *Macromolecules*, 2013, **46**, 9158
6. Mukherji D., Marques C. M. and Kremer K., *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4882
7. Yu. A. Budkov, A. L. Kolesnikov, N. N. Kalikin and M. G. Kiselev *Euro. Phys. Lett.*, 2016, **114**, 46004
8. Yu. A. Budkov and A. L. Kolesnikov *Soft Matter*, 2017, **13**, 8362

## МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДИФFUЗИОННО-УПОРЯДОЧЕННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ DOSY В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Ходов И.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup> Казанский федеральный университет, Казань, Россия

[ilya.khodov@gmail.com](mailto:ilya.khodov@gmail.com)

Спектроскопия ЯМР широко применяется в исследовании структуры и динамики молекул, макроциклических супрамолекулярных металлокомплексов на основе порфиринов, фталоцианинов, хлоринов и др. Применение современных методов ЯМР спектроскопии занимают особое место в исследовании особенностей образования межмолекулярных комплексов и ассоциатов, распознавания и реорганизации супрамолекулярных структур [1]. Существует ряд эффективных подходов в ЯМР спектроскопии для исследования межмолекулярных взаимодействий таких комплексов. К ним относятся как классические подходы, основанные на анализе химических сдвигов и времен релаксации, так и современные двумерные ЯМР методы, основанные на ядерном эффекте Оверхаузера и методы, основанные на диффузионно-упорядоченной спектроскопии DOSY. Среди подходов ЯМР более перспективным и активно развивающимся методом в оценке параметров межмолекулярного взаимодействия, является подход основанный анализе величин коэффициентов самодиффузии, полученный методом DOSY. Данный подход, в настоящее время, получил широкое распространение,

однако, только для качественных оценок межмолекулярного взаимодействия. Получения достоверных величин, которые могут использоваться для количественного анализа, является не простой задачей, так как существует большое число факторов, влияющих на конечный результат. К ним относятся, как и большое число экспериментальных параметров, которые необходимо контролировать с большой точностью (высота образца, однородность поля, форма импульса, оптимальная скорость потока газа и т.д.) так и большое число влияющих факторов, которые обусловлены химической структурой и внутримолекулярной подвижностью характеристических групп исследуемого соединения.

В данной работе будут представлены результаты анализа двух различных подходов в ЯМР спектроскопии для получения коэффициентов самодиффузии на примере хорошо известных в литературе металлокомплексов [2]. Будет продемонстрированы особенности влияния обменных взаимодействий на количественные характеристики коэффициентов самодиффузии, а также на точность их определения.

*Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также при финансовой поддержке фондов РФФИ (проекты №16-53-150007, №17-03-00459 и №18-03-00255), федеральной целевой программы № RFMEFI61618X0097 и в рамках государственного задания номер государственной регистрации 01201260481.*

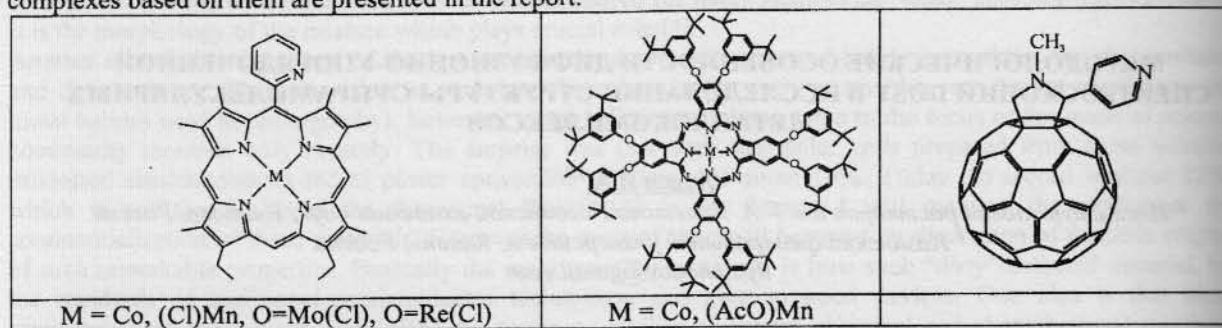
1. S. Durot, J. Taesch, V. Heitz. *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 8542-8578.
2. I.A. Khodov. *Macroheterocycles*, 2017, **10**, 313-316.

## STUDY OF THE PHOTORESPONSE OF A TITANIUM ANODE MODIFIED WITH FILMS BASED ON PORPHYRIN/PHTHALOCYANINE d-METAL COMPLEXES

Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Kudryakova N.O., Mozgova V.A., Lomova T.N.  
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia  
bng@isc-ras.ru

The research in the field of preparation and study of donor-acceptor ensembles capable of photoinduced transfer of energy and electrons are actively conducting the last decades [1]. As components of the abovementioned ensembles, the porphyrin/phthalocyanine complexes of *d*-metals attract great interest due to high chemical, electro- and photochemical stability and large coordination ability of a metal-ion, which promotes wide possibilities of compound modifications via metal-ligand axial coordination.

The data on photoelectrochemical characteristics of a titanium electrode with natural oxide film (NOF) modified by the Mn/Co/Mo/Re porphyrins/phthalocyanines, pyridyl substituted [60]fulleropyrrolidine and donor-acceptor complexes based on them are presented in the report.



It was found that these films are photosensitive. The influence of the macrocycle chemical structure, metal ion type and supramolecule composition on photoelectrochemical characteristics is discussed in the report. So, the photocurrent ( $j_{ph}$ ) increases in the numbers O=Re(Cl)P < O=Mo(Cl)P < (Cl)MnP < Co<sup>II</sup>P (where P - 5-(2-pyridyl)-2,3,7,8,12,18-hexamethyl-13,17-diethyl-21H, 23H-porphyrin [2]) and CoPc < (AcO)MnPc (where Pc - octakis(3,5-di-*tert*-butylphenoxy)phthalocyanine).

The best results were obtained for the supramolecular triad (PyC<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Co<sup>II</sup>P (where PyC<sub>60</sub> - 1'-N-methyl-2'-(pyridin-4-yl)pyrrolidino[3',4':1,2][60]fullerene). The value of  $j_{ph}$  for (PyC<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Co<sup>II</sup>P is higher by factors of 2.5 and 3 than those for individual Co<sup>II</sup>P and PyC<sub>60</sub> components of donor-acceptor system, respectively.

The maximum IPCE value of (PyC<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Co<sup>II</sup>P approaching 70 % at  $\lambda_{exc}$  365 nm is significantly larger than that of the Co<sup>II</sup>P and PyC<sub>60</sub>. An increase of the cell parameters indicates the effect of the photoinduced charge separation between the Co<sup>II</sup>P donor and the PyC<sub>60</sub> acceptor in supramolecular triad.



This work was carried out within the framework of the Program of the State Academies of Sciences for 2013-2020, no 01201260482 with the help of the centre of the scientific equipment collective use «The upper Volga region centre of physic-chemical research» and was supported by the RFBR, Grants no. 16-03-00631, 15-03-00578.

1. B. K.C. Chandra, F. D'Souza. *Coord.Chem. Rev.*, 2016, **322**, 104–141.

2. E.N. Ovchenkova, N.G. Bichan, A.S. Semeikin, T.N. Lomova. *Macroheterocycles*, 2018. DOI: 10.6060/mhcl70301o.

## УПРАВЛЕНИЕ СОСТОЯНИЕМ ПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СЕЛЕКТИВНО ДЕЙСТВУЮЩИХ ФИТОСОРБЕНТОВ

Алеева С.В., Лепилова О.В.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[sva@isc-ras.ru](mailto:sva@isc-ras.ru)

Исследования направлены на совершенствование методов модификации целлюлозных волокнистых материалов и травянистых растений [1-4] для получения высокоэффективных фитосорбентов с селективно изменяемой поглотительной способностью в отношении токсинов различной химической природы. Прослежена специфика обработки нескольких видов травянистых растений (лопух, ревень, зверобой, солодка) и льноволокнистых материалов с разным содержанием полимерных компонентов. В основу развиваемых подходов к регулированию сорбционной активности растительных субстратов положены взаимодополняющие методы механо- и биохимической модификации с реализацией прорывных направлений использования ферментативного катализа, обеспечивающих достижение оригинальных эффектов пространственно локализованного действия энзимов в определенных структурных зонах биополимерной системы [5,6], а также применения продуктов биодеструкции в качестве вторичных реагентов для протекания целевых окислительно-восстановительных реакций и превращений в макромолекулах лигнина [7-9].

Проанализировано влияние морфологических особенностей растительной биомассы, содержания и химического состояния полимерных компонентов системы на поглощение воды и органических соединений, на ионообменную и комплексообразующую способность субстрата. Определены критерии подбора полиферментных препаратов для вскрытия фибриллярной системы растительного сырья. Специфика развития поровой структуры и хемосорбционной активности льноволокна определяется совокупностью эффектов воздействия адсорбирующихся ферментов на целлюлозные фибриллы клеточной стенки элементарных волокон, структурного высвобождения гемицеллюлоз и пектина в межволоконных зонах углевод-белкового комплекса, а также биоиницируемых редокс-превращений лигнина.

Получены аналитические модели «состав-свойство» для описания взаимосвязи между полимерным составом и внутренней удельной поверхностью модифицированных субстратов, для сопоставления вклада каждого из высокомолекулярных соединений в развитие сорбционной способности получаемых фитосорбентов. Избирательные воздействия на биополимерные компоненты растительного сырья позволяют селективно повышать эффективность действия получаемых фитосорбентов при извлечении ионов металлов из водных систем в 2-4 раза, белков в 3-4 раза, либо токсинов минеральной и органической природы от 4 до 11 раз.

1. С.В. Алеева, О.В. Лепилова, С.А. Кокшаров. *Изв. вузов. Технология текст. пром-сти*, 2017, 1, С. 319-324.

2. S.A. Koksharov, S.V. Aleeva, O.V. Lepilova. *AUTEX Research Journal*, 2015, **15**, 3, 215-225.

3. S.V. Aleeva, S.A. Koksharov. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, **82**, 13, 2279-2293.

4. О.В. Лепилова, С.А. Кокшаров. *Химия растительного сырья*, 2015, 2, 249-251.

5. С.В. Алеева, С.А. Кокшаров. *Изв. вузов. Технология текст. пром-сти*, 2015, 5, 43-48.

6. С.В. Алеева, С.А. Кокшаров. *Рос. хим. журн.*, 2011, **55**, 3, 46-58.

7. О.В. Лепилова, С.В. Алеева, С.А. Кокшаров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2006, 7, 69-73.

8. О.В. Лепилова, С.В. Алеева, С.А. Кокшаров. *Химия растительного сырья*, 2013, 1, 47-52.

## ALKYL-IMIDAZOLIUM PROTIC IONIC LIQUIDS FOR DOPING OF PBI MEMBRANES

Fadeeva Yu.A.<sup>1</sup>, Gruzdev M.S.<sup>1</sup>, Kudryakova N.O.<sup>1</sup>, Shmukler L.E.<sup>1</sup>, Marov S.A.<sup>1,2</sup>, Safonova L.P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Science, Ivanovo, Russia

<sup>2</sup> Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

[lps@isc-ras.ru](mailto:lps@isc-ras.ru)

Protic ionic liquids (PILs) are an important subgroup of ionic liquids formed by a combination of equimolar amounts of a Bronsted acid and a Bronsted base. The key feature that singles out PILs from other ILs is the

proton transfer from the acid to the base, leading to the presence of proton-donor and proton-acceptor sites, which can be used to build a hydrogen-bond network. One of the characteristic features of PILs is their ability to form hydrogen bonds, and the proton conductivity of PILs has been experimentally proven in the H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> cells under nonhumidifying conditions. Understanding the fundamental structure–dynamics relationship of ILs is the key to optimizing their usage in various applications. Because the ionic liquids are concentrated electrolyte solutions, interpretations of their transport properties are very complicated.

Within the present investigation nine protic ionic liquids composed by methyl/butyl-imidazolium cations (MIm/BIIm) and various anionic species have been synthesized. The temperatures of phase transitions and thermal stability of the PILs have been measured. Physico-chemical properties of the ionic liquids, such as conductivity, electrochemical stability, viscosity, density have been measured and discussed. Those PILs which obtained as solids at temperatures below 75 °C were not evaluated for some of their properties due to limitation of the testing instruments. The temperature dependences of the above properties were analyzed using the Arrhenius and VFT equations. Using the experimental data the Walden plots were constructed when possible and the PILs ionicity was discussed. The two most conductive PILs (MIm/TFA and MIm/TFSI) were used as proton-generating dopants in membranes based on polybenzimidazole (PBI). The membranes with different molar ratios PIL/PBI were prepared by casting method. The conductivity ( $\kappa$ ) of these membranes was measured over the wide temperature range. The  $\kappa$  values were, for example, of the order of 10<sup>-5</sup>–10<sup>-4</sup> when the temperature increased from 25 to 135 °C. At the same time the conductivity of the corresponding pure PILs, MIm/TFA and MIm/TFSI, was higher by a factor of a hundred: 2.8·10<sup>-2</sup>–5·10<sup>-2</sup> (100–135 °C) and 0.5·10<sup>-2</sup>–4.7·10<sup>-2</sup> (25–135 °C), respectively. The dependence of the conductivity of membranes on the molar ratios PIL/PBI was also analyzed.

*This work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant No 16-13-10371)*

## РОЛЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА В УПРАВЛЕНИИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кокшаров С.А.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

*ksa@isc-ras.ru*

Цель исследования - создание аналитических инструментов для развития цифровых технологий мониторинга и проектирования производства льняной текстильной продукции на базе единой системы оценки качества льноволокнистых материалов. Входными регулирующими параметрами системы являются изменяющиеся в процессе переработки льняных материалов величины содержания основных полимерных компонентов (масс.%): целлюлозы (*Ц*), пектиновых веществ (*П*), гемицеллюлозных соединений (*ГЦ*) и лигнина (*Л*).

На базе обширных эмпирических данных анализа селекционных сортов льна-долгунца [1-4] обоснованы подходы к установлению вида закономерностей «состав-свойство» для описания вклада полимеров лубяного пучка в изменении важнейших технологических свойств чесаного льняного волокна, в том числе: линейная плотность (*T*, Текс), гибкость (*G*, мм) и удельное разрывное усилие (*P<sub>v</sub>*) льняных комплексов:

$$T = 3,2508 + 0,148 \cdot ГЦ + 0,512 \cdot П - 0,123 \cdot П^2; \quad r = 0,998,$$

$$G = 291,37 - 2,234 \cdot ГЦ - 48,678 \cdot Л + 2,586 \cdot Л^2; \quad r = 0,977,$$

$$P_v = 192,168 - 5,626 \cdot Ц + 0,0411 \cdot Ц^2 + 0,563 \cdot П + 0,245 \cdot Л - 0,03 \cdot Л^2; \quad r = 0,998.$$

При сопоставлении результатов для разных вариантов подготовки льняной ровницы к прядению [5, 6] получены аналитические модели взаимосвязи ключевых характеристик гетерополимерного состава с основными функциональными свойствами льняной пряжи:

$$T_{np} = 64,474 + 0,712 \cdot П + 0,438 \cdot П^2 - 4,733 \cdot Л + 1,281 \cdot Л^2 - 1,728 \cdot ГЦ + 0,093 \cdot ГЦ^2; \quad r = 0,939,$$

$$P_{v,np} = 12,705 + 0,559 \cdot П - 0,37 \cdot П^2 + 3,402 \cdot Л - 0,756 \cdot Л^2 + 0,751 \cdot ГЦ - 0,043 \cdot ГЦ^2; \quad r = 0,959$$

$$G_{np} = 39,446 - 0,650 \cdot П - 0,059 \cdot П^2 + 10,201 \cdot Л - 2,246 \cdot Л^2 + 3,908 \cdot ГЦ - 0,199 \cdot ГЦ^2; \quad r = 0,974$$

Выявленные закономерности положены в основу численных моделей для проведения виртуального эксперимента и решения обратной задачи поиска рациональных сочетаний полимерных компонентов льняного волокна для достижения нормированной величины удельной разрывной нагрузки пряжи с заданной линейной плотностью (ГОСТ 10078-85), а также диапазона отклонений содержания полимеров, обеспечивающих соблюдение установленных значений коэффициентов вариации по показателям *T<sub>np</sub>* и *P<sub>v,np</sub>*. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-47-370001<sub>p\_a</sub>

1. С.А. Кокшаров, С.В. Алеева, Т.А. Кудряшова и др. *Химия растительного сырья*, 2008, 3, С. 51-54.
2. Т.А. Кудряшова, А.Ю. Кудряшов, С.А. Кокшаров и др. *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*, 2008, 2, 31-34.
3. С.А. Кокшаров, С.В. Алеева, О.А. Скобелева и др. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2011, 54, 6, 93-96.
4. С.В. Алеева, С.А. Кокшаров. *Химия растительного сырья*, 2014, 4, 101-108.
5. С.В. Алеева, С.А. Кокшаров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2011, 54, 1, 66-70.
6. S. Koksharov, S. Aleeva, O. Lepilova. *Autex Research Journal*, 2015, 15, 3, 215-225.

#### CONDITIONS FOR OBTAINING POLYMER-FIBER COMPOSITES WITH THE THREE-DIMENSIONAL ORGANIZATION OF THE REINFORCING INTERPHASIAL LAYER

Koksharov S.A.<sup>1</sup>, Kornilova N.L.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Science, Ivanovo, Russia*

<sup>2</sup>*Ivanovo State Polytechnic University, Ivanovo, Russia*

*ksa@isc-ras.ru*

The scientific and technological foundations of the prepregs and composite polymer-fibrous materials with a wide range and high discreteness in the regulation of elastic-deformation properties preparation have been developed. Increasing rigidity and elasticity is provided by forming a developed three-dimensional structure of the interfacial layer, involving the penetration of the polymer binder into the porous structure of the fiber component. The approaches developed in the present work can be of practical importance for controlling the elastic deformation properties of polymer-fiber composites, both for technical (layered frame construction materials, geotextiles, etc.) and for garment application, including interlinings. The latter were the main focus of the present research [1, 2].

The authors developed a set of methods for obtaining nanostructured composite materials for the creation of interlining materials for clothes, which characterized by a rational combination of the following complementary techniques:

- 1) ultradispersing the applied polymer dispersions to penetrate them into the nanopore structure of the fibrous carrier,
- 2) a nanolayer chemical modification of the structure of the fibrous carrier to control the penetration depth of the polymerizable compositions and the zone of the hybrid formations;
- 3) management of processes of polymerization and formation of polyblock, nanoporous and spatially oriented structures;
- 4) adding a rational amount of nanodispersed hardening modifiers.

The nanoparticle size distribution in the polymer hydrosol products was analyzed by dynamic light scattering [3, 4], the porosity of fibrous materials was measured by low temperature of adsorption and desorption of nitrogen vapor [5], and the polymer-polymer interactions were studied by IR spectroscopy and differential scanning calorimetry [6]. The method was implemented in the development of a new range of garment interlinings and allowed solution of engineering problems associated with imparting to garments a complex geometric shape of and its retention in wear [7]. It is established that the introduction of the reinforcing component into the fibrous polymer system increases the peel bond strength by a factor 1.3–1.6, increases the rigidity index of the experimental samples of interlinings against the starting samples more than by an order of magnitude. An important engineering advantage is a 3-6-fold finer control of the rigidity of joints and details, since the rigidity can now be varied by varying the quantity of the applied reinforcing polymer instead of increasing the number of layers of traditional interlinings or their replacement by articles with a higher linear density.

1. S.A. Koksharov, N.L. Kornilova, S.V. Fedosov. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, 87, 6, 1428-1438.
2. S.A. Koksharov, N.L. Kornilova, O.V. Radchenko etc. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. 2016, 4, 96-101.
3. S.A. Koksharov. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Seriya Khim. Khim. Tekhnol.*, 2015, 58, 1, 33-36.
4. S.A. Koksharov, N.L. Kornilova, O.V. Meteleva. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. 2014, 1, 167-170.
5. S.A. Koksharov, N.L. Kornilova, S.V. Fedosov. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Seriya Khim. Khim. Tekhnol.*, 2016, 59, 6, 105-111.
6. S.A. Koksharov, N.L. Kornilova, S.V. Fedosov. *Russ. Chem. J.*, 2015, 59, 3, 129-131.
7. N. Kornilova, S. Koksharov et al. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 2017, 42, 150-159.

## МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ТИАКАЛИСКАРЕНА

Падня П.Л., Потрекеева О.С., Баярашов Е.Е., Стойков И.И.

*Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, Россия*  
[padnya.ksu@gmail.com](mailto:padnya.ksu@gmail.com)

Замена традиционных растворителей является важнейшей практической задачей, одно из возможных решений которой заключается в применении расплавов солей - ионных жидкостей. Ионные жидкости – это соли, жидкие при температуре меньше 100 °С. В состав ионных жидкостей входит объемный органический катион и неорганический или органический анион, подбор катиона и аниона позволяет регулировать их свойства в широких пределах.

Актуальным направлением современной органической химии является синтез ионных жидкостей с заданными свойствами. Особый интерес представляет разработка подходов к созданию новых высокоэффективных систем на основе ионных жидкостей и функционализированных макроциклов, таких как циклодекстрины, кукурбит[*n*]урилы, каликс[*n*]арены и т.д., для извлечения и разделения различных веществ из сложных смесей.

Таким образом, были синтезированы новые производные тиакаликс[4]арена, содержащие одновременно амидные, четвертичные аммониевые и имидазолиевые фрагменты по нижнему ободу в конфигурации *конус* и *1,3-альтернат*. Структура полученных макроциклов была подтверждена рядом физико-химических методов – ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а состав – данными элементного анализа. Были получены ионные соединения, имеющие температуру плавления меньше 100 °С, что соответствует определению ионной жидкости по ИЮПАК.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (16-33-60141 мол\_а\_дк) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-3597.2016.4).*

## МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНА

Королев В.В.<sup>1</sup>, Губин С.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*  
[vvk@isc-ras.ru](mailto:vvk@isc-ras.ru)

Особое место среди углеродных наноструктур занимает графен – слой углеродных атомов соединенных Sp<sup>2</sup> связями в гексагональную двумерную 2D решетку.

Графен привлекает как теоретиков, так и экспериментаторов уникальным поведением пи-электронной системы [1], высокими электрофизическими характеристиками [2] и механической прочностью [3].

Механизм возникновения ферромагнетизма в углеродных наноструктурах, и в частности в графене, пока не выяснен. Однако на сегодняшний момент очевидна связь магнетизма в графене с наличием дефектов его структуры [4].

Необычный магнетизм графена предсказывался теоретически [5] и наблюдался экспериментально [6,7].

В данной работе предполагается еще одно экспериментальное доказательство существования магнетизма в графене, проявляющееся в его магнитокалорическом эффекте (МКЭ).

Нами впервые экспериментально в области комнатных температур обнаружен магнитокалорический эффект (МКЭ) чешуйчатого многослойного графена. При изменении индукции магнитного поля от 0 до 1 Тл наблюдается положительный магнитокалорический эффект, который при 298К составляет величину 0.025 К. МКЭ в графене имеет полевою и температурную зависимость. Установлено, что с ростом степени дефектности поверхности графена МКЭ увеличивается. Удельная теплоемкость отличается для образцов графена полученных разными способами, т.е. с различной степенью дефектности. В области комнатных температур значения удельной теплоемкости образцов графена находятся в области 1 Дж/г К. Для этих же образцов обнаружена аномалия в поведении теплоемкости. На температурных зависимостях имеется максимум теплоемкости, который с увеличением степени дефектности увеличивается по высоте.

[1] P.Avoiris. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices// Nano Lttt., 10,11,4285-4294 (2010)

[2] K. Geim, K.S. Novoselov. The Rise of Graphen// Nature Materials, 6,3, 183-191 (2007)

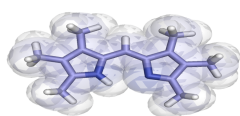
[3] Губин J.S. Bunch, A.M. Zande, S.S.Verbridge, I.W.Frank, D.M. Tanenbaum J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen. Electromechanical Resonators from Graphen Seets//Science, 315, 5811, 490-493 (2007)

- [4] Т.Л. Макарова. Магнитные свойства углеродных структур. //Физика и техника полупроводников.Т.38 Вып.6, 641-664, (2004)  
[5] K. Harigaya. J. Phys.: Condens. Matter., 13,1295 (2001). K. Harigaya. Chem. Phys. Lett., 340,123 (2001)  
[6] Y. Shibayama, H. Sato, T. Enoki, M. Endo. Phys. Rev. Lett., 84,1744 (2000).  
[7] T. Enoki, N. Kawatsu, Y. Shibayama, H. Sato, R. Kobori, S. Maruyama, K. Kaneko. Polyhedron, 20,1311 (2001).

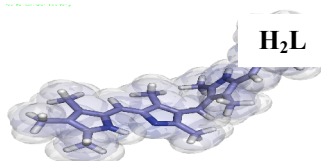
## СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ И ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ДИПИРРОМЕТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ КАК КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ

Антина Е.В., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И., Березин М.Б.  
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[gbg@isc-ras.ru](mailto:gbg@isc-ras.ru)

За последние 20 лет был достигнут значительный прогресс в химии синтетических ациклических ди-, тетрапирролов и их координационных соединений. Достижения в области синтеза, расшифровки молекулярных структур, изучения реакционной способности, спектрально-люминесцентных свойств, устойчивости соединений данного класса позволили заложить надежную научно-теоретическую базу для развития перспективных направлений практического применения дипиррометеновых красителей и люминофоров в качестве колориметрических и флуоресцентных сенсоров.



H(dpm)



H<sub>2</sub>L

К настоящему времени разработаны представления о влиянии структурных факторов и свойств среды на спектральные, кислотно-основные, координационные свойства, термодинамическую устойчивость дипиррометенов и бис(дипиррометенов). Высокая индивидуальность электронных спектров поглощения дипиррометеновых лигандов, их солей с кислотами и координационных соединений позволяют проводить строгий спектрофотометрический контроль за процессами, протекающими с их участием за счет кислотно-основных и координационных взаимодействий лигандов с протоно- и электронодонорами, ионами металлов, что послужило основой для создания новых высокочувствительных колориметрических хемосенсоров аминов (с пределом определения не менее  $\sim 1 \cdot 10^{-8}$  моль/л), ионов биологически значимых и токсичных металлов  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  (с пределом детектирования от  $\sim 10^{-7}$  до  $\sim 10^{-9}$  моль/л) в органических средах.

Кроме того, нами впервые обнаружено, что дипиррометенаты и бис(дипиррометенаты) цинка(II), кадмия(II), ртути(II) состава  $[M(dpm)_2]$ ,  $[M_2L_2]$  являются сильными люминофорами, вследствие чего реакции комплексообразования лигандов с этими ионами сопровождаются разгоранием интенсивной флуоресценции. Наблюдаемый эффект стал предпосылкой для разработки новых высокочувствительных флуоресцентных «Off-On» хемосенсоров  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  на основе дипиррометеновых красителей.

Основой для другого перспективного направления исследований стала высокая чувствительность флуоресценции бис(дипиррометенатов) цинка(II) к свойствам среды: близкий к 100% квантовый выход флуоресценции в неполярных предельных углеводородах и частичное или практически полное тушение флуоресценции в присутствии ароматических и электронодонорных соединений в следствие  $\pi$ - $\pi$ -стекинга или дополнительной координации комплексообразователем молекулярных лигандов (X) с образованием супрамолекулярных комплексов  $[Zn_2L_2X_n]$ . С использованием этого эффекта на основе бис(дипиррометенатов) цинка(II) разработаны новые «On-Off» флуоресцентные сенсоры арильных, N- и O-содержащих токсикантов в органических средах с пределом детектирования до  $\sim 10^{-9}$  моль/л.

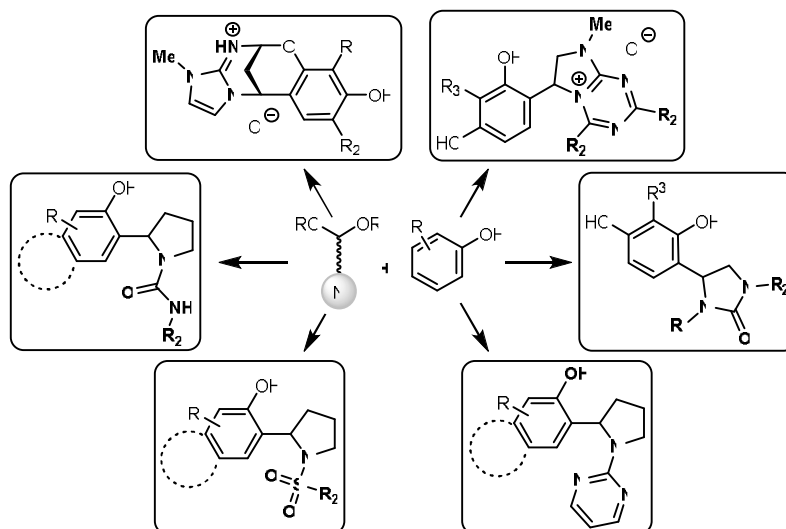
## РЕАКЦИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АЦЕТАЛЕЙ С АРОМАТИЧЕСКИМИ НУКЛЕОФИЛАМИ. СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Газизов А.С., Смолочкин А.В., Аникина Е.А., Харитоновна Н.И., Хакимов М.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.  
ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420088,  
. Казань, ул. Арбузова, дом 8 [agazizov@iopc.ru](mailto:agazizov@iopc.ru)

Азотсодержащие ацетали находят широкое применение в синтезе гетероциклических соединений, при этом важную роль играют их реакции с ароматическими нуклеофилами. В большинстве подобных реакций ароматический нуклеофил входит в состав молекулы ацетала, реакциям с внешними по

отношению к ацеталю ароматическими нуклеофилами, и в частности, с фенолами, уделено значительно меньшее внимание.

В настоящем докладе обобщены результаты проводимых в нашей лаборатории систематических исследований оригинальных кислотно-катализируемых реакций азотсодержащих ацеталей с фенолами и продемонстрирован их значительный потенциал в синтезе различных классов новых гетероциклических соединений.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10023)

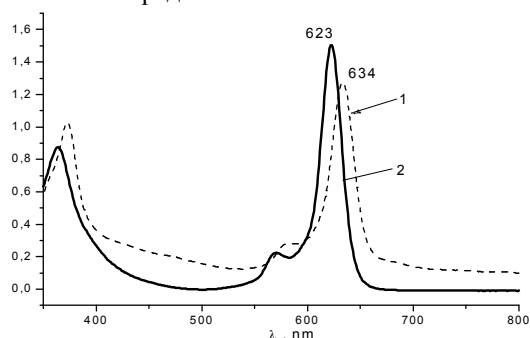
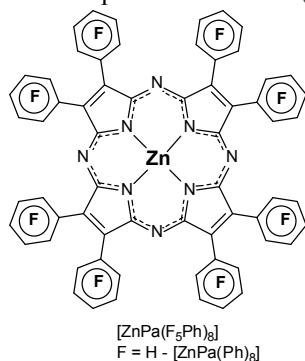
## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРАЗИНОВ

Лебедева И.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет  
iapple94@mail.ru

Тетрапиррольные металлокомплексы активно изучаются как перспективные функциональные материалы для органической электроники, катализа, медицины. Введение в порфиразиновый макроцикл сильно электроноакцепторного заместителя – фтора – должно существенно повысить его электронодефицитность, повысить устойчивость макромолекулы к температурному воздействию и окислителям.

Zn(II) комплексы перфтороктафенилпорфиразина,  $[\text{ZnPa}(\text{F}_5\text{Ph})_8]$ , и его ранее известного нефторированного аналога,  $[\text{ZnPa}(\text{Ph})_8]$  [1], были получены методом темплатной циклотетрамеризации соответствующих  $\alpha,\beta$ -дицианостильбенов при их сплавлении с  $\text{ZnCl}_2$ . Полученные комплексы были охарактеризованы методами масс-спектрометрии (MALDI-TOF),  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопии; были изучены их спектрально-люминесцентные, кислотно-основные и редокс-свойства.



1 -  $[\text{ZnPa}(\text{Ph})_8]$ , 2 -  $[\text{ZnPa}(\text{F}_5\text{Ph})_8]$

Установлено, что перфторирование фенильных колец приводит к гипсохромному сдвигу Q-полосы в электронном спектре поглощения (ЭСП) на 11 нм и несколько увеличивает квантовый выход флуоресценции ( $\Phi_F = 0,12$  для  $[\text{ZnPa}(\text{Ph})_8]$  и  $0,15$  для  $[\text{ZnPa}(\text{F}_5\text{Ph})_8]$ ). Введение 40 атомов фтора значительно облегчает восстановление порфиразинового макроцикла. Для  $[\text{ZnPa}(\text{Ph})_8]$  процесс восстановления наблюдается только при  $E_{1/2} = -0,82$  В, а для  $[\text{ZnPa}(\text{F}_5\text{Ph})_8]$  моноанион образуется уже при  $E_{1/2} = -0,26$  В, а дианион при  $E_{1/2} = -0,68$  В. Электроноакцепторное действие атомов фтора сильно снижает

основность мезо-атомов азота порфиразинового макроцикла. Первая стадия их протонирования в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  наблюдается при содержании  $\text{CF}_3\text{COOH}$   $10^{-5}$  М для  $[\text{ZnPa}(\text{Ph})_8]$  и 0,1 М для  $[\text{ZnPa}(\text{F}_5\text{Ph})_8]$ . Перфторированный комплекс показал высокий квантовый выход синглетного кислорода  $\Phi(^1\text{O}_2) = 0.60$ , что позволяет рассматривать его в качестве эффективного фотосенсибилизатора, например, для использования в ФДТ.

Реакцией нуклеофильного замещения атомов фтора  $[\text{ZnPa}(\text{F}_5\text{Ph})_8]$  был получен водорастворимый биоконъюгат фторзамещенного комплекса цинка с галактозой  $[\text{ZnPa}(\text{F}_4\text{PhGal})_8]$ .

Научный руководитель: д.х.н., профессор Стужин П.А. (ИГХТУ)

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-03-01048а).

1. N. Kobayashi, T. Asida, K. Hiroya, and T. Osa, Chem. Lett. 21, 1567 (1992).

## «УМНЫЕ» ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ: НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
npp@isc-ras.ru

Понятие «умный» материал появилось в Японии в 1989 году, а в 1990-х годах это понятие начали применять к текстилю. Первым текстильным материалом, названным «умным», явились шелковые нити с «памятью формы» (по аналогии с наиболее известными сплавами с «памятью формы»). «Умными» волокнистыми материалами («умным» текстилем) называют текстильные материалы, которые способны «чувствовать» воздействия окружающей среды, реагировать на них и адаптироваться к ним за счет использования комплекса функциональных возможностей текстильной структуры. Стимул, а также ответ может иметь электрическое, тепловое, химическое, магнитное или иное происхождение. Современные материалы, такие как паропроницаемые, огнестойкие или ультрапрочные ткани нельзя считать «умными», как бы ни высокотехнологичны они не были [1].

В настоящее время работа по созданию новых видов «умных» волокнистых материалов активно проводится множеством ученых. Однако эта задача является достаточно сложной, причем многие трудности связаны со специальными требованиями, предъявляемыми к текстильным материалам, и особенностями их эксплуатации. В частности, необходимо, чтобы текстильные материалы после всех видов обработок сохраняли свои гигиенические и физико-механические свойства. Кроме того, полученный в результате обработок эффект должен быть устойчив к интенсивным истирающим воздействиям, стиркам и химическим чисткам. Указанную задачу нам удалось решить при придании полиэфирным тканям фотохимической активности, обеспечивающей их способность к самоочищению за счет разрушения под действием света попадающих на ткани органических загрязнений и бактерий [3-6]. Спосіб реалізується за рахунок формування на поверхності кожної нити, образующей ткань, ультратонкого покрытия на основе наноразмерного диоксида титана в форме анатаза, допированного серебром. Диоксид титана наносится только на нити, не откладываясь в межволоконном пространстве. Поэтому наличие покрытия не приводит к появлению жесткости ткани. Полученное покрытие устойчиво к интенсивным эксплуатационным воздействиям (трению и стиркам). Оно является оптически прозрачным и не ухудшает колористических характеристик ткани.

1. Textiles for Protection. By R A Scott. Oxford. Woodhead Publishing Limited, CRC Press. 2010. 590 p.
2. Н.П. Пророкова, Т.Ю. Кумеева, А.В. Агафонов, В.К. Иванов. *Перспект. материалы*, 2017, **1**, 19-29.
3. Н.П. Пророкова, Т.Ю. Кумеева, И.В. Холодков. *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2017, **10**, 2 – 8.
4. Н.П. Пророкова, Т.Ю. Кумеева, О.Ю. Кузнецов. *Перспект. материалы*. 2017, **11**, 34 – 44.
5. Н.П. Пророкова, Т.Ю. Кумеева, Т.В. Герасимова, А.В. Агафонов. *Неорганич. материалы*, 2017, **53**, 1365-1371.

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРФИРИНАМИ

Базанов М.И., Березина Н.М., Кокорин М.С., Семейкин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
bazanov@isuct.ru

В настоящее время в научном и практическом плане большое внимание уделяется исследованию электрохимических и каталитических свойств различных классов макрогетероциклических соединений

[1, 2]. Установлено, что в широком диапазоне потенциалов возможно образование катионных и анионных форм порфириновых соединений. При этом в образовании этих форм могут участвовать как центральный ион металла-комплексообразователя, так и органическая часть молекулы (порфириновое макрокольцо, либо фрагменты и заместители).

В сообщении приведены данные по электрохимическому поведению в щелочном растворе ряда порфириновых лигандов и их комплексов с металлами. Установлено существенное влияние строения соединений на окислительно-восстановительные свойства и электрокаталитическую активность в реакции восстановления молекулярного кислорода. Предложена схема очерёдности протекания электрохимических стадий превращения комплексов и электровосстановления дикислорода. Показана роль коллективных и локальных эффектов в электрокатализе процесса восстановления молекулярного кислорода. Даны ряд практических рекомендаций, позволяющих провести идентификацию парных электрохимических процессов окисления-восстановления органического лиганда и центрального иона металла-комплексообразователя, а также разделить на отдельные составляющие стадии процессов протекающих при близких (до 100 мВ) значениях потенциала.

*Работа выполнена в рамках МГЦС при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-23-00204-н).*

1. М.И. Базанов, Д.А. Филимонов, А.В. Волков, О.И. Койфман. Макрогетероциклические соединения: Электрохимия, электрокатализ, термохимия / Под ред. О.И. Койфмана. – М.: ЛЕНАНД, 2016. – 320 с.
2. Г.П. Шапошников, В.П. Кулинич, В.Е. Майзлиш. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Под ред. О.И. Койфмана. – М.: КРАСАНД, 2012. – 480 с.

#### ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ И СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА(IV) ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Иваненко В.И., Маслова М.В., Куншина Г.Б., Корнейков Р.И., Владимирова С.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева*

*ФИЦ КНЦ РАН, Анатумы, Россия*

*[ivanenko@chemy.kolasc.net.ru](mailto:ivanenko@chemy.kolasc.net.ru)*

Основными недостатками используемых в наиболее эффективных (литий-ионных) химических источниках тока (ХИТ) электродных материалов являются низкие электронная проводимость и ионная диффузия, связанные в значительной степени с необратимостью процесса и объемными изменениями материала при интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития, что обуславливает недостаточную и нестабильную емкость аккумулятора и, как следствие, неудовлетворительную циклируемость в режиме «заряд-разряд».

Целью исследования явилось установление зависимости функциональных свойств порошков перспективных для ХИТ анодных материалов на основе титаната лития состава  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и фосфата титана состава  $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  от условий их синтеза, структуры, дисперсности и морфологии поверхности.

Показано, что уменьшение размеров частиц порошков при получении указанных материалов легированием иновалентными катионами металлов и формирование композитов, содержащих твердые растворы, обеспечивает повышение литий-ионной проводимости на 2-3 порядка. Допирование иновалентными катионами металлов гидратированных прекурсоров на стадии их получения в водных средах из сульфата титанила и аммония – продукта переработки титанового сырья и дальнейшая температурная обработка приводят к увеличению дисперсности синтезируемого порошкового материала. При этом, порошки становятся менее восприимчивыми к условиям термической обработки. Средний размер частиц уменьшается с увеличением заряда, кристаллохимического радиуса и концентрации вводимого иновалентного катиона. Такая зависимость находит объяснение в образовании твердых растворов с искаженной по сравнению с исходной кристаллической решеткой, когда возникающие структурные дефекты создают микронапряжения и не позволяют формировать относительно крупные кристаллиты, а также в специфической адсорбции катионов допанта и локализации его преимущественно на межзеренных поверхностях, что обуславливает образование избыточных дефектов в приповерхностной области формирующихся частиц порошка. Генерация дефектов способствует образованию ионных вакансий, приводит к перераспределению заряда в решетке и повышению ионной проводимости при циклировании в процессе интеркаляции-деинтеркаляции катионов щелочного металла, уменьшение размеров частиц сокращает диффузионное расстояние для ионного транспорта и увеличивает площадь контакта для переноса заряда между частицами, что позволяет устранить анизотропию поверхностных свойств материала, а образование в межзеренном пространстве твердого электролита со структурой типа NASICON ускоряет доставку ионов щелочного металла к грани, по которой происходит его внедрение в решетку электродного материала. Все это приводит к повышению и



стабилизации емкости, предотвращает деградацию материала при циклировании. Полученные материалы характеризуются высокими и стабильными значениями емкости макета аккумулятора при многократном циклировании в режиме «заряд-разряд».

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта №17-19-01522.

### **ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРА И ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO-ZrO}_2$ ПОЛУЧЕННЫХ КРИОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Курапова О.Ю.<sup>1</sup>, Глузов О.В.<sup>1</sup>, Конаков В.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ООО «НТЦ Стекло и Керамика», Санкт-Петербург, Россия

[olga.yu.kurapova@gmail.com](mailto:olga.yu.kurapova@gmail.com)

Твердые электролиты (ТЭ) на основе диоксида циркония, обладающие высокой ионной проводимостью, являются наиболее важной группой материалов для повышения энергоэффективности энергосбережения. Униполярный характер проводимости этих ТЭ при высокой температуре позволяет использовать их в кислородных сенсорах или кислородных насосах для точного контроля парциального давления кислорода. Проводимость циркониевых ТЭ зависит в значительной степени от структуры твердого раствора, типа и концентрации допанта-стабилизатора, а также рабочей температуры и метода синтеза. Таким образом целью данной работы явилось исследование взаимосвязи структуры и электрохимических свойств керамик составов  $x\text{CaO}-(100-x)\text{ZrO}_2$  ( $x = 9, 12, 15$  мол.%), полученного из нанопорошка, синтезированного по криохимической методике. Наноразмерные прекурсоры системы  $\text{CaO-ZrO}_2$  были получены обратным соосаждением из разбавленного раствора солей с последующей лиофильной сушкой образовавшегося геля. Порошки прокалили при 923К, 3 часа на воздухе и подвергли механоактивации в планетарной мельнице (Pulverisette 6, Fritzsch, 400 об/мин, 1 час) и затем запрессовали в таблетки (диаметр 10.5 мм, высота 6 мм) при давлении 3.5 т/см<sup>2</sup>. Затем все составы керамик прокалили при 1823К в течение 3 часов на воздухе. Структуру и фазовый состав порошков и керамик исследовали методами, СТА (STA 409 C/4/G Jupiter, NETZSCH), СЭМ (Hitachi S-3400N с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии - EDX, AzTec Energy 350) и РФА (Shimadzu XRD-6000, Cu-K $\alpha$  излучение,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Для изучения электрохимических свойств керамик использовался метод электрохимического импеданса (Autolab PGSTAT 302N Потенциостат/Гальваностат). Импеданс измеряли в области 556-1033К с использованием кварцевой ячейки и платиновых электродов и контактов. Методами СЭМ, EDX, РФА и импедансной спектроскопии было показано, что криохимическая методика является эффективной и масштабируемой для получения керамики на основе кубических твердых растворов с высокими значениями проводимости по кислороду. Керамики с различным содержанием CaO состоят из микронных и субмикронных зерен, разделенных довольно тонкими прерывистыми межфазными границами без сегрегаций примесей. В области 556-1000К для всех керамик были получены линейные зависимости как объемной, так и межзеренных составляющих проводимости от температуры. На основании данных о структурных компонентах проводимости, энергии активации проводимости и рассчитанных значениях блокирующего коэффициента, был предложен механизм проводимости в системе  $\text{CaO-ZrO}_2$ . Исследование проведено в рамках НИР специальная стипендия президента для молодых ученых СП-1967.2016.1. Исследования структуры и термоэволюции в порошках и керамиках методами СТА и СЭМ проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Термогравиметрические и калометрические методы исследования» и «Геомодель», соответственно.

### **ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ТРОЙНЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ПОЛИИМИДНОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БЛОК-СОПОЛИМЕРНЫМИ БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ, ПОСТРОЕННЫМИ ИЗ БЛОКОВ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Симонова М.А.<sup>1</sup>, Хайруллин А.Р.<sup>1</sup>, Тюрина В.О.<sup>2</sup>, Никулин В.Я.<sup>2</sup>, Филиппов А.П.<sup>1</sup>

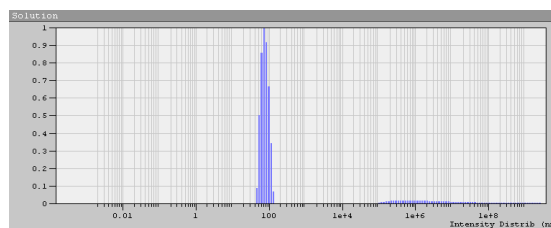
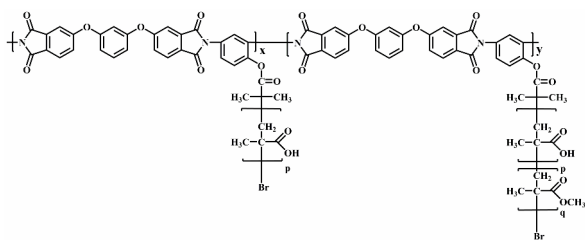
<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия

[mariasimonova1983@mail.ru](mailto:mariasimonova1983@mail.ru)

Цель работы установление влияния топологии и химической структуры на молекулярные характеристики и на самоорганизацию в растворах макромолекул амфифильных привитых сополимеров.

Методами статического и динамического рассеяния света исследованы растворы образцов тройных привитых сополимеров ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА) с основными полиимидными цепями (ПИ) и боковыми цепями, построенными из блоков полиметакриловой кислоты (ПМАК) и полиметилметакрилата (ПММА) в ряде селективных растворителей.



Структура привитых сополимеров ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА)

Распределение по гидродинамическим размерам для растворов привитого сополимера ПИ-(ПМАК-ПММА) с  $p = 50$ ,  $q = 300$ ,  $x = 0.5$ ,  $y = 0.1$ .

Выявлено влияние структурных параметров на процессы самоорганизации и характеристики надмолекулярных структур. Свойства амфифильных привитых сополимеров зависят от термодинамического качества растворителей. В хлороформе, ТГФ и ДМФА наряду с агрегатами существуют и изолированные макромолекулы с гидродинамическим радиусом  $R_h = (10 - 12)$  нм. При вариации термодинамического качества растворителя по отношению к компонентам сополимера размеры агрегатов изменялись от 70 (хлороформ) до 140 нм (ДМФА). В этаноле зафиксирован только один тип частиц с гидродинамическим радиусом от 30 до 70 нм в зависимости от плотности прививки боковых цепей и соотношения блоков ПМАК и ПММА. Уменьшение содержания блока ПММА приводило к уменьшению размеров агрегатов, а снижение плотности прививки к их увеличению.

Исследование выполнено при финансовой поддержки РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00543 мол\_а

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ТЕМПЛАТЫ В СИНТЕЗЕ ПОРИСТЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ

Тимин А.С.<sup>1,2</sup>, Румянцев Е.В.<sup>3</sup>, Вацадзе С.З.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет имени академика И. П. Павлова

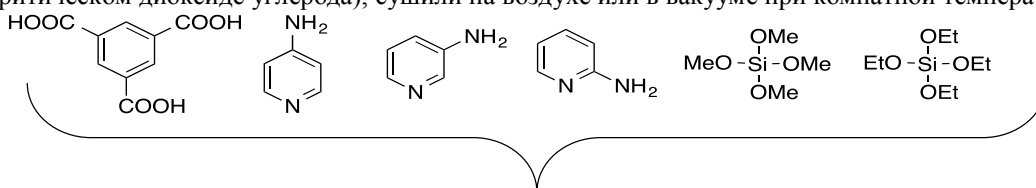
<sup>3</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

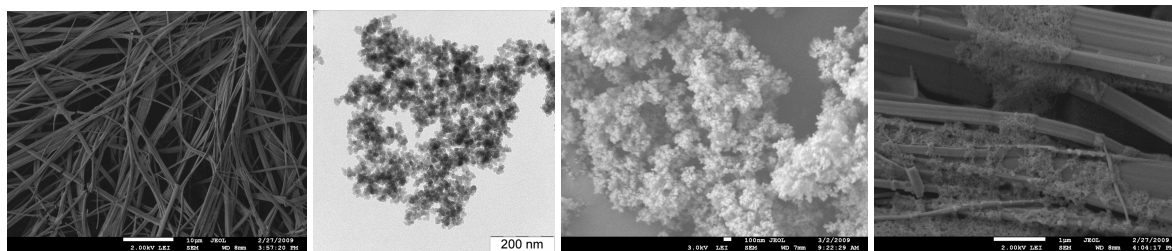
<sup>4</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

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

Важнейшей областью современной химии и материаловедения является дизайн и синтез новых гибридных материалов для различных практических нужд. Современная наука видит будущее в создании «умных» материалов на основе кремний-модифицированных матриц и их использование в различных областях науки и техники, в том числе, как уникальных платформ для загрузки биологически активных веществ.

В данной работе в качестве шаблонов для дальнейшего образования нано- и микроструктурированных силикагелей использовали супрамолекулярные полимеры, образованные при взаимодействии в воде тримезиновой кислоты и изомерных аминопиридинов. Гидросиликагели получили полимеризацией тетраметокси- или тетраэтоксисилана в воде в присутствии супрамолекулярных полимеров. Полученные гидрогели центрифугировали, промывали этанолом и ацетоном (в ряде случаев применяли сушку в сверхкритическом диоксиде углерода), сушили на воздухе или в вакууме при комнатной температуре.





Структуру полученных материалов определяли комплексом физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопия, электронной микроскопии, порозиметрия. Проведены исследования морфологических и структурно-поверхностных особенностей гибридных материалов, а также изучена возможность использования таких материалов в качестве носителей биологически активных соединений, таких как досорубицин, винкристин, противомикробные препараты. Изучена кинетика высвобождения используемых биологически активных соединений.

В докладе будут рассмотрены основные синтетические результаты и проведено обсуждение зависимости структуры и свойств новых материалов от природы, концентрации реагентов, условий синтеза и выделения, а также степени «загрузки» биологически активных соединений и их кинетики высвобождения. *СЗВ благодарит РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 17-53-53131 ГФЕН<sub>а</sub>).*

## QUANTUM CHEMISTRY OF TETRA-PYRROLE MACROCYCLES: STRUCTURES AND UV-VIS SPECTROSCOPY

M. Presselt,

FSU/IPHT/CEEC/SciCuls GmbH & Co. KGi.G. Jena/Germany

Quantum chemical calculations are nowadays applicable to large molecular systems, thus allowing to derive various molecular to material properties *ab initio*. [1-4] As one example of utilizing quantum chemistry to explain experimental findings, the present talk focusses on deriving relations between molecular structures, reactivities and UV-vis spectroscopic properties.

Exemplarily, the behavior of porphyrin-derivatives upon por-ph torsion is analyzed to get insights into torsion-induced reactivity changes. [5,6]. Using quantum chemical thermodynamics calculations, the analysis of geometric structures, torsional profiles, electrostatic potential distributions, and particularly the analysis of molecular flexibilities *via ab initio* molecular dynamics simulations, we obtained a comprehensive picture of the reactivities of the studied porphyrins and how these are influenced by the *meso*-substituents. As compared to porphin and TMesP (5,10,15,20-tetramesitylporphyrin) the second protonation of TPP (5,10,15,20-tetraphenylporphyrin) is energetically more favorable and is particularly energetically comparable to its first protonation, instead of being significantly less favorable like in the case of porphyrin and TMesP. Additionally, the second TPP protonation is facilitated by an interplay between out-of-plane (oop) distortion of the protonation site and a pronounced electrostatic binding spot at the protonation site. Furthermore, the second protonation is particularly facilitated in the case of TPP by the large oop-flexibility of the diprotonated species as unraveled by *ab initio* molecular dynamics simulations.

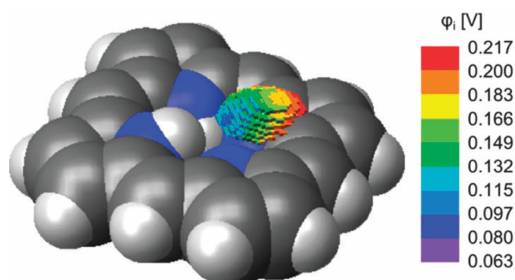


Figure: van der Waals surface representations of the mono-protonated species  $[H3P]^+$ , together with voxels that represent the reactivity volumes. The color coding of the voxels corresponds to the electrostatic potential in the center of each voxel. Color coding of atoms: white, gray, and blue – H, C, and N.

### References:

- [1] J. Preiß, F. Herrmann-Westendorf, T.H. Ngo, T.J. Martínez, B. Dietzek, J.P. Hill, K. Ariga, M.M. Kruk, W. Maes, M. Presselt, *J. Phys. Chem. A* 121 (2017) 8614.
- [2] T. Sachse, T.J. Martinez, B. Dietzek, M. Presselt, *J. Comput. Chem.* (2018).
- [3] W. Beenken, M. Presselt, T.H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. Kruk, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 862.
- [4] W. Beenken, W. Maes, M. Kruk, T. Martínez, M. Presselt, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 6875.
- [5] M. Presselt, M. Wojdyr, W.J.D. Beenken, M. Kruk, T.J. Martínez, *Chem. Phys. Lett.* 603 (2014) 21.
- [6] M. Presselt, W. Dehaen, W. Maes, A. Klamt, T. Martínez, W.J.D. Beenken, M. Kruk, *PCCP* 17 (2015) 14096.

**FABRICATION OF CURRENT COLLECTOR USING A COMPOSITE OF POLYLACTIC ACID AND CARBON NANO-MATERIAL FOR METAL-FREE SUPERCAPACITORS WITH GRAPHENE OXIDE SEPARATORS AND MICROWAVE EXFOLIATED GRAPHITE OXIDE ELECTRODES**

<sup>1</sup>Michtchenko A., <sup>2</sup>Baskakov S.A., <sup>2</sup>Baskakova Y.V., <sup>2</sup>Lyskov N.V., <sup>2</sup>Dremova N.N.,  
<sup>3</sup>Irzhak A.V., <sup>4</sup>Kumar Y. and <sup>2,5</sup>Shulga Y.M.

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, SEPI-ESIME-Zacatenco, Ed. 5, 3-r piso, Ciudad de México, C.P. 07738, México

<sup>2</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka 142432, Moscow Region, Russia

<sup>3</sup>Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of  
Sciences, Chernogolovka 142432, Moscow Region, Russia

<sup>4</sup>Department of Physics, ARSD College, University of Delhi, New Delhi-110021, India

<sup>5</sup>National University of Science and Technology MISIS, Leninsky pr. 4, Moscow 119049, Russia  
E-mail address: almitchen@gmail.com (A. Michtchenko)

The paper [1] has been shown that a film of deeply oxidized graphene oxide (GO) is used for the first time as a separator of a supercapacitor (SC). The supercapacitor fabricated possesses a layer PANi/GO/PANi structure, where PANi is polyaniline and GO is graphene oxide. The capacity of this supercapacitor is about 150 F/g of the total weight of the electrode, separator, and electrolyte (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Our data do provide evidence that the GO film has a proton type conductivity after being permeated with a solution of sulfuric acid. Further a SC whose electrodes and separator were fabricated from graphite oxide reduced by a microwave exfoliation (MEGO) and the paper formed after precipitation of water suspension of graphene oxide, respectively, was designed for the first time [2]. The specific capacitance of this SC with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte exceeded 200 F/g. The composition of the glassy carbon and the copper foil used as a current collector, to avoid the acid corrosion of copper. It is clear that such a current collector is not allowed to say that the SC is completely made of carbon (graphene) material and significantly increases the total weight of the SC. So, naturally arose the task of the production of the current collector from graphene-containing material, which would be quite subtle and are not corroded in an acid electrolyte. Analysis of literature demonstrated that this problem can be solved by using, for example, a graphene composite polylactone [3]. The solution significantly simplified if we use purchasable filament Black Magic 3D Conductive Graphene Filament [4]. In this report we present the fundamental possibility of manufacturing a current collector for the supercapacitor by fused deposition modeling with help of 3D-printer of commercially available filament containing graphene component. The current collectors are investigated employing IR and Raman spectroscopy. A metal-free supercapacitor has been built on the base of microwave exfoliated graphene oxide electrodes, utilizing a graphene oxide membrane as a separator and the current collectors from the polymer-nano-carbon composite. Electrochemical investigations (galvanostatic charge-discharge and cyclic voltammetry at various scan rates) have been performed on the supercapacitor.

1. Y.M. Shulga, S.A. Baskakov, V.A. Smirnov et al, J. Power Sources, 2014, 245, 33-36.

2. Y.M. Shulga, S.A. Baskakov, Y.V. Baskakova et al, J. Power Sources, 2015, 279, 722-730.

3. D. Zhang, B. Chi, B. Li, et al, Synthetic Metals, 2016, 217, 79-86

4. <http://www.blackmagic3d.com/Conductive-p/grphn-175.htm>

**ИЗУЧЕНИЕ ФОТОНИКИ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИПИРРОМЕТАНОВ БОРА (III) И ЦИНКА (II) С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ СРЕД ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

Кузнецова Р.Т., <sup>1</sup>Аксенова Ю.В., <sup>1</sup>Прокопенко А.А., Помогаев В.А., <sup>1</sup>Антина Е.В., <sup>2</sup>Березин М.Б., <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, г.Томск, Россия,

<sup>2</sup>Институт химии растворов Г.А.Крестова РАН, г.Иваново, Россия,

[rimmatkuznetsova@mail.ru](mailto:rimmatkuznetsova@mail.ru)

В конце прошлого столетия для применения в качестве лазерных сред был синтезирован новый класс эффективных красителей на основе координационных комплексов дипиррометенов, превосходящих родамины по фотостабильности [1]. Позднее выяснилось, что физико-химические свойства этих соединений существенно меняются в зависимости от многих параметров, поэтому возникла необходимость изучения этой связи для повышения эффективности работы таких соединений и целенаправленного синтеза дипиррометенов с подходящими свойствами для разных целей. Анализ литературных данных показывает, что наиболее изученными являются комплексы дипиррометенов с дифторборатами (BODIPY) [2, 3], в то время как комплексы цинка с двумя дипиррометеновыми лигандами только начинают изучаться [4, 5], что определяет актуальность данной работы.

В докладе будут приведены результаты по спектрально-люминесцентным и генерационным свойствам, фотонике и стабильности комплексов р- и d-элементов с дипиррометенами разной структуры в разных электронных состояниях, растворителях разного типа и твердотельных матрицах, окрашенных изучаемыми дипиррометенатами.

Обсуждается влияние комплексообразователя, заместителей в лиганде, среды, в которую помещаются дипиррометенаты, на фотофизические и фотохимические свойства, а также стабильность комплексов в протондонорных растворителях. Эти характеристики необходимы для целенаправленного практического использования производных дипиррометена с разными комплексообразователями при создании современных оптических устройств: флуоресцентных зондов, эффективных жидкостных и твердотельных лазерно-активных сред, ограничителей мощного импульсного излучения, температурных датчиков для разных областей температур, сенсорных сред для определения концентрации кислорода в газовой смеси, фотосенсибилизаторов синглетного кислорода для фотодинамической терапии и фотокатализа окислительных реакций.

В данной работе используется комплексный подход к изучению фотоники, заключающийся в совместном использовании экспериментов по исследованию фотоники и квантово-химических ab initio расчетов с использованием оригинального пакета программ, разработанного в лаборатории фотофизики и фотохимии молекул ТГУ. Это позволяет определять скоростные константы и квантовые выходы фотопроцессов для последующей формулировки рекомендаций при практическом использовании конкретных дипиррометенатов в современных оптических устройствах.

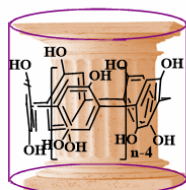
1. Pavlopoulos T. G., Boyer J. H., Shah M. et al; *Appl. Opt.* 1990, **29**, 3885–3886.
2. Costela A., Garcia-Moreno I., Barroso J., Sastre R. *Appl. Phys. B.* 2000, **70**, 367–37333.
3. Ziessel R., Ulrich G., Harriman A. *New J. Chem.* 2007, **31**, 496–501.
4. Teets T. S., Partyka D. V., Updegraff III J. B. et al. *Inorg. Chem.* 2008, **47**, 2338–2346.
5. Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V., Bashkirtsev D.E. et al. *JPP A Chemistry*. 2018, **354**, 147–154.

## FUNCTIONAL HYBRID MATERIALS ON (THIA)CALIX[4]ARENE, PILLAR[5]ARENE AND SILICA DIOXIDE SCAFFOLDS: DESIGN AND APPLICATIONS

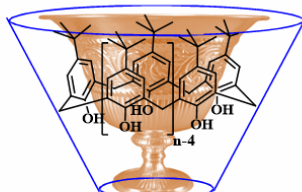
Yakimova L.S., Stoikov I.I.

*Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation  
mila.yakimova@mail.ru*

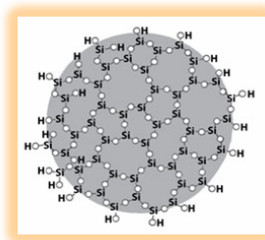
The establishment of relationships in the self-assembly processes of supramolecular structures can lead to the creation of new materials for the development of innovative technologies, in particular, the creation of nanoscale architectures for the design of intelligent materials, molecular machines, sensors. To create supramolecular assemblies, organic compounds (receptors) should have the certain type, quantity and spatial location of the binding centers complementary to the structure of the guest. One of the most effective approaches to the synthesis of receptor structures capable of supramolecular self-assembly is the purposeful functionalization of the macrocyclic platform and the surface modification of inorganic oxides. The ability of functional groups in the structure of (thia)calixarene, pillar[5]arene and on the surface of the silicon dioxide shows a significant effect on their receptor properties, ability to self-assembly and opens up wide opportunities for the use of these compounds in the field of supramolecular and bioorganic chemistry, for solving problems of biomedical diagnostics, gene therapy (non-viral vectors), address delivery systems for various types of biomacromolecules (proteins, DNA, RNA).



Pillar[n]arene



Calix[n]arene



In this paper, we propose conditions and implemented supramolecular self-assembly and synthesis of self-assembling hybrid systems based on polyfunctional (thia)calixarenes, pillar[5]arenes and chemically modified silicon dioxide by covalent or non-covalent self-assembly, capable of binding various substrates from inorganic cations to natural biopolymers (proteins and DNA).

*The work was supported by Russian Science Foundation (№17-13-01208) and Russian Science Foundation (№16-13-00005).*

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ 6'-ГИДРОКСИ-1,3,3-ТРИМЕТИЛ-5-ХЛОРСПИРО[ИНДОЛИН-2,2'-БЕНЗО[*F*]ХРОМЕНА]**

Малай В.И.<sup>1</sup>, Ожогин И.В.<sup>1</sup>, Лукьянов Б.С.<sup>1</sup>, Лукьянова М.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НИИ физической и органической химии Южного федерального университета Ростов-на-Дону, Россия  
[vasya.1631@yandex.ru](mailto:vasya.1631@yandex.ru)

В последнее время большие усилия направлены на поиск новых полифункциональных материалов, способных при внешних воздействиях изменять свои физико-химические свойства. Spiropираны это обширный класс фотохромных соединений, особый интерес представляет их способность проявлять свои свойства в твердом состоянии, что открывает широкие перспективы для применения такого класса фотохромных соединений при создании «умных материалов» для электроники, спинтроники, медицины[1].

Ранее уже исследовались индолиновые Spiропираны нафталинового ряда, однако структура данных соединений нуждалась в оптимизации [3]. Полученные нами новые представители данного ряда, содержащие гидроксильную группу в нафталиновом ядре, способны связываться как через линкер, так и напрямую с активными материалами или матричным носителем, что позволяет с легкостью дополнять их структуру.

Соединение (3) было получено кипячением альдегида (1) и основания Фишера (2) в изопропиловом спирте (схема 1).

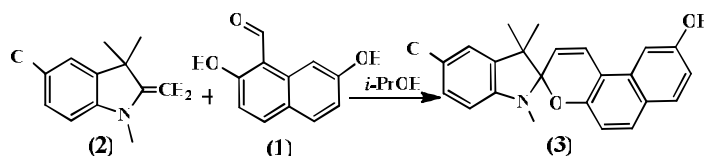


Схема 1. Схема синтеза соединения (3)

Для индолиновых Spiропиранов свойственно состояние динамического равновесия между своими изомерными формами, закрытой Spiроциклической (3.1) и открытой мероцианиновой (3.2), чем и обусловлена их способность изменять свои свойства (схема 3). смещение равновесия возможно контролировать внешними стимулами (такими как свет, температура, pH-среды).

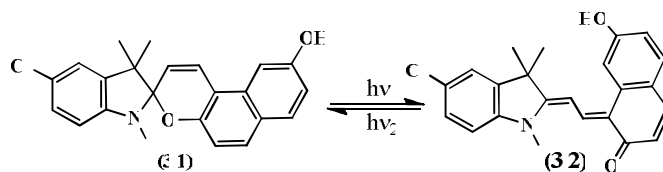


Схема 2. Схема изомерных переходов соединения (3)

Строение полученного соединения (3) было полностью подтверждено методом ЯМР спектроскопии.

1. Klajn R. Spiropyran-based dynamic materials //Chemical Society Reviews. 2014. Т. 43. №. 1. С. 148-184.
2. Tyurin R. V. et al. Effect of bulky substituents on the photochromic properties of indoline spiropyrans containing an annelated aromatic or heteroaromatic fragment //Doklady Chemistry. Pleiades Publishing, 2016. Т. 470. №. 1. С. 268-273.

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИПИРРИНОВ С *p*-ЭЛЕМЕНТАМИ КАК КОМПОНЕНТЫ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕНСОРОВ – НАПРАВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ**

Марфин Ю.С., Банакова Е.А., Бобров А.В., Водянова О.С., Меркушев Д.А., Шипалова М.В., Шагурин А.Ю., Усольцев С.Д., Молчанов Е.Е., Румянцев Е.В.

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[marfin@isuct.ru](mailto:marfin@isuct.ru)

Комплексы дипирринов с *p*-элементами, в первую очередь, с производными бора, привлекают значительное внимание химиков из разных областей, что обусловлено сочетанием высокой устойчивости с подвижностью пи-электронной системы и наличием интенсивных хромофорных и флуоресцентных свойств, делающих возможным применение дипирриновых комплексов в качестве компонентов флуоресцентных молекулярных сенсоров, оптических преобразователей энергии, функциональных красителей и др.

Одним из способов функционализации комплексов дипирринов является изменение природы заместителей, в частности, *мезо*-заместителя дипирринового ядра. В докладе будет представлен обзор структур, содержащих объемные ароматические, протяженные алифатические заместители, либо фрагменты с электронодонорными атомами кислорода и азота. Такие модификации обуславливают наличие у исследуемых структур свойств флуоресцентных молекулярных роторов, сенсоров кислотности и полярности среды, сродство к биологическим молекулам. Кроме того, наличие заместителей оказывает влияние на концентрационное поведение исследуемых люминофоров, изменяя характер агрегации комплексов с ростом концентрации, или при переносе соединений на подложки методом горизонтального лифта.

Новым направлением развития химии дипирринов является синтез и исследование их оксофосфорильных комплексов (PODIPY). Авторами впервые получен ряд подобных комплексов и проведено исследование их спектральных и фотофизических характеристик. Показано, что наличие оксофосфорильного центра повышает растворимость соединений в воде, что влияет как на методики синтеза и очистки соединений, так и на их спектральные характеристики. Так, для исследуемых соединений впервые обнаружены эффекты обратимого протонирования комплексов, влияющие как на характеристики поглощения, так и излучения. Причем, в отличие от существующих флуоресцентных pH сенсоров, где протонирование/депротонирование приводит к тушению флуоресценции, у исследуемых соединений люминесцируют обе химические формы красителя. Показано, что этот эффект проявляется также при смене растворителя. Таким образом, изменение кислотности среды может быть использовано для управления спектральными характеристиками соединений с целью их тонкой настройки, либо для детектирования характера молекулярного окружения. В работе также проводится анализ влияния вязкости на спектрально люминесцентные свойства PODIPY в сравнении с дипирринами фторида бора с аналогичной структурой дипирринового лиганда.

*Работы выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 17-73-10408).*

## СВЕТООУПРАВЛЯЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВО-ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНО-ЛИПИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Рыжков Н.В., Скорб Е.В.

*Международная лаборатория «Растворная химия передовых материалов и технологий»,  
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия  
ryzhkov@scamt.ru*

Для моделирования биологических мембран живых клеток часто применяются липидные бислои. Композит, состоящий из полиэлектролитных подслоев, липидного бислоя и внедренных в него искусственных ионных каналов представляет собой аналог биологической мембраны с включенными в нее трансмембранными протеинами и полимерной сетью белков и сахаров, окружающих бислои. В некоторых случаях, например для исследования транспортных функций мембранных белков искусственных мембран требует получать «свободные» искусственные липидные пленки, отделенные от каких-либо подложек, поскольку взаимодействие липидного бислоя с подложкой может приводить к денатурации внедренных белков. Получение свободной липидной мембраны до сих пор остается нетривиальной задачей.

В нашей работе предложен метод, позволяющий под действием ультрафиолетового излучения обратимо отделять липидный бислой от подложки из фотокаталитически активного диоксида титана, модифицированного полиэлектролитами. Полупроводниковые поверхности позволяют преобразовывать энергию электромагнитного излучения в локальное изменение кислотности: фотоэлектрон и фотодырка генерируются под облучением, они принимают участие в ряде превращений приводящих к фотокаталитическому разложению воды, образованию  $H^+$  и локальному изменению кислотности [1].

На поверхность  $TiO_2$  методом послойного осаждения были нанесены слои полиэтиленамина (PEI) и полистиролсульфоната (PSS). Бислой фосфатидилхолина был осажден на поверхность из суспензии липидных везикул. Под воздействием УФ-излучения фотопротоны генерируются на поверхности полупроводника, что приводит к снижению pH среды ниже изоэлектрической точки липида и его перезарядке. Вследствие возникающего электростатического отталкивания липидный бислой отделяется от подложки, что было показано методами электрохимической спектроскопии и измерениями фототока. Продемонстрирована также обратимость процесса после непродолжительного периода релаксации.

Кроме этого показана возможность конструирования планарного нанореактора путем внедрения электрохимически активных реагентов в полимерные слои, изолированные от окружающей среды липидной оболочкой.

1. Ulasevich, S. A. et al. Light-Induced Water Splitting Causes High-Amplitude Oscillation of pH-Sensitive Layer-by-Layer Assemblies on  $TiO_2$ . *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55(42), 13001-13004.

**НОВЫЙ КАТИОННЫЙ СПИРОПИРАН, СОДЕРЖАЩИЙ АТОМ ФТОРА В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В 2Н-ХРОМОНОВОМ ФРАГМЕНТЕ**

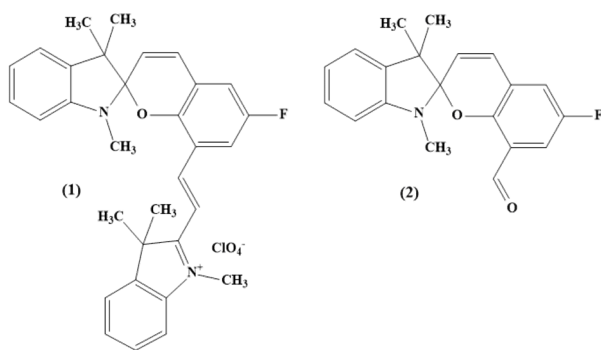
Козленко А.С.<sup>1</sup>, Пугачев А.Д.<sup>1</sup>, Лукьянова М.Б.<sup>1</sup>, Ожогин И.В.<sup>1</sup>, Комиссарова О.А.<sup>1</sup>,  
Малай В.И.<sup>1</sup>, Лукьянов Б.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИИ Физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия  
[lab811@ipoc.sfedu.ru](mailto:lab811@ipoc.sfedu.ru)

Спиропираны являются одним из наиболее перспективных классов органических фотохромных соединений. Иницируемая электромагнитным излучением обратимая реакция раскрытия пиранового цикла обуславливает изменение ряда характеристик материалов на их основе.

В настоящее время значительный интерес вызывает возможность применения спиропиранов в качестве активных светоуправляемых элементов молекулярной фотоники. В частности, катионные спиропираны позиционируются в качестве составных части фотопереключаемых молекулярных магнетиков на основе комплексных соединений, содержащих сложный неорганический анион[1].

В ходе данной работы был синтезирован новый катионный спиропиран (**1**), содержащий в качестве заместителя в бензоядре 2Н-хромоновой части молекулы атом фтора, а также спиропиран (**2**), содержащий атом фтора в том же положении, что и в соединении (**1**), а формильную группу вместо катионного заместителя.



№	Форма	$\lambda_{\max}$ , нм	$\tau_{1/2}$ , с
1.	А	204 (4.96); 246 (2.12); 270* (0.96); 296 (0.66); 379 (2.01); 445 (1.47)	27.8
	В	738	
2.	А	205 (3.96); 240 (2.35); 266* (1.03); 291 (0.40); 362 (0.50)	6.9
	В	623	

Табл.1. Данные фотохимических исследований растворов спиропиранов

Структура соединений была подтверждена при помощи элементного анализа, ЯМР и ИК спектроскопии. Структура соединения (**1**) установлена методом РСА.

Фотохимические исследования показали наличие сильного батохромного сдвига максимума поглощения и увеличение времени жизни открытой формы катионного спиропирана по сравнению с соединением (**2**). Вышеперечисленные характеристики делают соединение (**1**) эффективным потенциальным компонентом комплексных молекулярных магнетиков.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-439.2017.3

[1] Aldoshin S.M., Sanina N.A., Minkin V.I., Voloshin N.A., Ikorskii V.N., Ovcharenko V.I., Smirnov V.A., Nagaeva N.K. *J. Mol. Struct.*, 2007, **826**, № 2-3, p. 69-74.

**СИНТЕЗ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА МОНОЗАМЕЩЁННЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИДНЫЕ ФРАГМЕНТЫ**

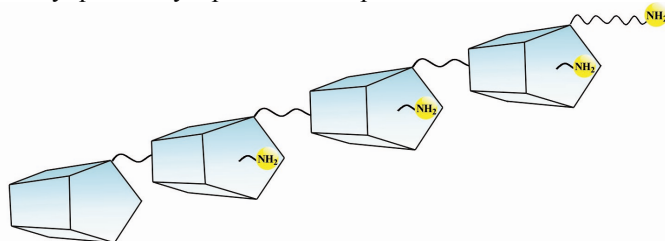
Назарова А.А., Гиляева А.И., Стойков И.И.

Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, Россия  
[anas7tasia@gmail.com](mailto:anas7tasia@gmail.com)

Интерес к супрамолекулярным полимерам в значительной степени обусловлен впечатляющим успехом, достигнутым за последние десятилетия как в супрамолекулярной химии, так и в области синтетических самоорганизующихся молекул. Под термином «супрамолекулярные полимеры», на сегодняшний день, понимают полимерную упорядоченность мономерных звеньев, которые могут быть соединены посредством нековалентных связей, таких как водородные связи или электростатические взаимодействия, что обуславливает их полимерные свойства в растворе и массе. Привлекательной макроциклической платформой для дизайна подобных соединений являются открытые в 2008 году пиллар[п]арены. В случае пиллар[5]аренов движущей силой образования супрамолекулярных полимеров



является взаимодействие типа «гость-хозяин». Пилларарены построены из пяти или более гидрохиноновых фрагментов, соединенных метиленовыми мостиками в 2,5-положениях и образующих столпообразные архитектуры. Эти макроциклические хозяева с жесткой структурой могут быть легко функционализированы, что позволяет менять их специфические связывающие способности по отношению к различным гостям. Вышеназванные преимущества макроциклической платформы пиллар[5]аренов позволили получить интересные и разнообразные структуры для построения комплексов гость-хозяин и супрамолекулярных полимеров.



В рамках проведенной работы был получен ряд новых монофункционализированных пиллар[5]аренов, содержащих амидные фрагменты, а также показана их супрамолекулярная самосборка. Структура синтезированных производных была доказана комплексом физических методов: ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопией и масс-спектрометрией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №17-13-01208) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-66.2018.4). Изучение пространственной структуры соединений с помощью ЯМР спектроскопии финансировалось за счет субсидии Правительства России на поддержку Программы повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

### НОВЫЕ КАРКАСНЫЕ ФОСФОНАТЫ – ПОЛУПРОДУКТЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОРИГИНАЛЬНЫХ СЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

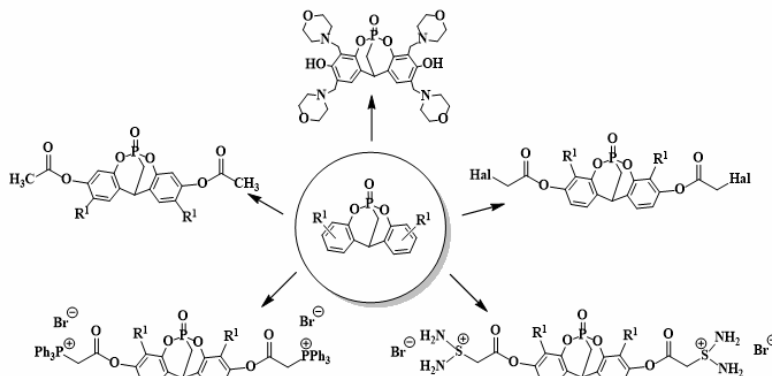
Залалтдинова А.В.<sup>1</sup>, Садикова Л.М.<sup>1</sup>, Садыкова Ю.М.<sup>2</sup>, Бурилов А.Р.<sup>2</sup>, Пудовик М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН

[azalaltdinova@mail.ru](mailto:azalaltdinova@mail.ru)

Фосфорсодержащие каркасные структуры представляют собой перспективные органические соединения с многообещающими свойствами. Функционализация таких структур остается одной из актуальных задач. Функционализированные каркасные фосфонаты являются перспективной платформой для дальнейшего получения на их основе новых необычных макроциклических структур, а также новых соединений, которые могут проявлять высокую биологическую активность. Важным свойством фосфорсодержащих структур данного типа является использование их в качестве лигандов в металлокомплексах. Таким образом, синтез новых, уникальных функционализированных каркасных фосфонатов и фосфорорганических сенсорных систем на их основе, является новым, оригинальным и ранее не реализованным подходом.



В рамках данной работы нами проведено исследование, направленное на поиск оригинальных методов синтеза новых функциональных фосфорсодержащих каркасных структур. Структура и состав полученных соединений подтверждены методами спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI TOF) и рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-00254

## СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРИЛПОРФИРИНАТА КОБАЛЬТА

Киселёв А.Н.<sup>1</sup>, Градова М.А.<sup>2</sup>, Лобанов А.В.<sup>2</sup>, Сырбу С.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

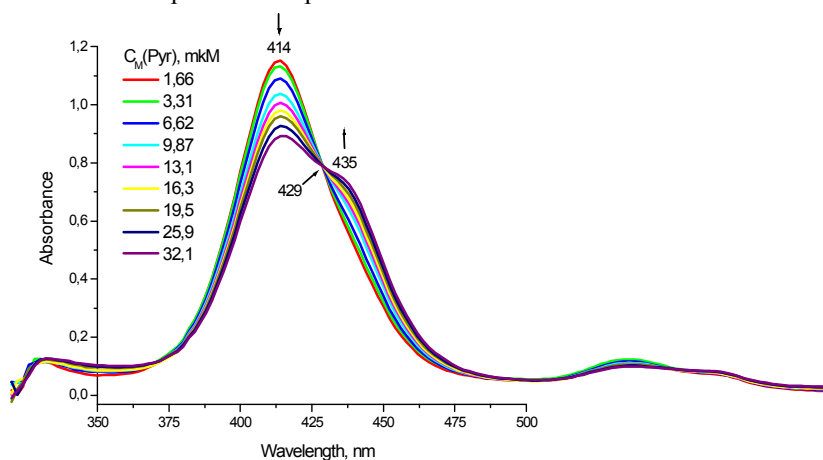
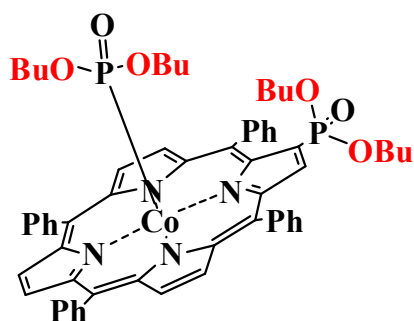
[Scatol@yandex.ru](mailto:Scatol@yandex.ru)

Одной из наиболее актуальных проблем современной аналитической химии является разработка экспресс-методов анализа токсичных газов. Области использования газовых сенсоров охватывают широкий круг возможных приложений, включающих мониторинг окружающей среды, контроль технологических процессов, медицинскую диагностику. Применение тонких плёнок органических полупроводников, в том числе порфиринов, в качестве материалов чувствительных элементов химических сенсоров открывает широкие возможности для создания нового поколения газовых датчиков.

Преимуществами металлопорфиринов являются высокая химическая и термическая стабильность, легкость структурной модификации молекул и способность к обратимому присоединению различных лигандов. При этом сенсорные свойства таких соединений могут быть легко оптимизированы выбором центрального атома металла и периферийных заместителей, а изменение этих параметров закономерно должно приводить к изменению структуры молекулы порфирина и образующихся на ее основе надмолекулярных структур.

Целью данной работы было изучение сенсорных свойств ранее синтезированного фосфорилпорфирина кобальта. В растворе ацетона отклик фосфорилпорфирина на добавки пиридина, 4,4-бипиридила, имидазола и пиперазина проявлялся характерными изменениями в электронных спектрах поглощения, вызванными переходом центрального иона металла в гексакоординированную форму с аксиальным азотсодержащим лигандом.

При иммобилизации данного фосфорилпорфирина в полимерной матрице на основе сополимера дифторэтилена и гексафторпропилена была получена плёнка, обладающая сенсорными свойствами по отношению к парам аммиака, чувствительность которой составила 10 м.д. При детектировании газа визуально заметен переход окраски плёнки с красно-коричневого на зеленовато-желтый. При этом в отсутствие аммиака наблюдается постепенное восстановление окраски сенсора.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (соглашение № 16-13-10453).

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОНЬЮГАТОВ BODIPY С РЯДОМ АМИНОКИСЛОТ

Ксенофонтова К.В., Румянцев Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

[kvk@isuct.ru](mailto:kvk@isuct.ru)

Разработка флуоресцентных маркеров для биологических объектов – перспективная область исследований в современной химии. В этой связи особый интерес представляют конъюгаты 4,4-дифтор-4-бор-3а,4а-диаза-5-индацена (BODIPY) с аминокислотами (АА), обладающие свойствами растворимости в воде и биосовместимости.

В рамках данной работы были синтезированы и исследованы конъюгаты BODIPY с рядом наиболее значимых АА – аргинином, аспарагиновой кислотой, гистидином, метионином и триптофаном, – присоединенных к флуорофору через NH<sub>2</sub>-конец.

Первым этапом работы стало получение BODIPY-прекурсоров [1] для последующей конъюгации с АА. Первая стадия синтеза включала получение 3-(4,4-дифтор-2,6-диметил-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацен-8-ил)-пропионовой кислоты **1**. В качестве исходных веществ на этапе формирования дипириинового остова были использованы 3-метилпиррол и янтарный ангидрид. На этапе комплексообразования в реакционную массу были введены Et<sub>3</sub>N и BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>. Вторая стадия синтеза включала получение сукцинимидного эфира 3-(4,4-дифтор-2,6-диметил-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацен-8-ил)-пропионовой кислоты **2**. Для введения данной группировки в остов флуорофора к соединению **1** были добавлены NHS и DCC. Все процессы осуществлялись в безводной инертной среде. После очистки, разделения и сушки были получены соединения **1** и **2** с η = 23 и 89 % соответственно. Вторым этапом работы стало получение ряда конъюгатов АА-BODIPY, в которых молекула АА присоединена к остову флуорофора через NH<sub>2</sub>-конец. Конъюгация именно по этому участку достигалась путем поддержания значения pH > 10,7, при котором аминогруппы исследуемых АА не ионизированы и тем самым являются активными центрами конъюгации. Продукты, полученные на каждом этапе синтеза, были охарактеризованы методами MALDI-TOF-спектрометрии, ИК- и ЯМР-спектроскопии, что позволило судить об аналитической чистоте полученных соединений.

Для всего ряда соединений были получены основные спектральные характеристики методами спектрофото- и спектрофлуориметрии. Вследствие структурных особенностей, в спектрах поглощения и флуоресценции конъюгатов наблюдается небольшой (2-4 нм) батохромной сдвиг по сравнению со спектрами соединения **2**, но в то же время значительное (~ в 2 раза) уменьшение  $\Phi$ . Стоит отметить, что описанные тенденции изменения спектральных свойств конъюгатов подтверждаются и проведенными квантово-химическими расчетами. Хотя спектральные изменения после конъюгации нельзя назвать значительными, полученные конъюгаты АА-BODIPY обладают высокой растворимостью в полярных растворителях. Данное свойство обуславливается наличием в гидрофобной молекуле флуорофора гидрофильного АА-фрагмента. Все это дает возможность использовать синтезированные соединения в качестве маркирующих агентов для биообъектов различной природы.

Исследование проведено с использованием ресурсов ЦКП ИГХТУ и ЦКП ИХР РАН.

1. W. Dongchuan, et al. *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 7675-7683.

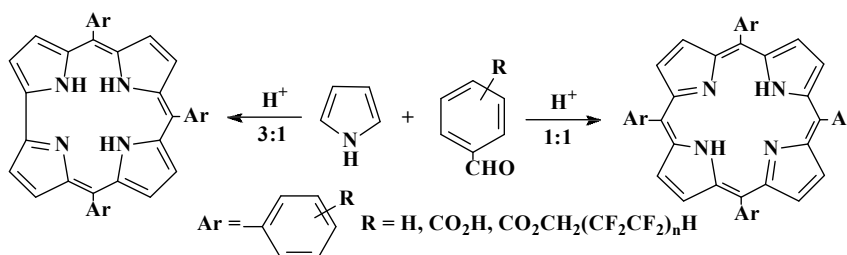
## ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ ВВЕДЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗАМЕЩАЮЩИХ ГРУПП В мезо-ФЕНИЛЬНЫЕ КОЛЬЦА МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ ПОСРЕДСТВОМ МОДИФИКАЦИИ КАРБОКСИЛЬНЫХ И СУЛЬФОГРУПП СПИРТАМИ И АМИНАМИ

Петрова Д.В. Семейкин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
dar.isuct@yandex.ru

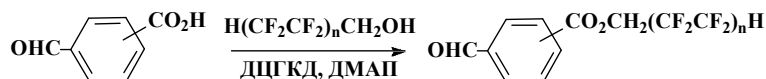
Для изучения модификации групп в фенильных кольцах макрогетероциклов, конденсацией пирролов с различными бензальдегидами были синтезированы тетраарилпорфирины (мольное соотношение пиррола и бензальдегида 1:1) и триарилкорролы (3:1), содержащие карбоксигруппу, или сложноэфирные группы (Схема 1).

Схема 1



Исходные бензальдегиды со сложноэфирными группами были получены взаимодействием *n*- и *o*-карбоксибензальдегидов с перфторированными спиртами теломерами, строения H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH в присутствии катализатора дициклогексил-карбодиимида (ДЦГКД) и 4-диметиламинопиридина (ДМАП) (Схема 2).

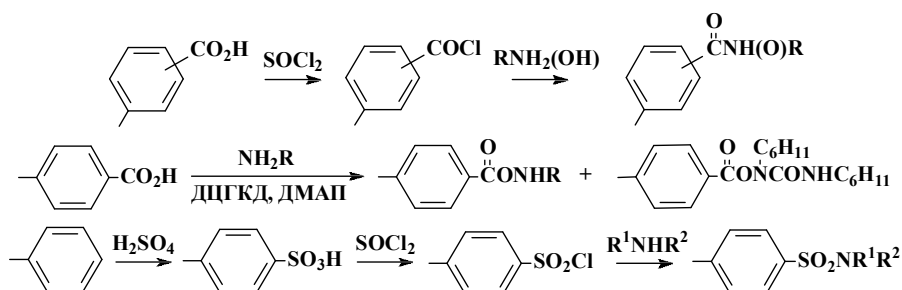
Схема 2



Модификация карбоксильных групп синтезированных порфиринов и корролов спиртами и аминами проводилась двумя методами: двустадийным с промежуточным получением хлорангидридов (в кипящем

тионилхлориде) и в одностадийным с использованием в качестве активатора ДЦГКД и ДМАП. Однако, второй метод, приводит, в отличие от реакции со спиртами, к образованию продукта взаимодействия с ДЦГКД, иногда с большим выходом чем карбоксамидов. Так же изучены методы ацилирования хлорангидридов тетрасульфокислот тетрафенилпорфина аминами (схема 3).

Схема 3



Структура полученных соединений и исходных веществ для синтеза доказана спектральными методами ( $^1\text{H}$  ЯМР, ИК, ЭСП и масс-спектрометрии), чистота охарактеризована данными ТСХ и элементного анализа. Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.7305.2017/8.9

### ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ПРОТИВОИОНОВ НА КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИБКОЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ЦЕПИ В МАЛОПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Гордиевская Ю.Д.<sup>1</sup>, Крамаренко Е.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

[gordievskaya@polly.phys.msu.ru](mailto:gordievskaya@polly.phys.msu.ru)

Методом молекулярной динамики было проведено моделирование полиэлектролитной цепи с различной долей заряженных звеньев в условиях хорошего растворителя с противоионами широкого диапазона размеров. Продемонстрировано, что в полиэлектролитном режиме размер противоиона не влияет на конформацию цепи, последняя находится в вытянутом состоянии. При уменьшении полярности растворителя противоионы конденсируют на цепь, и наблюдается немонотонная зависимость размера цепи от диаметра противоиона. В случае существенно малых размеров противоионов для цепи реализуется конформация клубка. Данный результат объясняется тем, что в системе энергетически выгодно формирование цепи диполей, состоящих из заряженных мономерных звеньев и противоионов. При дальнейшем увеличении диаметра противоиона полиэлектролит коллапсирует в иономерную глобулу. При наличии в системе больших противоионов цепь переходит в вытянутую конформацию по причине стерических ограничений [1, 2].

Показан случай образования структуры ядро-оболочка при смешивании противоионов разных размеров: малые противоионы находятся в ядре, большие – на поверхности глобулы. Для существенно малых и больших противоионов данная структура не наблюдается, цепь находится в клубковом состоянии.

Продемонстрирована структура ионных ассоциатов в случае малых долей заряженных звеньев цепи. При наличии в системе крупных противоионов наблюдаются одиночные ионные пары, мультиплеты из нескольких ионных пар образуются с противоионами промежуточных размеров, а малые противоионы способствуют формированию колец.

Результаты исследования наглядно демонстрируют влияние конкуренции кулоновских и объёмных взаимодействий на структуру полиэлектролитных цепей, что улучшает понимание особенностей поведения ион-содержащих полимеров. Данные полимерные системы активно используются в медицине, косметологии, пищевой и других областях промышленности. Также полиэлектролитами являются многие биологические макромолекулы, и их функционирование определяется конформационным поведением.

Данная работа была поддержана грантом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» и выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

- Gordievskaya Yu. D., Gavrillov A. A., Kramarenko E. Yu. *Soft Matter*, 2018, **14**, 1474–1481
- Gordievskaya Yu. D., Budkov Yu. A. and Kramarenko E. Yu. An interplay of electrostatic and excluded volume interactions in conformational behavior of a dipolar chain: Theory and Computer simulations. *Soft Matter*, 2018, DOI: 10.1039/C8SM00346G

## ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО КАК ИНСТРУМЕНТ УПРАВЛЕНИЯ КОНФОРМАЦИОННЫМ ПОВЕДЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

Гордиевская Ю.Д.<sup>1</sup>, Крамаренко Е.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,  
Москва, Россия

[gordievskaya@polly.phys.msu.ru](mailto:gordievskaya@polly.phys.msu.ru)

Исследованы процессы, происходящие с гидрофобно модифицированным гелем в растворе неионогенных и ионогенных молекул поверхностно-активного вещества [1]. Проведён анализ влияния гидрофобности как соответствующих групп геля, так и молекул поверхностно-активного вещества на особенности образования мицелл. Последние в свою очередь могут представлять собой дополнительные физические шивки, что приводит к коллапсу геля с последующим возвращением его в первоначальное состояние при увеличении концентрации молекул поверхностно-активного вещества. Показано, что с ростом доли заряженных групп геля его объём увеличивается, а мицеллообразование происходит при больших концентрациях ПАВ, тем самым смещается фазовый переход геля из набухшего состояния в коллапсированное. Теоретическое рассмотрение было проведено в рамках подхода самосогласованного среднего поля с использованием результатов флуктуационной теории для представления полимерного геля.

Подход самосогласованного среднего поля также использовался для описания взаимодействия полиэлектролитного геля с ионогенными светочувствительными ПАВ [2].

Продемонстрировано, что отрицательно заряженный микрогель сорбирует катионные молекулы поверхностно-активного вещества, что приводит к значительному росту мицеллярной фазы внутри геля, его нейтрализации и коллапсу. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ амфифильные молекулы создают дополнительное осмотическое давление, способствующее набуханию геля, также осуществляется его перезарядка. Обнаружено, что более гидрофобные молекулы ПАВ эффективнее сорбируются гелем, поэтому его коллапс и набухание, нейтрализация и перезарядка осуществляются при меньших концентрациях амфифильных молекул. При проведении эксперимента гидрофобный хвост поверхностно-активного вещества подвергался обратимой реакции фотоизомеризации, что приводило к увеличению/уменьшению его гидрофобности в зависимости от длины волны. Показано теоретически, что при постоянной концентрации ПАВ гель может находиться в различных состояниях, определяемых значением гидрофобности хвостов молекул ПАВ. Определяющими факторами являются электростатические, гидрофобные взаимодействия в системе и трансляционная энтропия противоионов. Теоретические изыскания находятся в полном согласии с экспериментальными данными.

Основным результатом является демонстрация фазовых переходов геля (из набухшего состояния в коллапсированное и наоборот) при изменении концентрации и/или гидрофобности поверхностно-активного вещества в системе.

1. Gordievskaya Y.D., Rumyantsev A.M., Kramarenko E.Y. *Journal of Chemical Physics*, 2016, **144** (19), 184902

2. Schimka S., Gordievskaya Y.D., Lomadze N., Lehmann M., von Klitzing R., Rumyantsev A.M., Kramarenko E.Y., Santer, S. *Journal of Chemical Physics*, 2017, **147**(3), 031101

## IMPEDANCE SPECTROSCOPY AND MICROSTRUCTURE STUDY OF ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CERAMICS OBTAINED FROM NANOCOMPOSITE PRECURSOR ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rGO (REDUCED GRAPHENE OXIDE)

Glukharev A.G.<sup>1</sup>, Kurapova O.Y.<sup>1</sup>, Glumov O.V.<sup>1</sup> and Konakov V.G.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Science and Technical center "Glass and ceramics", Saint-Petersburg, Russia

[glukharev1@gmail.com](mailto:glukharev1@gmail.com)

Nowadays, the development of the novel nanoceramic materials with unique characteristics is one of the major directions in the material science. The use of nanosized precursors for such materials manufacturing makes it possible to design their chemical, physical and mechanical properties. Powder particle properties (i.e. particle size distribution, mean size, agglomeration degree etc) strongly affect on the final microstructure and properties of the ceramics. Here the control of grain growth during ceramics sintering is regarded critical to achieve nanoceramics. In some studies it has been shown that graphene (Gr) and reduced graphene oxide (rGO) addition can act as effective grain growth retarding agent in metal-matrix composites, aluminum, nickel and copper, in particular. Thus the aim of the present work was the manufacturing of rGO-zirconia based nanocomposites and

the investigation of the effect of rGO addition on microstructure, phase composition and conductivity.  $9Y_2O_3-91ZrO_2$  (mol.%) was chosen for the investigation (Ytria Stabilized Zirconia - YSZ). Reduced graphene oxide was synthesized via Hammers method with following thermal exfoliation and microwave exfoliation. Based on rGO characteristics and particle size distribution the amount of rGO addition was calculated. Precursor powder YSZ was synthesized by the sol-gel synthesis in a variation of reverse co-precipitation of inorganic salts. Nanocomposite ceramic material YSZ+rGO was compacted and annealed at 1550 C for 3 hours on air. Via SEM, EDX, XRD, STA and Raman Spectroscopy and impedance spectroscopy it was shown that the small addition of rGO (0.25 wt.%) to ceramics significantly improves the microstructure of the final composite with no change in electrical conductivity. The increase of rGO content up to 2.5 wt.% induces cracks formation and porosity increase. The research was performed with the support of Research Park of SPSU.

### СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И ИХ МАГНИТНО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Солодов А.Н., Шайымова Ю.Р., Бурилова Е.А., Амиров Р.Р.  
*Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия*  
[sanya.solodiv@live.com](mailto:sanya.solodiv@live.com)

В последнее время большое внимание уделяется применению наночастиц оксида железа (II, III) (IONPs) в различных областях. Они могут быть использованы в составе диагностических и терапевтических препаратов, в создании наноразмерных устройств, а также при разработке новых функциональных материалов. Особо важным направлением использования IONPs является медицина, однако это накладывает большое количество ограничений по биосовместимости, которые связаны с размером, покрытием частиц. Оболочка наночастиц может выполнять несколько функций. Во-первых, это ограничение их агрегации в биологических жидкостях, во-вторых, покрытие наночастиц придает им функциональность. Такие магнитные наночастицы могут связываться с лекарственными препаратами, белками, ферментами, антителами или нуклеотидами и при использовании внешнего магнитного поля могут быть целенаправленно доставлены к органу, ткани или опухоли. В связи с этим полимерное покрытие наночастиц оксида железа предпочтительнее, чем простая функционализация малыми органическими соединениями. Для стабилизации наночастиц оксида железа обычно используют природные полимеры, полиэтиленгликоль, полиэтиленмин (PEI). Последний представляет наибольший интерес из-за наличия в составе большого количества первичных аминных групп, которые достаточно легко функционализируются. Эти свойства PEI дают возможность рассматривать его как перспективную платформу для применения при модификации наночастиц магнетита для медицинских целей.

В докладе изложены результаты синтеза IONPs, стабилизированных олеиновой кислотой (IONPs-OA), и их дальнейшей модификации. На основе IONPs-OA был получен композит, содержащий наноразмерный магнетит, стабилизированный полиэтиленмином (IONPs-PEI). Все полученные материалы охарактеризовали методом ИК-спектроскопии. Методами ДРС и ПЭМ определены размеры частиц. ЯМР-релаксационная эффективность частиц IONPs-PEI в воде в диапазоне pH 2-9 составила  $38 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Установлено, что добавки избытка 2,4-, 3,4-дигидроксibenзойных кислот (ДНВ) не приводят к разрушению наночастиц IONPs-PEI во времени. С ростом содержания лиганда релаксационная эффективность проходит через максимум (при 1 мМ для 3,4-ДНВ). Проанализирована роль различных добавок на магнитно-релаксационные свойства наночастиц IONPs-PEI. Дополнительный рост релаксационной эффективности, который обеспечивают добавки лигандов (2,4-, 3,4- ДНВ, лимонная кислота и тирон), коррелирует с прочностью их комплексов с железом (III). Добавление хлорида натрия снижает релаксационную эффективность растворов IONPs-PEI.

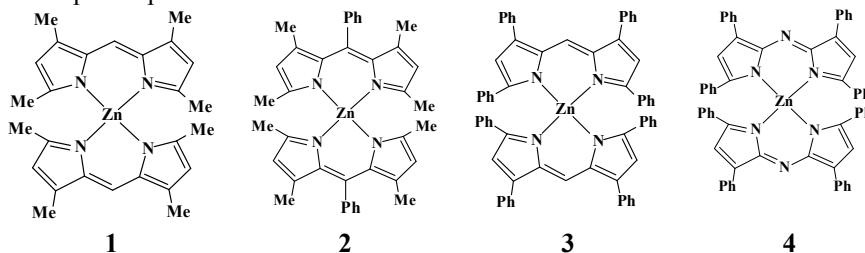
*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00441 (мол\_а)*

### ВЛИЯНИЕ МЕЗО-АРИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ ЦИНКА(II)

Критская А.Ю.<sup>1</sup>, Березин М.Б.<sup>1</sup>, Антина Е.В.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*  
[AYNikonova@mail.ru](mailto:AYNikonova@mail.ru)

Актуальной задачей химии дипиррометеновых координационных соединений является получение новых красителей с интенсивным поглощением и флуоресценцией в области фототерапевтического окна (600–800 нм). Настройку практически-значимых физико-химических свойств соединений можно проводить путем модификации периферии и мезо-спейсерной группы дипиррометеновых молекул заместителями

различной природы. В докладе представлены результаты исследования влияния ациклического (алкильного и фенильного) периферийного замещения в пиррольных циклах, арильного и аза-замещения метинового мезо-сейсера дипиррометенатов цинка(II) на их спектрально-люминесцентные свойства и фотостабильность в растворах.



В зависимости от природы органического растворителя (циклогексан, гексан, бензол, толуол, хлороформ, 1-пропанол, этанол, ДМФА) в видимой области ЭСП комплексов **1–4** присутствуют три  $S_0-S_n$  полосы, наиболее интенсивная из которых располагается в диапазоне 485–652 нм ( $\lg \epsilon = 4.66-5.18$ ). Замена метинового ( $-CH=$ ) мезо-спейсера на атом азота ( $-N=$ ) вызывает значительный (до  $\sim 60-100$  нм) батохромный сдвиг  $\lambda_{max}$  в ЭСП комплекса **4** в сравнении с **1–3** без изменения типа спектра.

Комплексы **1** и **3** обладают интенсивной флуоресценцией. В зависимости от природы среды максимум полосы в спектре флуоресценции расположен в интервале 497–607 нм. Отмечена высокая чувствительность спектров флуоресценции комплексов **1, 3** к полярности, электроно- и протонодонорным свойствам растворителя. Так, в неполярном циклогексане квантовый выход флуоресценции комплекса **3** достигает 0.331, в полярном ДМФА – понижается в  $\sim 100$  раз. Наблюдаемая селективность флуоресценции комплексов **1, 3** в исследованных растворителях вызвана дополнительной специфической сольватацией атомов координационного центра электроно- и протонодонорными молекулами и весьма перспективна с практической точки зрения для разработки новых флуоресцентных сенсоров полярности среды. Комплексы **2** и **4** не флуоресцируют независимо от длины волны возбуждения и природы среды. Одной из возможных причин тушения флуоресценции комплекса **2** является вращение арильного фрагмента в мезо-спейсере.

В докладе обсуждаются особенности и механизмы процессов фотодеструкции дипиррометенатов цинка(II) под действием УФ облучения в органических растворителях различной природы.

### ПОВЕДЕНИЕ ЗВЕЗДОБРАЗНОГО ПОЛИ(2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНА) В УСЛОВИЯХ, БЛИЗКИХ К ФИЗИОЛОГИЧЕСКИМ

Тоболина А.И.<sup>1</sup>, Амирова А.И.<sup>2</sup>, Блохин А.Н.<sup>2</sup>, Разина А.Б.<sup>2</sup>, Теньковцев А.В.<sup>2</sup>, Филиппов А.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

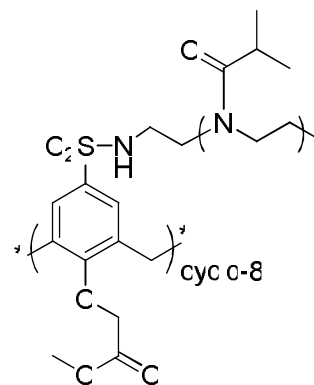
<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

[ai.tobolina@gmail.com](mailto:ai.tobolina@gmail.com)

Полиоксазолины перспективны в ряде областей применения, таких как хроматография и абсорбция белка, катализ, тканевая инженерия, доставка лекарств. В последнем случае наиболее актуальны исследования в условиях, близких к физиологическим.

В работе был исследован восьмилучевой звездообразный поли(2-изопропил-2-оксазолин) (ПИПОЗ) с каликс[8]ареном в качестве ядра. Молекулярная масса ПИПОЗ ( $M_w = 16300$  Да) определена методом статического рассеяния света в нитрометане. Методами статического и динамического рассеяния света и турбидиметрии исследовано поведение образца в воде и в 0.154 М NaCl (физиологический раствор) при нагревании в интервале концентраций от 0.0002 до 0.005 г/см<sup>3</sup>.

Получены температурные зависимости интенсивности светорассеяния, оптического пропускания, значений гидродинамических размеров и доли присутствующих в растворах частиц. Определены температуры  $T_1$  начала и окончания  $T_2$  фазового расслоения.



Поли(2-изопропил-2-оксазолин)

В водном растворе при комнатной температуре зафиксировано формирование частиц трех типов - унимолекулярные мицеллы, мицеллоподобные и большие «рыхлые» агрегаты. Присутствие NaCl не приводит к изменению состава рассеивающих объектов, однако при достижении  $T_1$  образуются агрегаты с размерами до 3000 нм, чего не наблюдалось в водных растворах. Наиболее заметное влияние хлорид натрия оказывает на температуры фазового расслоения, которые во всем интервале концентраций заметно ниже, на 9-17°C, по сравнению с данными, полученными в воде. Также заметно сужается ширина интервала фазового расслоения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-73-20318).*

## ПОЛУЧЕНИЕ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВКЛЮЧАЕМЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ БИОСЕНСОРОВ

Тарасюк И.А.<sup>1</sup>, Гончаренко А.А.<sup>2</sup>, Марфин Ю.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Москва, Россия

[TarasyukIA@isuct.ru](mailto:TarasyukIA@isuct.ru)

Флуоресцентные микроскопия и спектроскопия в настоящее время являются наиболее точными и инструментально продвинутыми методами в области клеточных и микробиологических исследований благодаря разнообразию органических люминофоров, используемых в качестве биологических меток, сенсоров и праймеров. Этот метод также прекрасно подходит для детектирования различных ионов в растворах благодаря крайне высокой чувствительности. В настоящее время ведётся разработка люминофоров различных классов, обладающих большей чувствительностью и селективностью по отношению к определяемым ионам различных групп, в частности в данной работе были получены и исследованы флуоресцентные сенсоры, содержащие в своей структуре дипирринаты бора (BODIPY).

На первом этапе работы был синтезирован ряд конъюгатов на основе BODIPY, содержащего формильную группу, связанного посредством азометиновой связи с различными аминокислотными молекулами ароматической, либо алифатической природы. Поскольку условия образования азометиновой связи сильно зависят от природы молекулы, к которой присоединены взаимодействующие альдегидная (кето-) и аминогруппа, то и условия получения каждого конъюгата отличаются. Так, образование конъюгата с пентиламином проходит в дихлорэтаноле при температуре 50°C даже при достаточно низких концентрациях, порядка  $10^{-5}$  моль/л, в то время как при образовании конъюгата с мезо-парааминофенилпорфирином, реакция проходит лишь при концентрировании раствора за счёт испарения растворителя при повышении температуры до 70°C. Все полученные конъюгаты были идентифицированы рядом физико-химических методов исследования. На масс-спектрах наблюдается пик молекулярного иона, соответствующий массе целевого продукта. На ИК-спектрах наблюдается исчезновение колебаний альдегидной группы и появление нового пика, связанного с колебанием иминной группы. В спектрах поглощения имеется bathochromное смещение основной полосы поглощения на 20-25 нм относительно молекулы BODIPY, что свидетельствует об изменении её электронного строения. Также наблюдаются сильные изменения в интенсивности флуоресценции, которая ослабевает не менее чем в 5 раз для каждого конъюгата, кроме конъюгата с пентиламином.

За счёт тушения флуоресценции проявляются практически полезные свойства этих молекул, поскольку азометиновая связь не устойчива в кислой среде, даже в относительно слабокислой среде, связь разрушается, и флуоресценция молекулы восстанавливается, что может быть успешно использовано при обнаружении раковых опухолей в живых организмах, поскольку некоторые их виды имеют слабукислую среду.

В дальнейшем планируется изучить полученные конъюгаты на клеточных культурах, а также провести квантово-химические расчёты для выявления причины тушения флуоресценции.

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»*

## ПОЛИДОМЕННЫЕ BODIPY ЛЮМИНОФОРЫ: СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОМЕРНЫХ И АГРЕГИРОВАННЫХ ФОРМ

Банакова Е.А., Молчанов Е.Е., Марфин Ю.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

[liza.banakova@gmail.com](mailto:liza.banakova@gmail.com)

Значительный исследовательский интерес к органическим люминофорам вызван широкими возможностями их практического использования в молекулярной сенсорике и оптических технологиях.



Борфторидные комплексы дипирролилметена (BODIPY) привлекают свое внимание за счет объединения необходимого набора спектральных и фотофизических характеристик для использования в качестве флуоресцентных сенсоров и оптических преобразователей, а именно узких пиков поглощения и флуоресценции, высокой химической, термической и фото-стабильности, легкости в химической модификации для тонкой настройки спектральных характеристик. В настоящей работе изучаются спектральные и агрегационные характеристики полидоменных BODIPY люминофоров. (Рис.1)

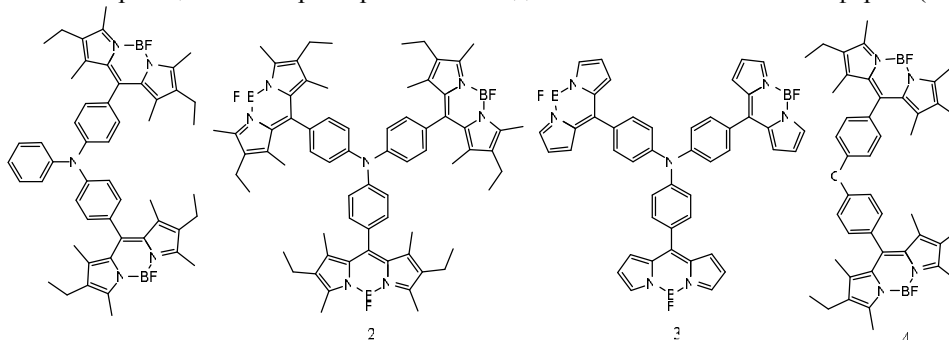


Рисунок 1 – Структуры исследуемых соединений

Изучены свойства ряда BODIPY люминофоров, содержащих два и три бордипириновых ядра, связанных через объемный спейсер, содержащий атом азота или кислорода в качестве гетероатома. Определены характеристики электронных спектров поглощения и флуоресценции соединений в индивидуальных и смешанных органических растворителях, в том числе при варьировании температуры. Проведен сравнительный анализ спектральных и фотофизических изменений, наблюдаемых при переходе от фенил-замещенного BODIPY, изученного ранее, к трехдоменному BODIPY. Было обнаружено, что дипириновые ядра оказывают значительное влияние друг на друга, что приводит к повышению "жесткости" молекул исследуемых соединений и обуславливает отсутствие свойств флуоресцентных молекулярных роторов у соединений, в отличие от монодоменных аналогов, где наличие данного механизма было показано ранее.

С другой стороны, агрегационно индуцированное тушение, которое наблюдалось для многих монодоменных BODIPY, уменьшается в случае исследованных полидоменных соединений, что позволяет рекомендовать исследуемые соединения в качестве перспективной замены монодоменных аналогов в тех областях, где необходима инертность красителя к характеристикам молекулярного окружения.

## НОВЫЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СРОДСТВА КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕР – НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПОНЕНТ. СИСТЕМЫ ПОЛИОЛЕФИНЫ – 1,2,4,5-ТЕТРАХЛОРБЕНЗОЛ

Баско А.В., Почивалов К.В., Лебедева Т.Н., Голованов Р.Ю.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

[basko-andrey@mail.ru](mailto:basko-andrey@mail.ru)

Традиционно для оценки термодинамического сродства компонентов в смесях частично кристаллических (ЧК) полимеров с низкомолекулярными веществами используются данные по упругости паров над растворами полимеров, осмотическому давлению, давлению набухания, характеристической вязкости, значениям вторых вириальных коэффициентов, параметров растворимости по Гильдебранду и расчету по методу групповых вкладов. Однако данные полученные разными методами плохо согласуются друг с другом и поэтому не позволяют дать однозначную ранжировку по уровню термодинамической совместимости компонентов таких смесей.

Нами предложен новый подход к решению этой проблемы, основанный на сопоставлении параметров, связанных с координатами фигуративной точки, присутствующей на впервые полученных полных диаграммах состояния самых разнообразных смесей ЧК полимеров с низкомолекулярными веществами. В этой точке одновременно реализуются два процесса: полное растворение имеющегося в исходной смеси низкомолекулярного компонента в полимере и аморфизация последнего, а система (при нагревании) из двухфазной превращается в однофазную; а при охлаждении претерпевает обратное превращение. В докладе в качестве примера приводятся полные диаграммы состояния трех смесей 1,2,4,5-тетрахлорбензола с полиэтиленом низкой плотности, полиэтиленом высокой плотности и изотактическим полипропиленом; обсуждается их термодинамический смысл и приводятся значения параметров (таблица):  $\beta = T_{am}^{min} / T_m$  и  $1 - w_{2B}$  (где  $T_m$  – температура плавления полимера,  $T_{am}^{min}$  – минимальная температура полной аморфизации полимера, для достижения которой достаточно

растворения в нем 1- $w_{2B}$  масс. долей низкомолекулярного компонента), первый из которых характеризует степень понижения температуры плавления последних кристаллитов полимера за счет растворения в нем низкомолекулярного компонента, а второй – минимальную массовую долю низкомолекулярного компонента в исходной смеси, достаточную для достижения  $T_{am}^{min}$ .

Таблица. Параметры фигуративной точки на диаграммах состояния

Система	$T_m, ^\circ C$	$T_{am}^{min}, ^\circ C$	$\beta$	1- $w_{2B}$
ПЭНП – ТХБ	111.6	103.0	0.93	0.29
ПЭВП – ТХБ	138.0	120.0	0.86	0.45
ПП - ТХБ	176.4	136.0	0.77	0.79

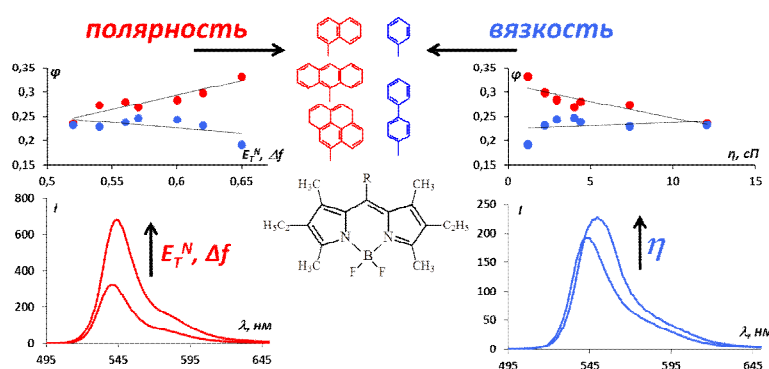
Анализ цифр, приведенных в таблице, показывает, что термодинамическое сродство 1,2,4,5-тетрахлорбензола к полимеру растет в ряду полиэтилен низкой плотности < полиэтилен высокой плотности < изотактический полипропилен.

## БОРФТОРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СЕНСОРЫ НА ВЯЗКОСТЬ И ПОЛЯРНОСТЬ

Водянова О.С., Усольцев С.Д., Марфин Ю.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[osvodyanova@isuct.ru](mailto:osvodyanova@isuct.ru)

Органические флуоресцентные красители на основе борфторидных комплексов дипирролилметенов (англ. BODIPY) представляют большой интерес для исследователей. Сочетание хороших спектральных характеристик (узкие спектры поглощения и эмиссии, высокие квантовые выходы флуоресценции и молярные коэффициенты экстинкции), высокой фотохимической и термической устойчивости и широких возможностей химической модификации позволяет использовать данные люминофоры для решения конкретных практических задач. Комплексы BODIPY находят применение в аналитической химии – определение свойств жидкофазных и биологических систем; биохимии и медицине – маркировка биомолекул; а также оптических технологиях – активные среды лазерных красителей, фотопреобразователи. Новым направлением является использование борфторидных комплексов в качестве флуоресцентных молекулярных роторов – соединений, имеющих высокий флуоресцентный отклик на изменение реологических характеристик среды. В этой связи исследование спектральных и фотофизических характеристик бордипириновых люминофоров в условиях варьирования природы сольватного окружения является актуальной задачей, а понимание механизмов сольватохромизма – еще одним инструментом тонкой настройки свойств соединений для конкретных практических приложений. В докладе обсуждается влияние структурных факторов (природа заместителя) и сольватного окружения, моделирующего различные типы межмолекулярных взаимодействий, на фотофизические характеристики соединений в растворах, а также перспективы практического использования BODIPY в качестве флуоресцентных молекулярных роторов и сенсоров полярности в различных системах.



## GRAPHITE OXIDE STRUCTURAL UNITS ACCORDING TO EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL DATA

Shilyaeva E.A., Novakovskaya Yu.V.

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia  
[liza.shilyaeva@yandex.ru](mailto:liza.shilyaeva@yandex.ru)

There is a lot of data about promising properties of graphite oxide and its derivatives (e.g. reduced graphite oxide, graphene). However, there are also typical problems, such as structure defects, small pores, and negative

sorptivity of certain compounds. Furthermore, graphite oxide produced by graphite oxidation is a substance with irregular structure, which depends on the synthesis procedure and conditions and on the type of graphite taken as a reagent. However, it is structure features, particularly the presence, arrangement, and ratios of oxygen-containing functional groups, as well as the  $sp^2/sp^3$  C ratio and the relative sizes and positions of unsaturated carbon domains that determine the sorption properties. Thus, reliable structural data are needed.

One of the ways to solve the problem is to use computer simulation. It enables one to carry out a comparative analysis of possible structure fragments. The results supplement experimental data of chiefly gross general character.

In the present work, graphite oxide synthesized according to the Tour method [1] and a membrane produced from graphite oxide by filtration method [2] were studied. The following data were obtained: atomic surface composition (XPS), microphotographs (SEM), diffraction patterns (XRD) and IR spectra. These combined data enabled us to formulate tentative ideas about the presence of certain oxygen-containing functional groups on the surface and their ratio. Assignment of IR peaks to functional groups of graphite oxide is ambiguous because typical frequency ranges of different structural fragments (including the carbon frame) overlap. Therefore, calculation data were needed.

We carried out quantum chemical simulations of  $C_nO_mH_kS_lN_j$  systems ( $n=24\div54$ ;  $m=3\div15$ ;  $k=0\div20$ ;  $l=0\div2$ ;  $j=0\div2$ ) that involved different numbers of the following functional groups:  $-COOH$ ,  $=O$ ,  $-OH$ ,  $-SO_3$ , and  $-NO_2$ . The density functional method (DFT) with B3LYP hybrid exchange-correlation functional and an extended valence-split Gaussian basis (DFT-B3LYP/6-31G(d,p)) was used. Analysis of the normal vibrations of model graphite oxide fragments enabled us to distinguish spectral ranges of the vibrations of different functional groups depending on the amount and kind of the neighboring groups. Comparison of the general experimental and theoretical vibrational spectra and their local parts made it possible to clarify the nature of possible graphite oxide units (relative arrangement of functional groups). Hypotheses about possible mechanisms of the formation of particular functional groups on graphite surface upon oxidation were also put forward.

Calculations were carried out with the use of the shared facilities of HPC computing resources at Lomonosov Moscow State University [3]. Experimental data were obtained in Nanochemistry and Nanomaterials MSU Equipment Center acting under M.V. Lomonosov MSU Program of Development.

1. D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin et al. ACS Nano, 2010, **4**, 4806-4814.
2. S. You, S.M. Luzan, T. Szabo et al. Carbon, 2013, **52**, 171-180.
3. V. Sadovnichy, A. Tikhonravov, Vl. Voevodin, V. Opanasenko, "Lomonosov": Supercomputing at Moscow State University. In Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale (Chapman & Hall/CRC Computational Science), 2013, Boca Raton, USA, CRC Press, 283-307.

## НОВАЯ ТРАКТОВКА ПОВЕДЕНИЯ СМЕСЕЙ ПЭНП – Н-АЛКАНЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Баско А.В., Почивалов К.В., Лебедева Т.Н., Ильясова А.Н.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
[basko-andrey@mail.ru](mailto:basko-andrey@mail.ru)

В литературе представлены лишь фрагменты диаграмм состояния полиолефинов с н-алканами, которые отражают существование в них жидкостного равновесия с нижней критической температурой смещения (НКТС). Работы, посвященные исследованию фазового равновесия в смесях н-алканов с полиолефинами вблизи их температуры плавления отсутствуют. В данной работе этот пробел восполнен за счет изучения смесей полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с н-деканом и н-тридеканом.

На рисунке приведена полученная оптическим методом диаграмма состояния системы ПЭНП – н-декан

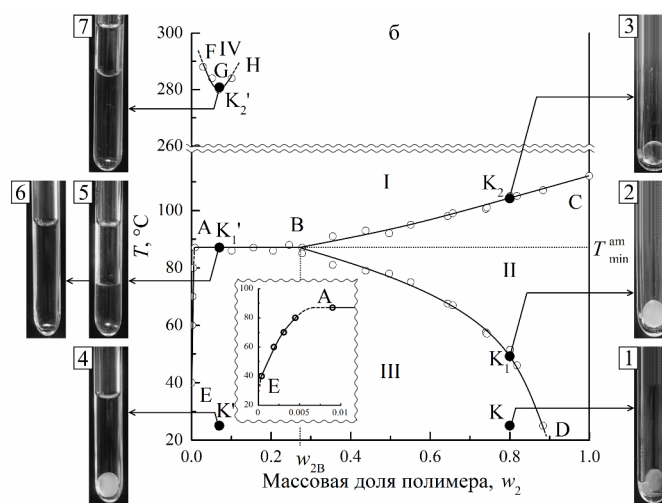


Рис. Диаграмма состояния системы ПЭНП – н-декан с поясняющими фотографиями

и фотографии, демонстрирующие состояние системы в различных точках температурно-концентрационного поля. Эта диаграмма содержит четыре пограничные линии FGH, ABC, ABD и EA. Видно, что она, в отличие от приведенных в литературе, содержит (кроме бинодали жидкостного равновесия с НКТС) пограничные линии, отражающие зависимость температуры исчезновения последних кристаллитов полимера от количества н-декана в исходной смеси (ABC); температурную зависимость растворимости н-декана в аморфных областях полимера (BD), ограничивающую область существования на диаграмме однофазных метастабильных термообратимых гелей (область II) и кривую, отражающую реализацию в исходной системе экстракционного равновесия (EA). Показано, что все вновь полученные линии не являются фазовыми в Гиббсовом понимании этого термина.

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРООКРУЖЕНИЯ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОФОСФОРИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ

Усольцев С.Д.<sup>1</sup>, Водянова О.С.<sup>1</sup>, Румянцев Е.В.<sup>1</sup>, Марфин Ю.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[sergeyusoltsev@isc-ras.ru](mailto:sergeyusoltsev@isc-ras.ru)

Комплексы дипирролилметенов - широкий класс органических люминофоров, представители которого показали эффективность в областях молекулярной биологии, цитологии, прикладной фотоники, электрооптики и многих других. Природа центрального атома комплекса во многом определяет его характеристики: среди множества изученных соединений этого ряда, на данный момент наиболее перспективными считаются борфторидные и цинковые комплексы дипирролилметена (BODIPY и Zn[DPM]<sub>2</sub>). Однако, альтернативным вариантам до настоящего времени не уделялось достаточное внимание. Показано [1], что оксофосфорильные комплексы дипирролилметена наследуют уникальные свойства бор-фторидных аналогов - высокий квантовый выход флуоресценции и коэффициент молярной экстинкции при узких и структурированных полосах в соответствующих электронных спектрах видимого диапазона. Сверх того, PODIPY (от Phosphorous Dipyrugun dioxide) обладают повышенной водорастворимостью за счёт большей ориентационной поляризуемости в сравнении с BODIPY аналогичной структуры.

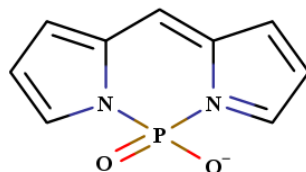


Рисунок 1. Оксофосфорильный комплекс дипирролилметена

В рамках исследования синтезирован и идентифицирован ряд 8-функционализированных аналогов PODIPY. Изучено влияние параметров среды - температуры, pH, динамической вязкости и полярности раствора на характер электронных спектров поглощения, флуоресценции и возбуждения для полученных соединений. Проанализированы результаты время-коррелированного подсчета единичных фотонов (TCSPC) и флуоресцентной конфокальной микроскопии. Проведено обобщение результатов проведенного впервые систематического исследования фотофизических характеристик PODIPY-флуорофоров, проанализированы перспективы применения класса соединений для визуализации микропараметров среды в клеточной биологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 17-73-10408.

1. A. Fihey et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, **18**, 9358-9366.; X. D. Jiang et al. *Chem A Eur. J.*, 2015, **21**, 6079-6082.

## МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Рамазанова А.Г., Королев В.В., Ломова Т.Н., Балмасова О.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

[agr@isc-ras.ru](mailto:agr@isc-ras.ru)

Исследование магнитотепловых свойств (магнитокалорического эффекта (МКЭ) и теплоемкости) магнетиков в магнитных полях ведет к получению информации о магнитных фазовых переходах, природе магнитного упорядочения веществ и других физических явлениях. Возможность прямого экспериментального определения некоторых термодинамических свойств соединений определяет актуальность проведения изучения МКЭ и теплоемкости порфиринового комплекса кобальта(II) и порфирин-фуллереновой триады. Для практического применения данных комплексов необходимы фундаментальные данные по магнитотепловым свойствам этих материалов.

В работе микрокалориметрическим методом в температурном интервале 278÷340К и магнитных полях 0 ÷ 1.0 Тл были определены магнитокалорический эффект (МКЭ) и теплоемкость в процессе намагничивания следующих соединений: 5,10,15,20-(тетра-4-*трет*-бутилфенил)-21Н,23Н-порфирина кобальта(II), фуллерена, 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин и триады (PyF)<sub>2</sub>Co<sup>II</sup>TBPP. Соединения изучали на микрокалориметрической установке, в которой термостатируемая измерительная ячейка находилась в зазоре постоянного электромагнита в виде водных суспензий.

Теплоемкость исследуемых соединений в нулевом магнитном поле, в интервале температур 273 ÷ 373 К определялась на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока DSC 204 F1 Phoenix (NEZSCH Germany). В результате были получены полевые и температурные зависимости теплоемкости, МКЭ и количества теплоты, выделившейся в результате МКЭ. Установлено, что высокодисперсные частицы порфиринового комплекса кобальта обладают парамагнитными свойствами. В процессе намагничивания (при включении магнитного поля) происходит выделение тепла в результате МКЭ. Значение МКЭ составляет 0.03 К и с ростом температуры уменьшается. Из всех изученных соединений фуллерен обладает самым низким значением МКЭ ( $\Delta T_{MCE} = 0.004$  К). Установлено, что при замещении фуллерена с образованием 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидина происходит увеличение значения МКЭ ( $\Delta T_{MCE} = 0.015$  К). Однако, вопреки ожидаемому МКЭ порфирин-фуллереновой триады составил  $\Delta T_{MCE} = 0.007$  К. Что указывает на уменьшение магнитного момента сложной молекулы. Согласно [1] происходит перенос электрона от макроцикла к фуллереновому фрагменту в триаде.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (16-03-00578\_a).*

[1] Н.Г. Бичан, Е.Н. Овченкова, М.С. Груздев, Т.Н. Ломова // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59. № 3. С. 727-734.

## ПОЛУЧЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ BF<sub>2</sub>-ТЕТРАМЕТИЛ-ДИБЕНЗИЛ-ДИПИРРОМЕТЕНАТА И ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Антина Л.А., Березин М.Б., Вьялкин Д.А.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[ala@isc-ras.ru](mailto:ala@isc-ras.ru)

Как известно, комплексы бора(III) с 2,2-дипирролилметенами (BODIPY) отличаются интенсивными хромофорными свойствами и дают мощную люминесценцию с четкими максимумами в спектрах испускания. Как показали исследования зарубежных и отечественных ученых, по эффективности и фотостабильности BODIPY превосходят широко ранее используемые родаминовые, кумариновые и другие лазерные красители. Огромным преимуществом BODIPY люминофоров являются широчайшие возможности структурной модификации индаценового "остова", которая позволяет целенаправленно под конкретные практические задачи настраивать фотохимические и фотофизические свойства красителей, в частности, с нанометровой точностью – положения максимумов полос поглощения и испускания, в широких диапазонах – интенсивность флуоресценции и фосфоресценции. Анализ последних исследований в этой области показывает, что все больший интерес вызывают полимерные твердотельные материалы на основе BODIPY люминофоров и их производных, не содержащие органических растворителей, более удобные в использовании, компактные и экологически безопасные.

Одна из наиболее актуальных задач лазерной техники – создание мини- и микролазерных систем на основе твердотельных активных элементов перестраиваемых лазеров, в том числе, люминесцирующих полимеров, полимерных органических (чаще ПММА) и неорганических (оксиды кремния и др.) пленок и

матриц, допированных органическими красителями. В связи с этим, цель данной работы заключалась в получении пленок на основе допированных комплексом  $\text{VF}_2\text{-3,3',5,5'}$ -тетраметил-4,4'-добензил-2,2'-дипиррометената органических полимеров: полиметилметакрилата (ПММА), бутилкаучука (БК), полистирола (ПС), поливинилпирролидона (ПВП). BODIPY краситель, лиганд которого содержит 3,5-метильные заместители и бензильные радикалы в проксимальных  $\beta$ -позициях дипиррометенового хромофора, был синтезирован по авторской методике. Проведенные ранее исследования сотрудников нашей лаборатории совместно с учеными Томского национального университета [1] показали перспективность его использования в качестве лазерного красителя: кроме интенсивных флуоресцентных свойств, присущих большинству BODIPY люминофоров, этанольный раствор данного соединения генерирует вынужденное лазерное излучение с высоким КПД генерации (54%) и максимумом в области 553 нм при возбуждении второй (532 нм) и третьей (355 нм) гармониками Nd:YAG-лазера. В докладе обсуждаются особенности получения гибридных пленок на основе выбранного BODIPY люминофора и перечисленных органических полимеров. Представлены их спектральные характеристики в зависимости от толщины пленок и концентрации красителя, сравнительный анализ их фотостабильности. Даны рекомендации по дальнейшему исследованию и практическому применению полученных образцов. Обсуждаются перспективы получения неорганических силикатных пленок и матриц, а также органо-неорганических композитов, допированных  $\text{VF}_2\text{-3,3',5,5'}$ -тетраметил-4,4'-добензил-2,2'-дипиррометенатом.

1. А.Ю. Никонова., Р.Т. Кузнецова., Ю.В. Аксенова., Е.Н. Тельминов., Н.А. Дудина., Г.В. Майер., Е.Н. Нуранеева., Е.В. Антина. Оптика и спектроскопия, 2016, Т.120, №3, С.414-421.

### ZWITTERIONIC IMIDAZOLIUM PROTIC IONIC LIQUIDS: FROM MONOMERS TO POLYMER MEMBRANES

Safonova L.P.<sup>1</sup>, Fadeeva Yu.A.<sup>1</sup>, Gruzdev M.S.<sup>1</sup>, Kudryakova N.O.<sup>1</sup>, Shmukler L.E.<sup>1</sup>, Marov S.A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Science, Ivanovo, Russia

<sup>2</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

[lps@isc-ras.ru](mailto:lps@isc-ras.ru)

In the past few years a new kind of functional materials, such as poly(ionic liquids) (PILs), has become a research focus, because these materials combine the unique properties of ionic liquids (ILs) with the macromolecular architecture, and present the intrinsic polymer properties with new functions and expanded the application of ILs in various fields. Polymerized zwitterionic imidazolium-based protic ionic liquids can be excellent matrix in which only target ions can migrate. The unique property of polymerized zwitterionic type ionic liquids is that they have both cation and anion in their intramolecular form so these ions cannot migrate with the potential gradient and thus may favor proton conduction only.

The goal of our work was to synthesise and investigate the proton-conducting polymeric membranes formed by imidazolium zwitterion (*3-(vinyl-imidazolium-3-ium-3-yl)propane-1-sulfonate (VImPrSO<sub>3</sub>)*), acting as a cation, and various acid anions (e.g. *bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (TFSI)*, *methanesulfonic (MsO)*, and other acids). Two different ways were realized to synthesize the polymeric ionic liquids: 1) the above zwitter-ion would be polymerized and then doped with the appropriate acid; 2) firstly the monomeric ionic liquids would be synthesized and then polymerized either by radical or by photo-polymerization. The polymers obtained by both methods were extremely viscous and were insoluble in many organic solvents. Thus the resulting polymers were not suitable for membranes preparation by casting method. Therefore the method of radical photo-polymerization with co-polymers was applied in a membrane mold directly (Table). Physico-chemical properties of origin monomeric ionic liquids, such as conductivity, electrochemical stability, viscosity, and their thermal parameters, as well as electrochemical and thermal parameters of the membranes synthesized have been measured and discussed. At the time the following membranes have been synthesized:

membrane	$\kappa \times 10^3, \text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$		
	20 °C	50 °C	100 °C
VinIm(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H/MsO–DMPEG (T <sub>dec</sub> =208 °C)	4.9 (0.034)	10.2 (0.17)	17.4 (1.64)
VinIm(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H/TFSI–DMPEG (T <sub>dec</sub> =151 °C)	0.11 (0.13)	0.51 (0.9)	7.80 (6.43)
VinImH/TFSI (302 °C)	0.10 (1.1)	2.1 (6.1)	8.4 (20.5)
VinIm(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H/ TFSI –DMPEG + dibutyl phtalate	0.012	0.078	0.35

The corresponding ILs conductivities are shown in brackets. The highest conductivity was observed for MsO-doped membrane which was even higher by a factor of ten than for pure IL.

The presence of dibutyl phthalate significantly reduces the membrane conductivity. The electrochemical behavior of the membranes is the same as of the corresponding ILs and membranes' stability increases in series: VinIm(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H/BisFImide-DMPEG + dibutyl phthalate (1 B) < VinIm(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>HMSO-DMPEG (3 B).  
*This work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant No 16-13-10371)*

### CALORIMETRIC INVESTIGATION OF MICELLE FORMATION IN SOLUTIONS OF POLYELECTROLYTES FOR TEXTILE INDUSTRIES

Usacheva T.R., Kabirov D.N., Petrova L.S., Odintsova O.I.

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia oxt@isuct.ru*

The isothermal titration calorimetry (ITC) is one of the most useful methods for carrying out scientific research and for testing the quality or reactivity of various materials used in industries. ITC makes it possible to study liquid-phase reactions and calculate the thermodynamic parameters of complexation on the basis of the thermal effects of the interaction of the process in solutions. One of the fields of application of ITC can be thermodynamic control of micelle formation in solutions of polyelectrolytes used as textile auxiliaries. In this field, the interaction of surfactants-carboxyls, as well as polyelectrolytes VPK-402 and Acremon B, used in the processing of textile fibers, was studied by the ITC method in this work.

Thermochemical measurements were performed on the TAM III calorimetric system (TA Instruments) at T = 298.15 K, equipped with a 20 ml titration cell. Two series of experiments were carried out. In the first series, a solution of carboxymethylcellulose was placed in the calorimetric cell, to which a solution of VPK-402 and then a solution of Acremon B were injected. In separate experiments, VPK-402 was added to a calorimetric cell containing water, and, similarly, the addition of Acremon B to water was made. The second series of experiments consisted in studying the interaction of the VPC with Acremon B. For this, in the main experiment, a solution of VPC with an initial concentration of 10 g/l was loaded into the calorimetric cell. The titrant was a solution of Acremon B with a concentration of 20 g/l. The correction experiment consisted in adding Acremon B to the water contained in the cell. The conditions of the basic and corrective (idle) experiments in each series were the same. The thermal effect of the interaction of polyelectrolytes was corrected for the corresponding thermal effect of the blank experiment. The recorded thermal effects were in the range from  $0.3 \cdot 10^{-3}$  J to  $3.0 \cdot 10^{-3}$  J.

It was found that the mixing of Carboxypav with VPK-402 is endothermic, and the further addition of Acremon B to the solution of Carboxypav + VPC-402 indicates exothermicity of the mixing process. However, the interaction of VPK-402 with Acremon B is accompanied by an endoeffect, and dilution of the solution of VPK-402 in water-exothermic effect. In the case of the addition of a solution of Acremon B to water, the initial additions of the titrant are accompanied by endo-effects, and then the sign of the heat effect changes to the opposite. As a result of mixing the VPK solution with Acremon B solution, turbidity of the solution was visually observed, which indicates the formation of the nonstoichiometric complex VPK-402-Acremon B, and it is also confirmed by the results of calorimetric titrations.

*The calorimetric measurements were carried out at the Institute of Thermodynamics and Kinetics of Chemical Processes of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT) using the equipment of the Center for Collective Use of ISUCT.*

### РЕГУЛИРУЕМАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

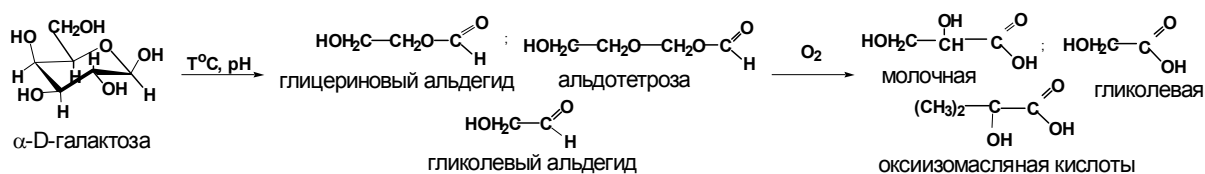
Лепилова О.В., Кокшаров С.А.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

[lov@isc-ras.ru](mailto:lov@isc-ras.ru)

В основе исследований развиваемое прорывное направление реализации биохимических методов модификации лигноцеллюлозных материалов с использованием продуктов направленной ферментативной деструкции полиуглеводов в качестве реагентов для протекания редокс-превращений в макромолекулах лигнина [1-4], способствующих повышению антиоксидантной активности полимера. Разработки базируются на выявленных закономерностях проявления редуцирующих свойств растворами альдоз [5,6]. В настоящих исследованиях данный подход получил развитие для решения научно-технологических задач, направленных на регулирующую трансформацию высокомолекулярных соединений в структуре растительных материалов с целью усиления регуляторных функций фитопротеиновых кормовых смесей для улучшения метаболизма в организмах сельскохозяйственных животных.

Экспериментально установлено, что генерацию ценных высокоэнергетических соединений в фитопрепаратах обеспечивает глубокая ферментативная конверсия полиуглеводов с последующим иницированием протекания реакции ретроальдольного распада альдоз и окисления до низших оксикарбоновых кислот по схеме:



Создание условий для образования оксикарбоновых кислот обеспечивает достижение ряда целевых эффектов. Прежде всего, генерируемые продукты способствуют переводу минеральных микроэлементов в хорошо растворимые органические соли с лучшей способностью усваиваться организмом животных. Вместе с тем образующиеся гликолевая, оксиизомасляная и молочная кислоты являются ценным энергетическим источником. В отличие от глюкозы, способной проходить через клеточные мембраны только в присутствии инсулина, перенос этих веществ не требует гормональной поддержки. Окисление этих веществ обеспечивает организм энергией, способствует наращиванию мышечных тканей, что особо важно при откармливании молодняка. Вместе с тем оксикарбоновые кислоты выполняют в организме важные регуляторные функции. В частности, молочная кислота важна для работы нервной системы и мозга. Накапливаясь естественным образом в мышцах при увеличенных нагрузках, она «включает» или «переключает» организм на интенсивное потребление углеводного питания. Важное практическое значение это имеет для эффективного углеводного питания в малоактивный период стойлового кормления крупного рогатого скота.

1. S.A. Koksharov, S.V. Aleeva, O.V. Lepilova. *AUTEX Research Journal*, 2015, **15**, 3, 215-225.
2. S.V. Aleeva, S.A. Koksharov. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, **82**, 13, 2279-2293.
3. O.V. Лепилова, С.В. Алеева, С.А. Кокшаров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2007, **7**, 71-74.
4. O.V. Лепилова, С.В. Алеева, С.А. Кокшаров. *Химия растительного сырья*, 2013, **1**, 47-52.
5. O.V. Lepilova, S.V. Aleeva, S.A. Koksharov. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2012, **48**, 1, 83-88.
6. O.V. Лепилова, С.В. Алеева, С.А. Кокшаров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2006, **7**, 69-73.

### МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ДЕНДРИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\text{Fe(III)}$ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

Королев В.В., Рамазанова А.Г., Балмасова О.В., Груздев М.С.  
 Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[ovb@isc-ras.ru](mailto:ovb@isc-ras.ru)

Магнитные материалы, в частности молекулярные магнетики, привлекают внимание исследователей не одно десятилетие, а создание спин-переходных систем с контролируемыми физическими свойствами за счет внешних воздействий (свет, температура, давление, магнитное поле) – одно из важнейших направлений современной химии. Наиболее изученными среди таких систем являются дендримерные макромолекулы с ионами металлов ( $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Mn(III)}$  и  $\text{Cr(III)}$ ). В результате проведенных исследований важное место среди молекулярных магнетиков заняли комплексы оснований Шиффа ( $d^5$  электронной конфигурации) как наиболее устойчивые спин-переменные системы [1]. Благодаря своей биологической активности комплексы железа(III) с основаниями Шиффа играют важную роль в медицине, в качестве моделей железосодержащих энзимов в координационной химии. Определенный интерес представляют работы направленные на определение типов лигандов, которые склонны к образованию металлокомплексов с магнитными свойствами. В представленной работе впервые было проведено экспериментальное исследование магнитотепловых свойств трех бисхелатных комплексов железа(III) на основе азометина 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-салицилиден-2-аминопиридина (комплексы: **1** -  $\text{C}_{76}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Fe}\cdot\text{NO}_3$ , **2** -  $\text{C}_{76}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Fe}\cdot\text{PF}_6$ , **3** -  $\text{C}_{76}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Fe}\cdot\text{BF}_4$ ). Калориметрическим методом в магнитных полях от 0 до 1.0 Тл и в диапазоне температур 278 ÷ 320К была определена удельная теплоемкость и магнитокалорический эффект (МКЭ). Впервые были получены температурные зависимости МКЭ дендримерных комплексов железа(III) с основаниями Шиффа. Для всех изученных образцов показано наличие экстремальной температурной зависимости МКЭ в интервале температур 300÷350К в результате магнитного фазового перехода. Проводя анализ результатов



поляризационной термомикроскопии и микрокалориметрии наблюдается корреляция магнитного фазового перехода наряду с термотропным мезоморфизмом. По данным термомикроскопии комплекс **2** с противоионом  $\text{PF}_6^-$  показывает фазовый переход кристалл – мезотроп при 339 К, затем при 370 К наблюдается переход в смектическую структуру с последующим переходом в изотроп при температуре 410 К. По результатам микрокалориметрии у комплекса **2** наблюдается возможный магнитный фазовый переход в интервале 330 ÷ 350 К с минимумом при 338 К. Аналогичные корреляции присущи комплексам с противоионами  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{BF}_4^-$ , однако вид зависимости МКЭ от температуры имеет более сложный характер и вероятно говорит о ступенчатом магнитном фазовом переходе в подрешетке комплексов. В заключение необходимо отметить, что метод микрокалориметрии позволяет определить наличие или отсутствие магнитного фазового перехода в молекулярных магнетиках.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (16-03-00578-а).*

1. K. Binnemans, Y. G. Galyametdinov, R. Van Deun, et. al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 4335-4344.

### ПОВЫШЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПРОИЗВОДНОГО 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА ПОСРЕДСТВОМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ПОЛИМЕРАМИ

Доманина Е.Н.<sup>1,2</sup>, Волкова Т.В.<sup>1</sup>, Прошин А.Н.<sup>3</sup>, Терехова И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>3</sup> Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия

[domanina-kate@yandex.ru](mailto:domanina-kate@yandex.ru)

Многие лекарственные соединения обладают низкой растворимостью в воде, что существенно снижает их эффективность и затрудняет использование. Существует множество методов повышения растворимости лекарственных веществ - диспергирование, аморфизация, получение солевых форм, твердых дисперсий и водорастворимых комплексов. Комплексы представляют собой межмолекулярные ассоциаты молекул фармакологически активного соединения и лиганда, которые связаны ковалентными связями или относительно слабыми нековалентными силами, такими как водородные связи, вандерваальсовы, электростатические и гидрофобные взаимодействия. Многие гидрофильные полимеры образуют водорастворимые комплексы с плохо растворимыми лекарствами. Наиболее известными и широко используемыми в фармацевтике полимерами являются поливинилпирролидон и полиэтиленгликоль, которые образуют водородные связи с широким спектром слаборастворимых препаратов. В последнее время все больше встречается работ о повышении растворимости лекарств с помощью полоксамеров - полимерных ПАВ, которые обладают способностью образовывать в растворе мицеллы. Мицеллы солюбилизируют лекарственные соединения в гидрофобное ядро, в то время как гидрофильная оболочка обеспечивает защиту от взаимодействия с протеинами, что способствует более длительному действию и стабильности препарата.

Данная работа посвящена решению проблемы повышения растворимости производного 1,2,4-тиадиазола - нового соединения, проявляющего активность в лечении нейродегенеративных заболеваний. С этой целью было исследовано влияние полимеров (поливинилпирролидон K29-32, полиэтиленгликоль 6000, полоксамер P407) на растворимость тиадиазола в буферных растворах (рН 1.2 и 7.4). На основе полученных экспериментальных данных были построены и проанализированы диаграммы растворимости. Выявлено, что наибольший солюбилизирующий эффект проявляет полоксамер P407 при концентрациях выше критической концентрации мицеллообразования. Было установлено влияние тиадиазола на состав и размеры мицелл полоксамера.

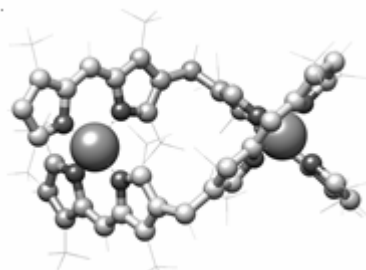
Обнаружено проявление синергетического действия полоксамера и ПВП. Взаимодействия тиадиазола с полимерами были исследованы с привлечением <sup>1</sup>Н ЯМР и УФ-спектроскопии. Установлено, что склонность полимеров к комплексообразованию с производным 1,2,4-тиадиазола определяется их строением и состоянием в растворе и не зависит от кислотности среды. Константы устойчивости комплексов изменяются в следующей последовательности полоксамер P407 > ПВП > ПЭГ.

**ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА И АЦЕТОНА В ВОЗДУХЕ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ДОПИРОВАННОЙ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТОМ) ЦИНКА(II)**

Ступикова С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, [www.isuct.ru](http://www.isuct.ru),

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, [www.isc-ras.ru](http://www.isc-ras.ru),  
[armstrong97@list.ru](mailto:armstrong97@list.ru)



[Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]

Селективное определение паров этанола является актуальной проблемой, которая к настоящему времени не нашла оптимального решения. Известно, что полупроводниковые сенсоры широко применяют для создания "алкометров", однако эти приборы не способны отличить пары этанола от паров ацетона. Таким образом, кетоз может быть ошибочно принят за алкогольное опьянение. В связи с этим, разработка высокочувствительных и селективных датчиков для детектирования паров этанола в выдыхаемом воздухе человека в настоящее время является актуальной задачей. Для этих целей наиболее удобны и эффективны в использовании флуоресцентные сенсоры, в качестве которых нами опробованы бис(дипиррометенаты) цинка(II) ([Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]).

Квантовый выход флуоресценции таких люминофоров, близкий к 100% в неполярных средах, существенно понижается в присутствии кислородсодержащих соединений, что обусловлено дополнительной координацией электронодонорных молекул на атомах цинка(II) геликата с образованием супрамолекулярных комплексов состава [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>X<sub>n</sub>].

Для изучения флуоресцентного отклика геликата [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] на присутствие паров этанола готовили твердотельные образцы из этилцеллюлозы (ЭЦ), которые выдерживали в растворе красителя в циклогексане (*c* ~ 2·10<sup>-4</sup> моль/л) с последующим удалением растворителя. Спектры флуоресценции полимерных композитов регистрировали с помощью флуоресцентного зонда, присоединенного к спектрофлуориметру СМ-2203.

Спектрофлуориметрические исследования показали, что в присутствии насыщенных паров этанола (X) наблюдается мгновенное тушение флуоресценции геликата [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] в составе композита (Рис. 1). Последующая замена паров этанола на воздушную атмосферу давала неполное (≤ 50%) восстановление интенсивности флуоресценции образца в сравнении с исходной флуоресценцией сенсора [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] в матрице из этилцеллюлозы. По результатам анализа зависимости относительной интенсивности флуоресценции сенсора от состава газовой смеси циклогексан-этанол определена величина предела обнаружения этанола, которая составила 0.079 ppb, что свидетельствует об эффективности использования [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] для обнаружения этанола в воздушных смесях.

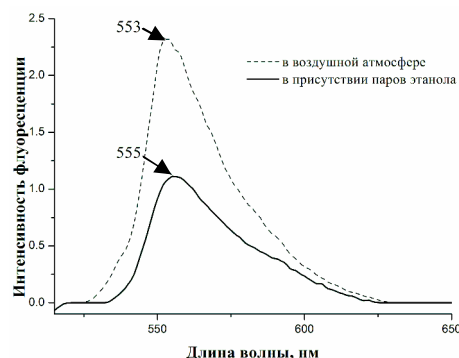


Рис. 1. Спектры флуоресценции [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], допированного в этилцеллюлозу, в воздухе и присутствии насыщенных паров этанола

Научные руководители: к.х.н., с.н.с. Гусева Г.Б., ст.-исслед. Ксенофонтов А.А. (ИХР РАН)

**ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ) ЦИНКА(II) ДЛЯ ФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА, КСИЛОЛОВ**

Ступикова С.А.<sup>1,2</sup>, Ксенофонтов А.А.<sup>1</sup>, Гусева Г.Б.<sup>1</sup>, Антина Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, [www.isuct.ru](http://www.isuct.ru),

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, [www.isc-ras.ru](http://www.isc-ras.ru)

Многие ароматические углеводороды относятся к активным, быстродействующим токсикантам с ярко выраженной мутагенностью и канцерогенностью. Вследствие этого в большинстве стран значения предельно допустимых концентраций паров таких соединений, как бензол, толуол, *m*-, *o*- и *p*-ксилолы, в рабочей зоне приняты на уровне ~1 млн<sup>-1</sup> (3.2 мг/м<sup>3</sup>), а в жилых помещениях до ~1 млрд<sup>-1</sup>. К сожалению, применяемые в настоящее время, сенсоры ароматических токсикантов зачастую обладают низкой селективностью и высоким уровнем ложных срабатываний. Поэтому разработка новых

высококочувствительных селективных анализаторов следовых количеств ароматических токсикантов является актуальной задачей аналитической химии и экологического мониторинга. С этой точки зрения, новый класс люминофоров на основе бис(дипиррометенатов) цинка(II) ( $[Zn_2L_2]$ ) представляет значительный интерес. Квантовый выход флуоресценции  $[Zn_2L_2]$  люминофоров, близкий к 100% в неполярных средах, существенно (до 60%) понижается в присутствии ароматических углеводородов в следствие образования с их молекулами устойчивых супрамолекулярных комплексов состава  $[Zn_2L_2A_n]$  за счет  $\pi$ -стекинга ароматических систем молекул растворителя и дипиррометеновых хромофоров. Для изучения флуоресцентного отклика серии алкилзамещенных  $[Zn_2L_2]$  на присутствие паров бензола, толуола и ксилолов готовили таблетированные твердотельные образцы из этилцеллюлозы, выдержанные в растворе люминофора в циклогексане ( $c \sim 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) и затем высушенные до постоянного веса при 25°C для удаления растворителя. Спектры флуоресценции полимерных композитов регистрировали с помощью спектрофлуориметра СМ 2203, оснащенного флуоресцентным зондом. В парах ароматических углеводородов (А) уже через ~5 с флуоресцентный отклик сенсора достигал от 20 до 65% от максимального показателя падения интенсивности флуоресценции, который достигался по истечении ~60 мин выдержки в парах аналита в следствие влияния внутридиффузионной кинетики. Падение интенсивности флуоресценции, сопровождалось небольшим (на 1-2 нм) синим сдвигом максимума полосы испускания. Последующая регенерация характеристик композита в воздушной атмосфере сопровождалась восстановлением до 90% интенсивности флуоресценции люминофора (Рис. 1). Селективность сенсора к типу паров ароматического тушителя А подтверждена значительными различиями специфических для флуоресценции индивидуальных  $[Zn_2L_2A_n]$  показателей отношения интенсивностей на двух длинах волн испускания. Преимущества разработанного сенсора: мгновенный оптический отклик в следствие эффективной внешней диффузии; доступность приборной базы и простота методики анализа; низкая себестоимость материала сенсора.

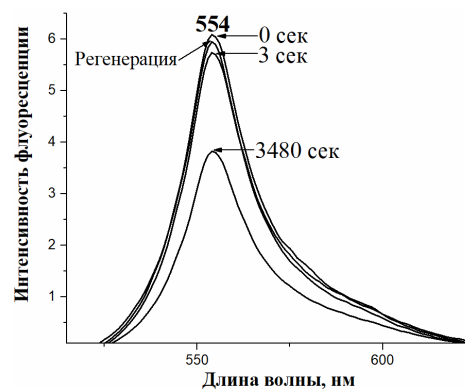


Рис. 1. Изменение во времени спектров флуоресценции  $[Zn_2L_2]$ , допированного в этилцеллюлозу, в насыщенных парах толуола

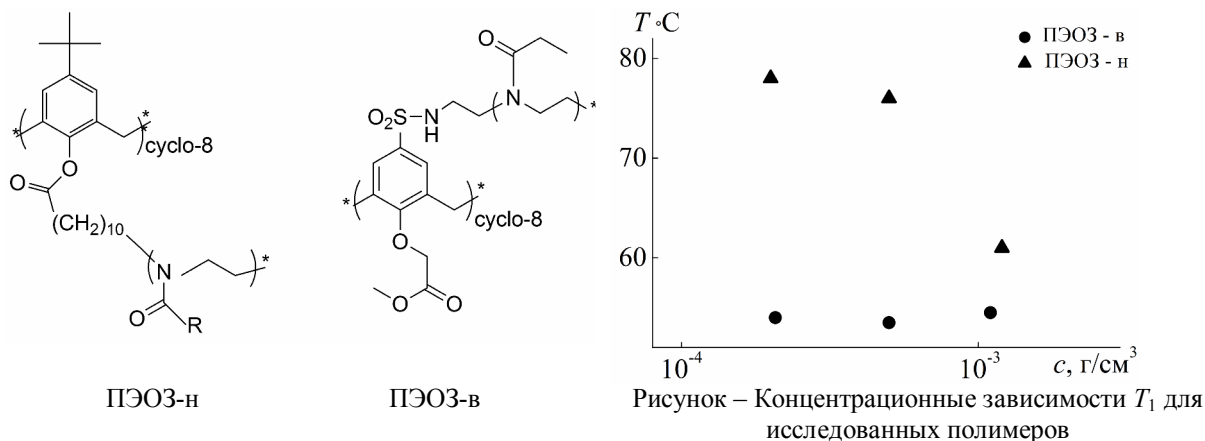
### ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИИ КАЛИКС[8]АРЕНОВОГО ЯДРА ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИ-2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ НА ИХ ПОВЕДЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Тоболина А.И.<sup>1</sup>, Кирилэ Т.Ю.<sup>2</sup>, Блохин А.Н.<sup>2</sup>, Разина А.Б.<sup>2</sup>, Теньковцев А.В.<sup>2</sup>, Филиппов А.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия  
[ai.tobolina@gmail.com](mailto:ai.tobolina@gmail.com)

Исследованы звездообразные поли-2-этил-2-оксазолины (ПЭОЗ), различающиеся присоединением лучей: по верхнему (ПЭОЗ-в) и по нижнему (ПЭОЗ-н) ободу каликс[8]аренового ядра:



Молекулярные массы  $M_w = 10300$  Да для ПЭОЗ-в и  $M_w = 10300$  Да для ПЭОЗ-в определены методом статического рассеяния света в нитрометане и в хлороформе. Поведение водных растворов образцов при нагревании исследовано методами статического и динамического рассеяния света и турбидиметрии. Получены значения и температурные зависимости интенсивности светорассеяния, оптического пропускания, гидродинамических размеров и доли присутствующих в растворах частиц. Определены значения температуры  $T_1$  начала фазового расслоения в зависимости от концентрации. Как видно на Рисунке, способ присоединения ПЭОЗ лучей влияет на характеристики фазового перехода. Для ПЭОЗ-н значения  $T_1$  на 5 – 25 °С выше соответствующей температуры для ПЭОЗ-в, причем это различие увеличивается с разбавлением.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00153»

## ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ПРИВВКИ ПОЛИМЕРНОЙ ЩЕТКИ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР

Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Мелешко Т.К., Гасилова Е.Р., Кутин А.А., Якиманский А.В.  
Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: [svalu67@mail.ru](mailto:svalu67@mail.ru)

Известно, что нуль-валентный селен ( $Se^0$ ) обладает комплексом уникальных биомедицинских свойств, одним из которых является высокая противоопухолевая активность [1, 2]. В связи с этим целесообразна модификация наночастицами  $Se^0$  полимерных материалов (ПМ), используемых для получения лекарственных препаратов или БАД, а также для адресной доставки лекарственных веществ и пролонгации их воздействия на организм. К таким ПМ относятся, в частности, полимерные «щетки», которые представляют интерес в нанобиотехнологических разработках для создания на их основе наноконтейнеров в целях солюбилизации гидрофобных препаратов или агентов (селен представляет собой гидрофобный неорганический полимер). В качестве ПМ в данной работе были взяты макромолекулярные полиимидные «щетки» с узко дисперсными боковыми цепями полиметакриловой кислоты с варьируемой плотностью прививки  $f_m$ .

Целью работы являлось определение морфологических и спектральных характеристик селенсодержащих наноструктур (СНС) на основе макромолекулярных «щеток» широким спектром методов при фиксированном массовом соотношении  $Se^0$ :«щетка»  $v = 0.1$  и варьировании  $f_m$ . Показано влияние параметра  $f_m$  на размерные и спектральные характеристики СНС, а также на их морфологические особенности и параметры шероховатости ( $R_a$  и  $R_q$ ) (рис. 1). Установлено, что в водном растворе образуются плотные сферические СНС, для которых характерна тенденция уменьшения размеров и параметров шероховатости с увеличением плотности прививки  $f_m$ . Полученные результаты составляют физико-химическую основу для модификации полимерных «щеток» биогенными элементами в нуль-валентной форме.

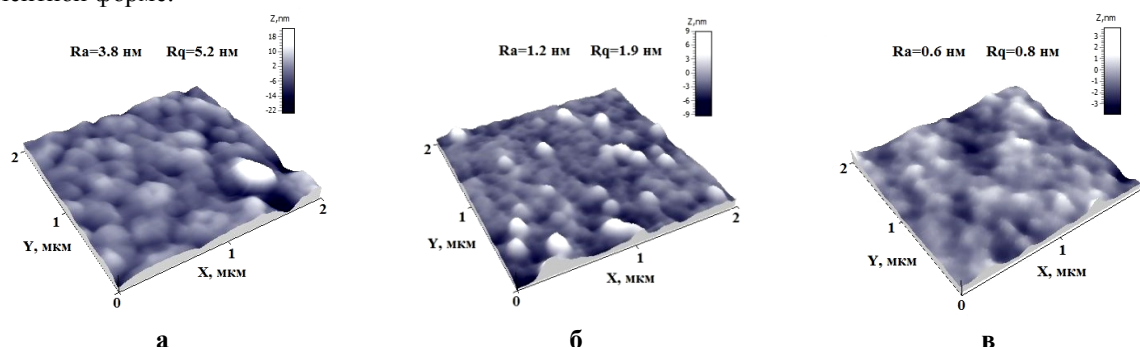


Рис.1. АСМ изображения поверхности пленок, полученных из водных растворов селенсодержащих наноструктур  $Se^0$ /«щетка» с варьируемой плотностью прививки  $f_m$ : 49% (а), 78% (б) и 100% (в).

1. С.В. Валуева, Л.Н. Боровикова, В.В. Коренева и др. *Журнал физической химии*, 2007, № 1(81), 1329-1333.
2. С.В. Валуева, С.Г. Азизбекян, М.П. Кучинский и др. *Журнал «Нанотехника»*, 2012, № 4(32), 53-58.

**ПОВЕДЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЗВЕЗДОБРАЗНОГО И ЛИНЕЙНОГО ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ 2-ЭТИЛ- И 2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ**

Смирнова А.В.<sup>1</sup>, Кирилэ Т.Ю.<sup>2</sup>, Курлыкин М.П.<sup>2</sup>, Теньковцев А.В.<sup>2</sup>, Филиппов А.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

[av.smirnova536@gmail.com](mailto:av.smirnova536@gmail.com)

С целью выявления влияния архитектуры макромолекул исследованы звездообразный поли-2-алкил-2-оксазолин с каликс[8]ареновым ядром (КА-(ЭОЗ-град-ИПОЗ)<sub>8</sub>), лучами которого служили цепи градиентного сополимера 2-этил- и 2-изопропил-2-оксазолина, и его линейный аналог – градиентный сополимер П(ЭОЗ-град-ИПОЗ).

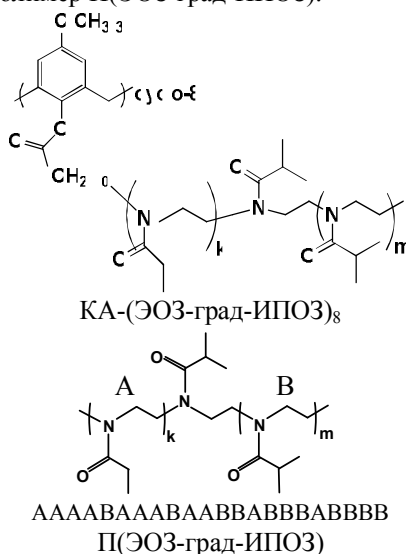


Рисунок – Концентрационные зависимости  $T_1$  и  $T_2$  для исследованных полимеров.

Молекулярные массы составляли 21000 Да для КА-(ЭОЗ-град-ИПОЗ)<sub>8</sub> и 3800 Да для П(ЭОЗ-град-ИПОЗ). Термочувствительное поведение исследовано методами рассеяния света и турбидиметрии. В широком концентрационном интервале получены температурные зависимости интенсивности светорассеяния, оптического пропускания, размеров и доли присутствующих в растворах частиц. Определены концентрационные зависимости температур начала  $T_1$  и окончания  $T_2$  фазового расслоения. Как видно на Рисунке эти температуры для звездообразного и линейного полимеров близки, однако их зависимость от концентрации для П(ЭОЗ-град-ИПОЗ) гораздо сильнее, чем для звездообразного КА-(ЭОЗ-град-ИПОЗ)<sub>8</sub>. Вероятно, это связано с различием в значениях нижней критической температуры растворения и соответствующей ей концентрации для сравниваемых полимеров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00153

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ GO (ОКСИДА ГРАФЕНА), ВНЕДРЁННОГО НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРУ ПРЕКУРСОРА КЕРАМИКИ  $ZrO_2-Y_2O_3$**

Глухарев А.Г., Темникова М.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Твёрдые электролиты (ТЭ) на основе кубического стабилизированного диоксида циркония находят широкое применение в качестве кислородных проводников в составе твердотельных топливных элементов и кислородных датчиков. Одним из способов улучшения их свойств является переход к порошк-прекурсора, составленным из наноразмерных частиц. Однако, при формовке и спекании в результате агломерации возможен обратный переход к микроразмерной керамике. Одним из решений данной проблемы является переход к композитным материалам с добавками агентов, препятствующих агломерации. В частности, в последние несколько лет большой интерес вызывают системы с графеном – двумерной аллотропной модификацией углерода или его производными – оксидом графена (GO),

восстановленным оксидом графена (rGO) и другими, благодаря их выдающимся механическим (модуль Юнга  $\approx 1$  ТПа), термическим (теплопроводность 5000 Вт/м·К) характеристикам, высокой удельной площади поверхности (559 м<sup>2</sup>/г). Одним из самых простых и доступных методов получения наноразмерных керамик является золь-гель синтез. Преимуществом данного метода является возможность широко варьировать состав и свойства конечного материала, а также выбирать наиболее удобный способ осаждения геля и его сушки. Тем не менее, остаётся не до конца понятным на какой стадии при синтезе композитных материалов целесообразно вводить графеновую добавку. Таким образом, целью данной работы явилось изучение влияния GO, введённого на разных этапах золь-гель процесса на фазовый состав и микроструктуру прекурсора керамики ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и влияния метода сушки на состояние углерода в таких системах. Исследуемая система: 91ZrO<sub>2</sub> - 9Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (мол. %) + x мас. % GO (x=0, 0,25; 0,5). Золь-гель синтез проводился в варианте обратного соосаждения раствором 1М аммиака растворов ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Добавка GO вводилась на стадии осаждения геля, а также на после сушки с помощью помолы в планетарной мельнице (Pulverisette 6, Fritsch, 425 об/мин, 6 час). Полученный гель сушили двумя способами: лиофильно (Labconco 1L chamber US) и в жидком азоте. Фазовый состав и состояние углерода исследовалось методом Рамановской спектроскопии (Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800). Микроструктура порошков определялась методом СЭМ (Zeiss Merlin). Распределение по размерам частиц определялось методом лазерной седиментографии (Horiba LA-950). Удельная площадь поверхности порошков определялась по методу БЭТ (ASAP 2020MP (Micromeritics)). Исследования проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ ресурсных центров «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Нанотехнологии».

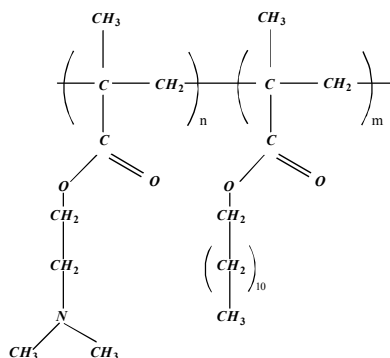
**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМО-И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
2-(N,N-(ДИМЕТИЛАМИНО)ЭТИЛ)-N-МЕТАКРИЛАТА И ЛАУРИЛМЕТАКРИЛАТА И  
ГОМОПОЛИМЕРА 2-(N,N-(ДИМЕТИЛАМИНО)ЭТИЛ)-N-МЕТАКРИЛАТА  
В РАСТВОРАХ**

Симонова М.А.<sup>1</sup>, Тюрина В.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербург, Россия  
Valeriya01996@mail.ru

Методами статического и динамического рассеяния света и турбидиметрии исследованы образцы статистического сополимера со-(ДМАЭМ-ЛМА) лаурилметакрилата (ЛМА) и 2-(N,N-диметиламино)этилметакрилата (ДМАЭМ) и гомополимера ДМАЭМ, имеющие близкие значения молекулярных масс.



Структура статистического сополимера ДМАЭМ-ЛМА

Эксперименты проводились в буферных растворах. Получены температурные зависимости интенсивности светорассеяния, оптического пропускания, гидродинамических размеров и доли присутствующих в растворах частиц. Определены значения температуры фазового расслоения в зависимости от концентрации, pH и структуры полимера. Показано, что статистический сополимер со-(ДМАЭМ-ЛМА) и гомополимер проявляют термо- и pH чувствительность в щелочных средах. Установлено, что при введении в полимерную цепь гидрофобного блока температуры фазового расслоения (при фиксированной концентрации и pH среды) уменьшаются.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00576 мол\_а

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КРАУНСОДЕРЖАЩЕГО БИССТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ С РАЗЛИЧНЫМИ КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ НА ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ

Устимова М.А.<sup>1,2</sup>, Лебедева А.Ю.<sup>1</sup>, Федоров Ю.В.<sup>1</sup>, Федорова О.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

[ustimova.maria@yandex.ru](mailto:ustimova.maria@yandex.ru)

В настоящее время небольшие молекулы органических красителей всё чаще используются в биоимиджинге, биологических измерениях и медицинской диагностике [1]. Тем не менее, значительным недостатком таких красителей является небольшой Стоксов сдвиг, поскольку в таком случае может происходить сильное самозатухание флуоресценции. Поэтому хемосенсоры, в которых возможен перенос энергии, считаются перспективными для применения в биомедицине и исследованиях окружающей среды. Сочетание такой структуры с различными краун-эфирными фрагментами даёт возможность получения дитопного лиганда для детекции катионов металлов различной природы. Нами был синтезирован бисстириловый краситель **1**, содержащий в своей структуре два краун-эфирных фрагмента с различным сочетанием гетероатомов, в котором возможен фотоиндуцированный перенос энергии (Схема 1). Для азадитиакраун-эфира характерно связывание с катионами тяжелых металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) и водородом ( $\text{H}^+$ ), а для кислородсодержащего краун-эфира – с катионами щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) [2].

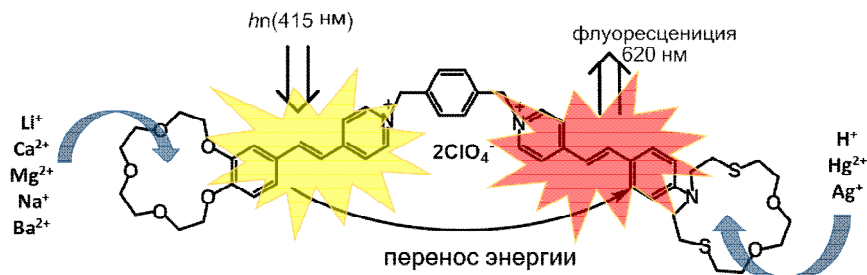


Схема 1

В данной работе с помощью методов спектроскопии и флуориметрии исследовалось комплексообразование красителя **1** с различными катионами металлов, а также влияние данного процесса на протекание фотоиндуцированного переноса энергии в красителе (Схема 1). Были рассчитаны константы устойчивости и квантовые выходы флуоресценции комплексов. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что полученный бисстириловый краситель может использоваться для ратиометрического флуоресцентного детектирования ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ . Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта РНФ № 16-13-10226.

1. L.D Lavis., R.T. Raines. *ACS Chem. Biol.*, 2008, **3**, 142-155.
2. D.V. Berdnikova et al. *Dyes and Pigments*. 2018, **151**, 227-232.

## СИНТЕЗ MOF НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНАТА КОБАЛЬТА (II) И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Моисеева К.Е.<sup>1</sup>, Тюрин Д.В.<sup>1</sup>, Головашова Е.С.<sup>1</sup>, Агеева Т.А.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

[13.06.mois.ksen@bk.ru](mailto:13.06.mois.ksen@bk.ru)

В течение последних лет активно изучаются металлоорганические каркасные соединения – наноматериалы с уникальными свойствами. Данные материалы можно получить с использованием подходящих строительных блоков, например, карбоксизамещенных порфиринов, взаимодействием последних с солями различных металлов. Они обладают высокой термической и химической стабильностью и перспективны в качестве гетерогенных катализаторов самых различных реакций. Металлоорганические каркасные полимеры на основе металлопорфиринов составляют класс координационных самоорганизующихся сетей, состоящих из металлосодержащих вторичных строительных конструкций и специально разработанных лигандов металлопорфиринов [1].

В данной работе впервые был осуществлен синтез по получению MOF методом конденсации металлизированного комплекса п-тетра-4-карбоксифенил порфирина кобальта(II) с нонагидратом нитратом алюминия (III). Были изучены спектральные характеристики п-тетра-4-карбоксифенил порфирина кобальта(II) с помощью масс-спектрометрии Maldi-MS (847 m/z), а электронные спектры поглощения получены с помощью прибора Shimadzu UV-1800 в видимой областях спектра ( $\lambda_{\text{abs}} = 426, 540 \text{ nm}$ ). Также проведен ИК анализ образца на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP. Была проведена работа по исследованию свойств MOF: проведен ИК анализ образца (таблетка с KBr) на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP, получены данные термического анализа посредством дифференциальной сканирующей калориметрии на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 CD.

Целью дальнейшего исследования является изучение металлоорганических координационных структур в качестве фотокатализаторов и катализаторов ОВР, так как они обладают высокой пористостью и большой площадью поверхности. Это дает возможность применять металлокаркасные координационные полимеры в таких областях как катализ, хранение газов и др. Кроме того, мягкие синтетические условия, обычно используемые для синтеза МОКС, позволяют напрямую вводить различные функциональные группы в такие структуры.

1. G. Wen-Yang, M. Chrzanowski. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5841-5866

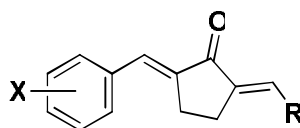
## STUDY ON UNSYMMETRICAL CROSS-CONJUGATED 2,5-DIARYLIDENECYCLOPENTANONES

Nuriev V.N.<sup>1</sup>, Artsiusheuski N.A.<sup>1</sup>, Finenko A.A.<sup>1</sup>, Kuzovchikov S.M.<sup>1</sup>,  
Moiseeva A.A.<sup>1</sup>, Bogachev V.N.<sup>1</sup>, Vatsadze S.Z.<sup>1</sup>, Gromov S.P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia,

<sup>2</sup>Photochemistry Center RAS, FSRC «Crystallography and photonics» RAS, Moscow, Russia  
[avnv@org.chem.msu.ru](mailto:avnv@org.chem.msu.ru)

Cross-conjugated symmetrical dienones of cyclic ketones are easy of access substances, widely used as precursors for synthesis of carbo- and heterocycles. These compounds can be readily involved into photochemical reactions; therefore, they are well known as a photosensibilizers and as featured ligands of light-sensitive coordination polymers build [1]. At the same time, modifying the electron nature of side aryl-substituents and insertion of various receptors allow to perform fine tuning of structure-spectrum mutual response.



X = EWG EDG H

R = Fh Ar Fy

Here we report the first representatives of the wide library compiled from unsymmetrical dienones of the rather perspective cyclopentanone family. All substances were obtained in the best synthetic route and comprehensively described by spectral and analytical data. The most of all promising results were demonstrated via photocontrolled isomerization and solid state photochromic behavior.

*This work was supported by the Russian Science Foundation (grant № 14-13-00076).*

1. S.Z. Vatsadze, A.G. Golikov, A.P. Kriven'ko, N.V. Zyk. *Russ. Chem. Rev.*, 2008, **77**, 661-681

## LIQUID CRYSTAL BASED SENSORS: STABILITY OF SENSING FILMS AND INFLUENCE OF SIMPLE AMINO ACIDS ON THE LIMIT OF DETECTION OF SURFACTANTS

Popov N.N.<sup>1,2</sup>, Smirnova A.I.<sup>1</sup>, Usol'tseva N.V.<sup>1</sup>, Popov P.N.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University, Ivanovo, Russia

<sup>2</sup>Department of Biology & Chemistry, Ivanovo State University, Ivanovo, Russia

<sup>3</sup>RavenWindow Inc., Denver, CO 80207 USA

[nikpopov7@gmail.com](mailto:nikpopov7@gmail.com)

Over the past few decades, research into the use of thermotropic liquid crystal (LC) films as sensors [1,2] has attracted significant interest worldwide. Here, we investigate the sensitivity and stability characteristics of



thermotropic LC films (that respond by transitioning from hybrid to homeotropic alignment) used in sensing applications [3].

We particularly focus on gaining a better understanding of the following effects that may occur during LC sensing using aqueous solutions with unknown composition [4]:

- Influence of co-solutes, such as glycine (Gly) (see Figure 1), alanine
- Effect of pH of aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate (SDS) on LC films
- Importance of hydrophilic-lipophilic balance of SDS or Triton X-100 in LC sensing

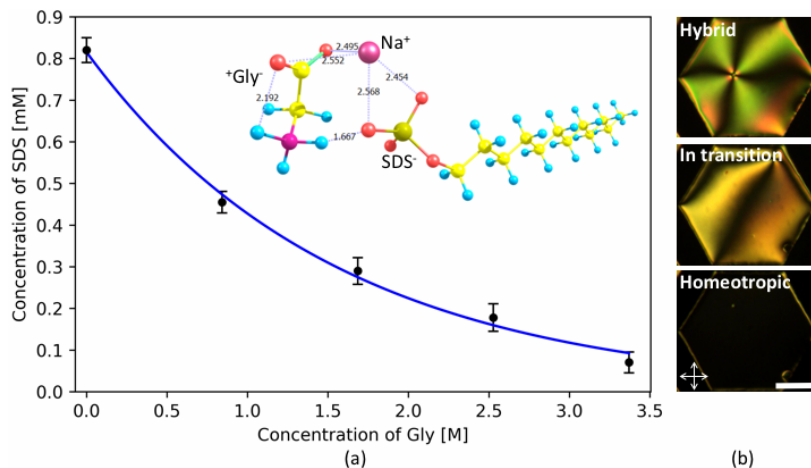


Figure 1: Increasing the sensitivity of thermotropic liquid crystal sensor towards surface-active molecules by adding amino acids to aqueous solutions:

a) The exponential fitted curve to the experimental data on the graph characterizes the response of the 5CB nematic film to SDS surfactant molecules in presence of a sensitivity adjusting co-solute (here, glycine). The optimized structure of an  $\text{SDS}^- \text{Gly}^+$  complex obtained from quantum chemical simulation is shown in the inset above the curve.

b) Visualisation (from top to bottom) of hybrid to homeotropic transition of thermotropic LC films. Arrows represent the crossed linear polarizers. The scale bar represents  $25 \mu\text{m}$ .

1. R.J. Carlton, J.T. Hunter, D.S. Miller, R. Abbasi, P.C. Mushenheim, L.N. Tan, N.L. Abbott. *Liq. Cryst. Rev.*, 2013, **1**, 29.
2. N.P. Popov, E.K. Mann, and A.Jakli. *J. Mater. Chem. B*, 2017, **5**, 5061.
3. N.N. Popov, A.I. Smirnova, N.V. Usol'tseva, P.N. Popov. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17**, 34.
4. N.N. Popov, L.W. Honaker, M.N. Popova, N.V. Usol'tseva, E.K. Mann, A.Jakli, P.N. Popov. *MDPI Materials*, 2018, **11**, 20, 29 p.

## ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМО-И PH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА 2-(N,N-(ДИМЕТИЛАМИНО)ЭТИЛ)-N-МЕТАКРИЛАТА И ЛАУРИЛМЕТАКРИЛАТА В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

Хайруллин А.Р.<sup>1</sup>, Симонова М.А.<sup>1</sup>, Тюрина В.О.<sup>2</sup>, Никулин В.Я.<sup>2</sup>, Садиков А.Ю.<sup>3,4</sup>, Каморин Д.М.<sup>3</sup>,  
Каморина С.И.<sup>3,4</sup>, Филиппов А.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия

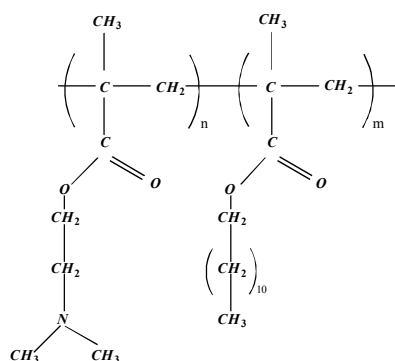
<sup>3</sup> Нижегородский государственный университета им. Р. Е. Алексеева, Дзержинск, Россия

<sup>4</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет

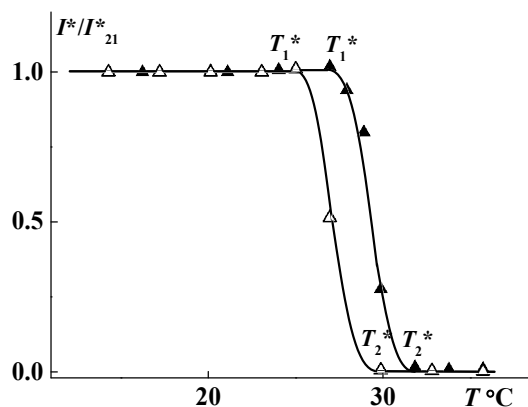
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

mariasimonova1983@mail.ru

Исследованы статистические сополимеры со-(ДМАЭМ-ЛМА) лаурилметакрилата (ЛМА) и 2-(N,N-диметиламино)этилметакрилата (ДМАЭМ) с различным содержанием гидрофобного блока



Структура ДМАЭМ-ЛМА



Зависимости оптического пропускания от  $T$  для раствора со-(ДМАЭМ-ЛМА) при  $c = 0.312$  г/дл (открытые символы) и  $0.103$  г/дл (закрытые символы).

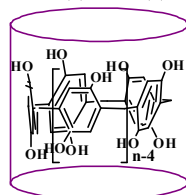
Поведение буферных растворов образцов ДМАЭМ-ЛМА исследовано методами светорассеяния света и турбидиметрии. Получены температурные зависимости интенсивности светорассеяния, оптического пропускания, гидродинамических размеров и доли присутствующих в растворах частиц. Определены температуры фазового расслоения в зависимости от концентрации, pH и состава. Показано, что со-(ДМАЭМ-ЛМА) проявляет термочувствительность только щелочных средах. С уменьшением концентрации температуры фазового расслоения увеличиваются, также как и ширина фазового перехода, что обусловлено изменением при повышении температуры средней степени протонизации аминных групп. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00576 мол\_а

## ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛОВ И ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ: ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И САМОСБОРКА

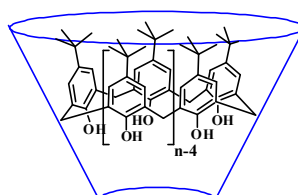
Якимова Л.С., Нугманова А.Р., Гуральник Е.Г., Стойков И.И.  
Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation  
mila.yakimova@mail.ru

Способность функциональных групп в структуре мета- и парациклофанов и на поверхности органо-неорганических гибридных материалов на основе диоксида кремния посредством межмолекулярных взаимодействий (водородные связи, электростатические взаимодействия между различно заряженными группами) оказывать существенное влияние на их рецепторные свойства, склонность к самосборке, открывает широкие перспективы использования данных соединений в области супрамолекулярной и биоорганической химии в качестве: биомиметических рецепторов для распознавания биологически значимых субстратов, таких как аминокислоты и углеводы, строительных блоков для нековалентного синтеза наноразмерных структур или димерных капсул, образованных в результате процесса супрамолекулярной самосборки, мультивалентных лигандов, способных оказывать различные воздействия на биологические процессы.

Анализ литературных данных показал способность молекулярных структур на основе тиакаликсареновой и пиллар[5]ареновой платформ к самосборке. Однако, в литературе практически отсутствуют работы по изучению этого процесса в смешанных системах (пилларарены, тиакаликсарены, гибридные органо-неорганические частицы) и соответственно не выявлены закономерности нековалентной самосборки макроциклов, функционализированных различными сайтами связывания, и гибридных частиц на основе поверхностно модифицированного диоксида кремния.



Pillar[n]arene



Calix[n]arene

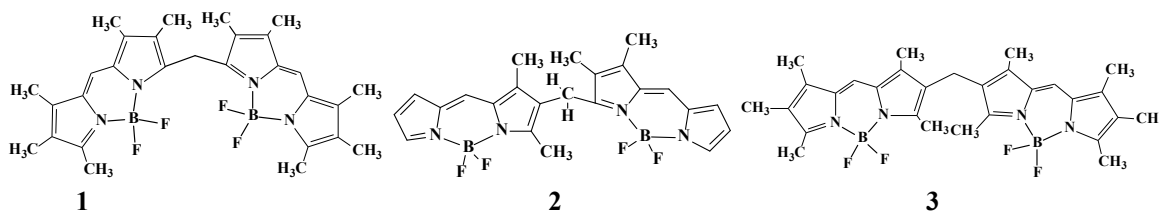
В настоящей работе синтезированы компоненты самособирающихся гибридных систем на основе полифункциональных (тия)каликсаренов, пиллар[5]аренов и химически модифицированного диоксида кремния путем ковалентной или нековалентной самосборки, исследована их супрамолекулярная самосборка, а также изучены их свойств по отношению к биологически значимым субстратам, в том числе к биополимерам (белкам и ДНК).

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ BIS(BODIPY)S

Калягин А.А., Ксенофонтов А.А., Березин М.Б., Антипа Л.А.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
 gasel.93@mail.ru

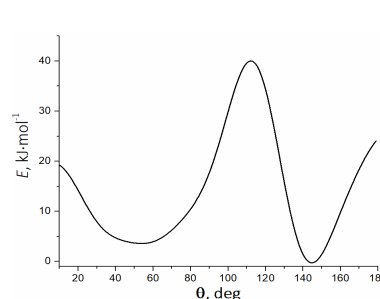
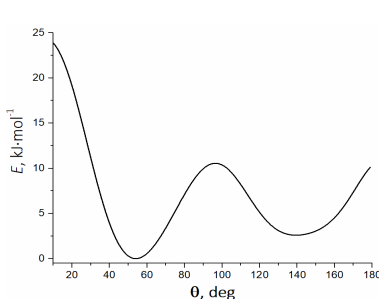
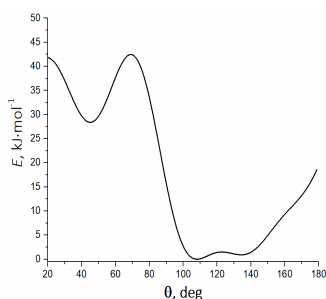
Среди люминофоров на основе бор(III)дипиррометенатов(BODIPY) особый интерес вызывают олигопроизводные с двумя и более BODIPY-доменами в одной молекуле люминофора. В связи с этим нами впервые получены три bis(BODIPY), в молекулах которых хромофорные домены соединены метиленовым спейсером по внутренним 2,2-, 2,3- и 3,3-позициям индаценовых остовов (соединения **1-3**). Анализ спектрально-люминесцентных свойств BODIPY **1-3** в растворах органических растворителей показал, что изменение позиций присоединения центрального спейсера позволяет сместить интенсивную ( $I_{\text{ge}} \geq 5.20$ ) полосу Д ЭСП люминофора на 16 нм.



бис(1,2,3,7,8-пентаметил-2,2'-дипирролилметен-9-ил)метан дифторборат (биладиен-*a,c*)

(1,2,3,7,9-пентаметил-дипирролилметен-8-ил)-(1,2,3,7,8-пентаметил-дипирролилметен-9-ил)метан дифторборат

бис(1,2,3,7,9-пентаметил-3,3'-дипирролилметен-8-ил)метан дифторборат



Оценены концентрационные диапазоны, выше которых люминофоры в изученных органических растворителях переходят в ассоциированное состояние с нарушением линейности концентрационной зависимости оптической плотности.

По результатам квантово-химических расчетов проведена геометрическая оптимизация молекул и показано существование двух конформеров, энергетический барьер между которыми минимален в случае соединения **1**. Установлено, что все три соединения являются люминофорами с квантовыми выходами флуоресценции, достигающими 100 % в неполярных и слабо полярных растворителях. На примере соединений **1-3** впервые отмечен эффект существенного понижения квантового выхода флуоресценции бор(III)дипиррометенатов в полярных средах в сравнении с неполярными, что может быть обусловлено как влиянием вязкости, так и особенностей сольватационных взаимодействий на смещение равновесия между двумя конформационными формами, различающимися флуоресцентными характеристиками.

В докладе обсуждаются результаты квантово-химических расчетов, подтверждающих выдвинутую гипотезу чувствительности флуоресценции bis(BODIPY) к свойствам растворителя, имеющей существенное практическое значение для разработки новых флуоресцентных сенсоров.

## USING SYNCHRONOUS UV-VIS/ FLUORESCENCE TITRATION FOR INVESTIGATION “TURN OFF” FUNCTION OF TETRAPYRROLIC PHOTOSENSITIZERS WHEN INTERACTION WITH POLYSACCHARIDE

Kulikova O.M.<sup>1</sup>, Sheinin V.B.<sup>1</sup>, Lyubimtsev A.V.<sup>2</sup>, Koifman O.I.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

<sup>2</sup> *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

[omk@isc-ras.ru](mailto:omk@isc-ras.ru)

The problem of development new effective photosensitizers (PSs) possessing antitumor and antimicrobial activity is still relevant objective of modern science. A promising class of such photosensitizers is water-soluble zinc (II) phthalocyanines, with their high photostability, intense optical absorption in the "therapeutic window" spectral region (650-900 nm), high quantum yield of singlet oxygen generation and low dark toxicity.

The key task of PDT is the PSs safe delivery to the target site, since its photoactivity can lead to damage of the healthy tissues and the blood cells. The problem of target delivery and directional action led to the creation of a third generation photosensitizers in which second generation PSs are associated with nano-sized drug carriers that are known to selective delivery of PS to the target tissue. Ideally, it is necessary to develop a system with controlled phototoxicity of the photosensitizer. To solve this problem, various transport systems, for the PSs target delivery, possessed quenching effect, have been studied. The principle of "off/ on" system is based on the photosensitizer's activity quenching when it is in the circulation until delivery to the target site, as a result of the nanocomplex formation with a transport molecule ("off" state). When the target tissue is reached, carrier system is destroyed under the specific agent activity, and the "on" state with dequenching effect is activated.

Here we present the investigation results of "turn off" function of cationic PSs: octa(N-methyl-3-pyridyloxy)phthalocyanine, Zn-octa(N-methyl-3-pyridyloxy)phthalocyanine and Zn-[N-(hydroxyethyl)-N,N-dimethylaminomethyl] phthalocyanine chlorides (Cholosens). In all cases, when interaction of cationic phthalocyanines with biocompatible anionic polysaccharide sodium alginate, their fluorescence has been completely quenched. Electroneutral supramolecular PEC has been obtained in the form of nanogel via interaction between cationic photosensitizer Cholosens and sodium alginate [1]. The Cholosens cations fluorescence in obtained nanogel is completely quenched. Result of this work demonstrates promising application of such PEC as a prototype third-generation photosensitizer with controlled phototoxicity. Using alginate, it is possible to "turn off" Cholosens phototoxicity when drug introducing and targeted delivering, as well as at the stage of rehabilitation after PDT.

*The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-03-01104*

I. V. B. Sheinin, O. M. Kulikova, I. M. Lipatova, A. A. Yusova, O. I. Koifman. *Dyes and Pigments*, 2018, **155**, 42-50.

## INCAPSULATION OF ANTIRHEUMATIC DRUG LEFLUNOMIDE INTO $\gamma$ -CYCLODEXTRIN BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORK

Kritskiy I.L., Surov A.O., Volkova T.V., Terekhova I.V.

*Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia*

[ilk@isc-ras.ru](mailto:ilk@isc-ras.ru)

Cyclodextrins (CD) have found wide application in pharmaceuticals as delivery systems and solubilizing agents due to their ability to form clathrates. The advantage of CDs is determined by their structure □ a macrocycle has a hydrophilic external surface and hydrophobic internal cavity, in which various organic molecules can be located. Native CDs are less efficient molecular containers as compared to their polymeric analogues. In this regard, a promising direction is the design of metal-organic frameworks based on CDs and their application as matrices for the inclusion of the biologically active compounds.

The present work is devoted to synthesis of the metal-organic frameworks on the basis of  $\gamma$ -CD (CD-MOF) and to investigation of their properties. Herein,  $\gamma$ -CD-MOF □ a microporous framework composed of rigid ligands ( $\gamma$ -CD) coordinated through potassium ions □ was prepared by the crystallization from an aqueous solution. In comparison with native  $\gamma$ -CD,  $\gamma$ -CD-MOF has a more developed adsorption surface because the binding sites are represented not only by macrocyclic cavities, but also by framework sites limited by several cyclodextrin rings. CD-MOF was characterized using powder X-ray analysis, IR-spectroscopy and thermomicroscopy.

The ability of  $\gamma$ -CD-MOF to adsorb an antirheumatic drug leflunomide from solution was investigated. The effect of  $\gamma$ -CD-MOF on the thermal stability of leflunomide was revealed. It has been shown that  $\gamma$ -CD-MOF can serve as a catalyst for the conversion of leflunomide into its pharmacologically active metabolite

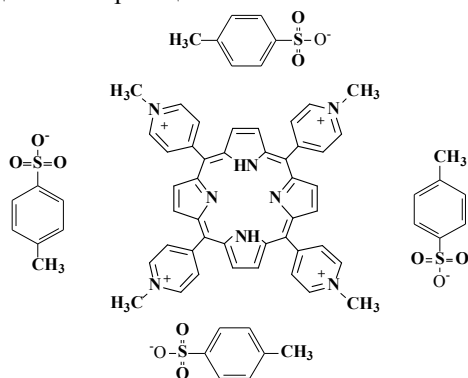
teriflunomide. The release kinetics of the drug compound from  $\gamma$ -CD-MOF into buffer solutions with a physiological pH values was studied. A comparative analysis of the pharmacokinetic data obtained for leflunomide incorporated into  $\gamma$ -CD-MOF and native  $\gamma$ -CD is presented.

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАПИРИДИЛПОРФИНА В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Березина Н.М., Максимова А.А., Семейкин А.С., Базанов М.И.

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[sky\\_berezina@rambler.ru](mailto:sky_berezina@rambler.ru)

Среди макрогетероциклических комплексов переходных металлов класс  $N_4$ -макроциклических комплексов представляет особый интерес из-за его высокой стабильности и возможностей изменения структур в широких пределах путем целенаправленного синтеза. Одним из важнейших свойств порфиринов и их аналогов являются окислительно-восстановительные. Это обусловлено, прежде всего, их биологическими функциями и участием в катализе различных редокс-реакций [1]. Выполненные ранее электрохимические исследования проводились исключительно в среде органических растворителей [2]. Методом циклической вольтамперометрии впервые изучены 5,10,15,20-тетракис(1'-метил-пиридил-4- и -3-ил)порфин тетраиодиды, 5,10,15,20 – тетракис(1'-метил-пирид-4- и -3-ил)порфин тетратозилаты и их комплексы кобальта в водно-щелочном растворе. Оценено влияние положения гетероатома в пиридильных фрагментах, природы противоиона в молекуле порфирина на характер циклических  $I, E$  – кривых, значения редокс-потенциалов и электрокаталитическую активность соединений в реакции восстановления молекулярного кислорода.



В атмосфере аргона порфириновые лиганды и комплексы подвергаются двум процессам электровосстановления  $\pi$ -сопряженной системы макроцикла в области потенциалов  $-0,34$ - $1,34$  В. Влияние изомерии функциональных заместителей проявляется в смещении редокс-потенциалов электрохимических процессов. Для  $Co(1'$ -метил- $Py$ -4- и -3) $_4P$  тетратозилатов фиксируются также переходы по металлу типа  $M^{n+} \leftrightarrow M^{(n+1)+}$ .

Наряду с изучением электрохимического поведения пиридил-замещенных порфиринов изучен процесс электровосстановления кислорода на углеродистых электродах, модифицированных лигандами и металлокомплексами.

Сравнительный анализ значений  $E_{1/2}(O_2)$  растворимых водно-щелочном растворе соединений, что активность изученных порфиринов зависит от изомерии *мезо*-пиридильного заместителя молекулы, а также проявляется в росте электрокаталитического эффекта для соединений, имеющих  $Ts^-$ -протиион. При этом все водорастворимые порфириновые лиганды проявляют электрокаталитическое действие в реакции электровосстановления молекулярного кислорода, по сравнению с системой без катализатора ( $E_{1/2}(O_2) = -0,35$  В).

1. J. Masa, K. Ozoemena, W. Schuhmann, J.H. Zagal. J. Porphyrins Phthalocyanines, 2012, **16**, 761-784.

2. Y.Y. Fang, C.P. Gros, K.M. Kadish. Chem.electrochem, 2017, **8**, 1872-1884.

Работа выполнена в НИИ химии МГЦС при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-249.2017.3.

### COIL-GLOBULE TRANSITION OF POLYMER CHAIN INDUCED BY MANY-BODY DIPOLE CORRELATIONS

Kalikin N.N.<sup>1</sup>, Kolesnikov A.L.<sup>2</sup> and Budkov Yu.A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ivanovo State University, Department of Physics, Ivanovo, Russia

<sup>2</sup> Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Universität Leipzig, Leipzig, Germany

<sup>3</sup> National Research University Higher School of Economics, Department of Applied Mathematics, Moscow, Russia

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

Collapse of the flexible polyelectrolyte chain in dilute solution in the regime of good solvent is a well known phenomenon. This coil-globule transition is accompanied by counterion condensation. In paper [1] we present a

new theoretical model of flexible polymer chain in a good solvent with permanent freely oriented dipoles, fixed on its monomers, which is viable for the analysis of the conformational behavior of such systems as weak polyelectrolyte chains in the regime of counterion condensation or polyzwitterionic macromolecules in dilute solutions. We considered effect of dielectric inhomogeneity near the polymer backbone in relation to bulk solution and effects of dipole correlations, taken into account at the many-body level, in the framework of random phase approximation, while constructing such theory. During calculation of the electrostatic free energy within the RPA we have introduced an ultraviolet cut-off parameter  $\Lambda=2\pi/b$  ( $b$  is Kuhn length) to avoid an ultraviolet divergence. The choice of this parameter value is motivated by the fact that at the scale  $\sim b$  there is no fluctuations of the electrostatic potential related to the thermal orientation fluctuations of dipoles. Another way to escape this divergence is to consider spread charges with some form-factors instead of point charges, which tend to zero when the module of wave vector is greater or equals  $1/b$ . Both ways provide the convergence of electrostatic free energy in the ultraviolet limit with the qualitatively same results. We achieved that in the regime of good solvent strong electrostatic dipolar correlations lead to collapse of polymer coil. Analyzing conformational behavior of the polar electrically neutral polymer chain, we showed that dipole correlations could be considered as pair-wise only in coil conformation. For the globule conformation it is necessary to consider dipole correlations at the many-body level. In case when solvent dielectric permittivity exceeds such of a polymer, dielectric mismatch effect competes with the dipole attraction, thus leading to coil expansion. On the contrary, when dielectric permittivity of the polymer exceeds the one of the solvent, both dielectric inhomogeneity and dipole attraction leads to the coil collapse. We found, that account for dipole correlation at the many-body level smoothes phase transition of the polymer chain. Interesting to note, that value of the coupling parameter, corresponding to the polymer collapse, is highly-sensitive to the value of the discrepancy between dielectric permittivities of polymeric material and solvent.

1. Yu.A. Budkov, N.N. Kalikin, A.L. Kolesnikov. *Eur. Phys. J. E*, 2017, **40**.

## ГИБРИДЫ СО СТРУКТУРОЙ «КЛЕТКИ В ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ОБОЛОЧКАХ» КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БИОТЕХНОЛОГИИ

Лаврова Д.Г.

ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», Тула, Россия

[d.g.fedoseeva@gmail.com](mailto:d.g.fedoseeva@gmail.com)

Многие инновационные достижения инициированы живой природой. В качестве такого объекта для подражания могут служить одноклеточные водоросли - диатомеи, на поверхности которых формируется силикатный экзо-скелет для обеспечения их защиты от механического воздействия, неблагоприятных факторов окружающей среды и других микроорганизмов. Одним из подходов для создания «живых» материалов на основе соединений кремния со структурой «клетка в защитной оболочке» может быть подход, основанный на золь-гель технологиях.

В этом исследовании выявляли возможности инкапсулирования мелотрофных дрожжей *Ogatea polymorpha* ВКМ У-2559 в условиях золь-гель синтеза. В качестве исходных соединений использовали силановые прекурсоры: тетраэтоксисилан и метилтриэтоксисилан, и полиэтиленгликоль, участвующий в направленном формировании структуры гибридного материала. Нам впервые удалось зафиксировать процесс самопроизвольного формирования частиц золя у поверхности клеток, что приводило в течение нескольких часов к образованию оболочки вокруг них. Таким образом, каждая дрожжевая клетка являлась центром формирования органосиликатной капсулы. Выявлены защитные функции органосиликатной капсулы от действия УФ-излучения, экстремальных значений pH и ионов тяжелых металлов. Для метилотрофных дрожжей *Ogatea polymorpha* низкомолекулярные спирты являются природными субстратами, дрожжи характеризуются эффективной ферментативной системой их окисления, поэтому иммобилизация микроорганизмов не приводила к потере активности клеток под действием образующегося спирта в процессе гидролиза и конденсации силановых прекурсоров. Гибридные материалы на основе инкапсулированных метилотрофных дрожжей были использованы при разработке модельных биофильтров для очистки метанолсодержащих стоков и биосенсоров для обнаружения низкомолекулярных спиртов в сточных водах [1,2]. Таким образом, гибриды со структурой «клетки в органосиликатных оболочках» являются стабильными «живыми» материалами, которые обладают значительным инновационным потенциалом в биотехнологии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Тульской области (проект № 16-43- 710183 p\_a).

1. Ponamoreva O. N., Kamanina O. A., Alferov V. A., Machulin A. V., Rogova T. V., Arlyapov V. A., Alferov S. V., Suzina N. E., Ivanova E. P. *Biosens. Bioelectron.* 2015, 67, 321–326.

2. Kamanina O.A., Lavrova D.G., Arlyapov B.A., Alferov V.A., Ponamoreva O.N. *Enzyme Microb. Technol.* 2016, 92, 94–98.

## СТРУКТУРА КАПЕЛЬ ХИРАЛЬНОГО НЕМАТИКА С ГОМЕОТРОПНЫМИ ГРАНИЧНЫМИ УСЛОВИЯМИ

Махрова П.И.<sup>1</sup>, Крахалев М.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, Федеральный исследовательский центр, «Красноярский научный центр СО РАН» Красноярск, Россия  
[polya97@bk.ru](mailto:polya97@bk.ru)

Холестерические жидкие кристаллы (закрученные нематики) представляют собой анизотропные жидкости, в которых директор (единичный вектор, направленный вдоль преимущественной ориентации длинных осей молекул) образует в пространстве спиральную (геликоидальную) структуру. Характер упорядочения директора (ориентационная структура) определяет параметры всего жидкокристаллического материала. Ориентационная структура зависит от материальных параметров холестерика, особенностей взаимодействия молекул холестерика с ограничивающей поверхностью (граничные условия) и соотношения шага спирали холестерика  $p_0$  (расстояние, на котором директор поворачивается на  $2\pi$ ) и размера ячейки, в которую помещен холестерик [1].

Отдельный интерес представляют капли холестерика, диспергированные в изотропной матрице. В этом случае, вследствие замкнутости ограничивающей поверхности, формируется ориентационная структура с одним или более топологическим дефектом. Например, в случае тангенциальных граничных условий (директор ориентирован параллельно границе капли), в зависимости от соотношения диаметра капли  $d$  и  $p_0$  может сформироваться закрученная биполярная конфигурация с двумя поверхностными точечными дефектами ( $d/p_0 < 1$ ), структура с радиальной  $\chi^{+2}$  или диаметральной  $\chi^{+1}$  дислокацией ( $d/p_0 \gg 1$ ) или переходная деформированная биполярная конфигурация в случае промежуточных значений  $d/p_0$  [2]. Для гомеотропных граничных условий (директор ориентирован перпендикулярно границе раздела капли) тенденция холестерика формировать геликоидальную структуру в объеме вступает в противоречие с необходимостью сохранять гомеотропную ориентацию на границе капли. В результате в каплях возможно формирование богатого разнообразия различных ориентационных структур [3, 4].

Нами проведены исследования ориентационных структур капель холестерика, диспергированного в полимерную матрицу, задающую гомеотропные граничные условия для холестерика [5]. Исследования проведены методами поляризационной микроскопии для капель с  $d/p_0 < 5$ . Описаны наблюдаемые оптические текстуры в зависимости от ориентации оси симметрии капель по отношению к направлению наблюдения, дана характеристика капель с точки зрения наличия и положения топологических дефектов. Показано, что в каплях одного размера формируются несколько ориентационных структур.

1. Л.М. Блинов. *Жидкие кристаллы: структура и свойства*. М.: «ЛИБРОКОМ», 2013, 480 с.
2. P.S. Drzaic. *Liquid Crystal Dispersion*. World Scientific, Singapore, 1995, 429 p.
3. T. Orlova, et al. *Nature Communications*, 2015, **6**, 7603.
4. G. Posnjak, et al. *Nature Communications*, 2017, **8**, 14594.
5. M.N. Krakhalev, et al. *Scientific Reports*, 2017, **7**, 14582.

## ПОИСК ПРИЧИН ВЛИЯНИЯ ФОРМЫ НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА

<sup>1</sup>Супрунович Д. А., <sup>2</sup>Краев А.С., <sup>2</sup>Агафонов А.В.

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[supradima9@gmail.com](mailto:supradima9@gmail.com)

Благодаря уникальным поляризационным свойствам наноструктурные материалы на основе  $\text{TiO}_2$  имеют большие перспективы для создания электроуправляемых механизмов сцепления и дальнейшего практического применения в машиностроении. Уже известные результаты исследований наноразмерного диоксида титана на ЭРЭ показали, что модифицированный  $\text{TiO}_2$  оксидами металлов имеет более высокие показатели данного эффекта. Однако наночастицы имеют различную форму, которая зависит от синтеза. Таким образом, поиск закономерностей, связывающих условия золь-гель синтеза и последующей обработки наночастиц диоксида титана со свойствами этих частиц в качестве наполнителей электрореологических жидкостей является актуальной научной задачей. [1]

Целью работы является выявление закономерностей влияния структурных особенностей наночастиц диоксида титана, полученного золь-гель методом на величину электрореологического эффекта в дисперсиях на основе полученных материалов.

Таким образом, необходимо было разработать и провести золь-гель синтез наночастицы диоксида титана с различной морфологией и физико-химическими свойствами.

Для исследования полученных нами материалов были использованы следующие методы анализа: рентгенофазовый анализ (РФА), низкотемпературная адсорбция-десорбция азот, а также проведены электрореологические и диэлектрические исследования дисперсий на основе полученных материалов и силиконового масла ПМС20.

В результате были получены наностержни и наносферы диоксида титана после обработки гликолята титана. Было определено, что наностержни рентгеноаморфны, а наносферы в модификации анатаза, порошки имеют мезопористую структуру и характеризуются узким распределением пор по размерам. Электрореологические жидкости (ЭРЖ) на основе наностержней диоксида титана имеют более высокую динамическую вязкость (180 Па\*с), чем у ЭРЖ на основе наносфер диоксида титана (34 Па\*с).

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 15-43-03148). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИХР РАН

## INVESTIGATION OF THE METAL AFFINITY AND SELECTIVITY OF INHIBITORS OF HISTONE DEACETYLASE WITH POTENTIAL USE IN ONCOLOGY

Toshev N.<sup>1,2</sup>, Cheshmedzhieva D.<sup>2</sup>, Dudev T.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Electrochemistry and Energy systems, BAS, 1113, Sofia, Bulgaria, [ntoshev@abv.bg](mailto:ntoshev@abv.bg)

<sup>2</sup> University of Sofia, Faculty of Chemistry and Pharmacy, Department of "Pharmaceutical and applied organic chemistry", 1164, Sofia, Bulgaria, [dvalentinova@gmail.com](mailto:dvalentinova@gmail.com), [t.dudev@chem.uni-sofia.bg](mailto:t.dudev@chem.uni-sofia.bg)

**Abstract:** Histones, which are the basic structural element of chromatine, can be acetylated and deacetylated. Disruption of the balance of acetylation and deacetylation of histones is connected with one of the mechanisms of development of cancer diseases. Inhibitors of histone deacetylases influence and provoke malignant cell cycle arrest and subsequent apoptosis. SAHA is a member of the class of hydroxamic acids and is the world leading drug, approved from the FDA, for treatment of cutaneous T-cell lymphoma and other cancer diseases. As a Zn-dependent inhibitor of histone deacetylases (HDACi), SAHA coordinates to the active site of a HDAC8 enzyme. Scriptaid is an another potential drug belonging to the same class of HDACi, which is an 1,8 – naphatalimide derivative of hydroxamic acid. The physicochemical and metal binding properties of SAHA and Scriptaid, however, are not well understood.

Using DFT- methods, in this work we investigate the affinity of divalent metal ions ( $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ) to the SAHA and Scriptaid compounds. The functional B3LYP and the basis set 6-311++G(d,p) were used. The metal selectivity of the HDAC8 enzyme was assessed.

**Keywords:** Histone deacetylase inhibitors, SAHA, Scriptaid, DFT

## EFFECTS OF ENHANCED FLEXIBILITY AND PORE SIZE DISTRIBUTION ON ADSORPTION-INDUCED DEFORMATION OF MESOPOROUS MATERIALS

Kolesnikov A.L.<sup>1</sup>, Georgi N.<sup>2</sup>, Budkov Y.A.<sup>3,4</sup>, Möllmer J.<sup>1</sup>, Hofmann J.<sup>1</sup>,  
Adolphs J.<sup>5</sup> and Gläser R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut für Nichtklassische Chemie e.V. (INC), Leipzig, Germany

<sup>2</sup>GMBU, Halle, Germany

<sup>3</sup>G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Russia

<sup>4</sup>Tikhonov Moscow Institute of Electronics and Mathematics, School of Applied Mathematics, National Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia

<sup>5</sup>Porotec GmbH, Hofheim/Ts., Germany

[kolesnikov@inc.uni-leipzig.de](mailto:kolesnikov@inc.uni-leipzig.de)

Adsorption of gas molecules onto the surface of aporous medium induces stress which in turn causes strain. The shape of experimental strain isotherms could be concave, convex or the combination of both. The earliest experimental results were obtained in the beginning of the 20's century, using the optical lever extensometry authors[1] had shown the deformation of charcoal induced by the adsorption of carbon dioxide. Nowadays, there are many experimental studies performed by different methods such as optical lever extensometry, dilatometry



and SAXS [2]. Also, in the last decade the success was achieved in the theoretical description of adsorption-induced deformation of micro- and mesoporous materials[3,4,6].

In this contribution, a new theoretical approach of adsorption-induced deformation of mesoporous materials is presented. This relies on the generalized thermodynamic potential (solvation free energy/osmotic ensemble) in the approximation of local density functional theory. The density profile is assumed as a step function, which describes the adsorbed layer of a liquid-like fluid on the surface. The deformations are treated through Hook's law. The result of the model is a system of self-consistent equations describing the deformation of the material and the adsorbed amount simultaneously. Modified conditions for film stability and equilibrium evaporation were obtained which are similar to previously used ones for the description of adsorption on rigid materials [5]. The model was tested against experimental data from the literature (namely, water vapour adsorption on Vycor glass). The results obtained by the model are in a qualitative agreement with both strain and adsorbed experimental isotherms. Also, the influence of the pore width distribution on the strain isotherm of mesoporous materials was investigated. The estimated values of effective bulk modulus and mean value of pore diameter are in agreement with values previously reported in the literature.

*The authors gratefully acknowledge the financial support from Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) as part of the program "Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand" (AiF-ZIM)" (ZF4186801GM5, ZF4129902GM5 and ZF4186502GM5).*

- 1.F.T. Meehan.*Proc. R. Soc. London Ser.A*, 1927, **115**, 199.
2. G.Y. Goret.al.*Appl. Phys. Rev.*, 2017, **4**, 011303 – 0.11326.
3. O. Coussy, Poromechanics, *John Wiley & Sons*, 2004.
4. G.Y. Gor and A.V. Neimark.*Langmuir*, 2010, **26**, 13021–13027.
5. A.L. Kolesnikov et.al, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2017, **240**, 169-177.
- 6.C. Balzer et.al *Langmuir*, 2017, **33** (22), 5592–5602.

## INTERPOLYMER COMPLEXES: FROM MOLECULAR DESIGN TO DIRECTIONAL MODIFICATION

Bokova E.S.<sup>1</sup>, Kovalenko G.M.<sup>1</sup>  
"Kosygin Russian State University", Moscow, Russia  
[gregoryi84@mail.ru](mailto:gregoryi84@mail.ru)

One of upcoming trends in chemistry of high-molecular compounds is with the synthesis of polymer-polymer complexes (PPC) as a special class of compounds that deals with a multiple-option gamut of polymer pairs, with the interaction between the pairs being driven by a variety of factors, including the polyelectrolyte interaction and the interaction through Van der Waals forces, hydrogen bonds, and others.

It is this latter class of polycomplexes that is unique in its nature and, through the directional adjustment of synthetic process, makes it possible not only to produce various forms of products, like gels and nanodispersed powders, but also to purposefully influence over their composition, structure and fields of application.

In the present work, a directional synthesis of interpolymer complexes was carried out on the basis of polyacrylic acid (PAA), polyvinyl alcohol (PVA), polyethylene glycol (PEG), polyethylene oxide (PEO), polyacrylimide (PAM) and collagen-solution products (CSP) for the purpose of selectively adjusting the structure and properties of fibrous porous composite materials throughout all stages of their production.

It was made it clear that stoichiometric polycomplexes PAA – PVA and PAA - PEG, due to their chemistry and their issued form (powders and solutions), can be used as hydrophyle additives to modify non-woven supports; non-stoichiometric polycomplexes produced in binary solvents can be used to structurize solutions on the basis of polyetherurethan (PEUR) and polyamide (PA) for the purpose of producing membrane materials and synthetic leathers; complexes based on PAA-PEO can be used as modifiers for spinning solutions to produce nanofibrous materials for sanitary and hygienic applications; biodegradable polycomplexes based on PAA-CSP can be used to produce nanofibrous non-woven supports for medical purposes; interpolymer complexes based on PAA-PAM can be used to produce absorbents as well as to instill textile materials with fire-protective properties.

This paper brings forward a systematic approach to producing composite materials on the basis of interpolymer complexes (IPC). There is shown a possibility of multivariate application of interpolymer complexes as a consequence of transformations in the directional adjustment of structurization processes, starting from the molecular design (IPC's chemical formula) through the structure of polymer solution, and to the selection of processing technology and/or methods by which to modify semi-finished and finished products.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Озкан С.Ж.<sup>1</sup>, Костев А.И.<sup>1</sup>, Тополок Ю.А.<sup>2</sup>, Карпачева Г.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)

им. И.М. Губкина, Москва, Россия

ozkan@ips.ac.ru

Перспективы создания полимерных композитных материалов, включающих углеродные нанотрубки, связаны с расширением областей практического применения.

В настоящей работе впервые получены полимер-углеродные гибридные нанокompозиты на основе термостойкой электроактивной полидифениламин-2-карбоновой кислоты (ПДФАК) [1, 2] и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) ( $d = 1.4\text{--}1.6$  нм,  $l = 0.5\text{--}1.5$  мкм). Содержание углеродных нанотрубок [ОУНТ] = 1–10 масс. % относительно массы мономера. Гибридные наноматериалы ОУНТ/ПДФАК синтезированы в условиях *in situ* окислительной полимеризации дифениламин-2-карбоновой кислоты в присутствии ОУНТ в гомогенной кислой среде и в гетерофазной системе, когда мономер и ОУНТ находятся в органической фазе (хлороформе), а окислитель в водном растворе гидроксида аммония. Формирование гибридных нанокompозитов ОУНТ/ПДФАК включает закрепление мономера на поверхности ОУНТ с последующей полимеризацией *in situ* в щелочной или кислой среде. Нанокompозиты охарактеризованы методами ИК-Фурье и электронной спектроскопии, ЯМР <sup>13</sup>С твердого тела высокого разрешения ВМУ (вращение под “магическим” углом), РФА, ПЭМ и СЭМ, ДСК и ТГА. Исследованы химическая структура, а также термические и электрические свойства полученных нанокompозитов ОУНТ/ПДФАК в зависимости от условий синтеза. Показана зависимость химической структуры полимерной матрицы от pH реакционной среды синтеза нанокompозитов. Установлено, что при полимеризации в 5М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 0.3) рост полимерной цепи осуществляется путем С–С - присоединения в *para*-положении фенильных колец по отношению к азоту ( $\delta_{\text{C-N}} = 892$  и  $803$  см<sup>-1</sup>). При полимеризации в гетерофазной системе в щелочной среде (pH 11.4) рост полимерной цепи осуществляется путем С–С - присоединения в 2- и 4-положениях фенильных колец по отношению к азоту ( $\delta_{\text{C-N}} = 828$  см<sup>-1</sup>). Присутствие в реакционной среде органического растворителя приводит к изменению морфологии полимерной матрицы. Так как в гетерофазной системе рост полимерной цепи происходит в растворе NH<sub>4</sub>OH с постепенным переходом мономера из органической фазы в водную, на месте капель хлороформа образуются каверны, что подтверждено методом СЭМ. Независимо от способа получения полимер-углеродные нанокompозитные материалы ОУНТ/ПДФАК являются термостабильными и электропроводящими. Изучены частотные зависимости ас-проводимости ( $\sigma_{\text{ac}}$ ) нанокompозитов ОУНТ/ПДФАК. С ростом частоты переменного тока в диапазоне 0.1–10<sup>6</sup> Гц проводимость возрастает на несколько порядков.

Работа выполнена в ИНХС РАН (№79) в рамках Госзадания ФАНО России

1. С.Ж. Озкан, Г.Н. Бондаренко, Г.П. Карпачева. *Высокомолек. соед. Б*, 2010, **52**, 846-853.

2. S.Zh. Ozkan, I.S. Ereemeev, G.P. Karpacheva, G.N. Bondarenko. *Open J. Polym. Chem.*, 2013, **3**, 63-69.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНОКСАЗИНА И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Co-Fe

Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

ozkan@ips.ac.ru

Особый интерес вызывают гибридные наноматериалы, в которых органический компонент представляет собой полимер с системой сопряжения, а неорганическим компонентом является магнитная наночастица. Взаимодействие наночастиц и полимерной матрицы обуславливает многофункциональность этих наноматериалов.

В настоящей работе впервые разработан одностадийный метод синтеза гибридного металлополимерного нанокompозита на основе полифеноксазина (ПФОА) и биметаллических наночастиц Co-Fe. Синтез гибридных нанокompозитов на основе ПФОА и биметаллических наночастиц Co-Fe осуществляли путем химических превращений ПФОА в присутствии кобальта (II) уксуснокислого и железа (III) хлорида в инертной атмосфере под действием ИК-излучения (при 550–600 °С и длительности ИК нагрева 2–10 мин при концентрациях [Co] = 5 масс. % и [Fe] = 10 масс. % по загрузке) [1]. Выбор полимера обусловлен его

высокой термостабильностью. Впервые синтезированный авторами ПФОА представляет собой электроактивный полулестничный гетероциклический полимер, в структуре которого содержатся, наряду с атомами азота, атомы кислорода, участвующие в общей системе полисопряжения [2]. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что при ИК нагреве ПФОА в присутствии  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  происходит дегидрирование феноксазиновых структур с образованием связей  $\text{C}=\text{N}$ . Выделяющийся при этом водород способствует восстановлению металлов. На дифрактограммах нанокompозита идентифицируются пики отражения биметаллических наночастиц Co-Fe в области дифракционных углов  $2\theta = 69.04^\circ, 106.5^\circ$  ( $\text{CrK}_\alpha$ -излучение), соответствующие твердому раствору. По результатам РСА рассчитано распределение по размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллитов в наночастицах Co-Fe. Около 81–88% кристаллитов Co-Fe имеют размеры до 20 нм с максимумом 10 нм. По данным ПЭМ и СЭМ наночастицы Co-Fe сферической формы имеют размеры  $4 < d < 24$  нм. Намагниченность насыщения нанокompозитов Co-Fe/ПФОА растет с увеличением концентрации кобальта и достигает  $M_S = 27.3$  emu/g. Коэрцитивная сила  $H_C = 50\text{--}64$  Oe. Остаточная намагниченность  $M_R$  составляет 0.19–0.7 emu/g. Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса  $\kappa_n = M_R/M_S = 0.021\text{--}0.034$ , что свидетельствует о практически 100%-ном содержании суперпарамагнитных наночастиц. Нанокompозит Co-Fe/ПФОА характеризуется более высокой термостабильностью по сравнению с ПФОА. Для ПФОА 50%-ная потеря массы на воздухе наблюдается при 580 °С. На воздухе нанокompозит Co-Fe/ПФОА теряет половину первоначальной массы при 670 °С и при 1000 °С остаток составляет 28%. В инертной среде в нанокompозите Co-Fe/ПФОА наблюдается постепенная потеря массы и при 1000 °С остаток составляет 64%. В ПФОА при 1000 °С остаток составляет 51%.

Работа выполнена в ИНХС РАН (№79) в рамках Госзадания ФАНО России.

1. S.Zh. Ozkan, G.P. Karpacheva, E.L. Dzidziguri, P.A. Chernavskii, G.N. Bondarenko, M.N. Efimov, G.V. Pankina. *Polym. Bull.*, 2017, **74**, 3043-3060.
2. С.Ж. Озкан, Г.П. Карпачева, Г.Н. Бондаренко. *Изв. Ак. Наук. Сер. Хим.*, 2011, **8**, 1625-1630.

## ВЛИЯНИЕ pH НА РАСТВОРИМОСТЬ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Жукова Л.Ю., Коваленко Д.А., Комин А.В., Полушина Е.С.  
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия  
[lyu.zhukova@yandex.ru](mailto:lyu.zhukova@yandex.ru)

В последнее время значительно возрос интерес к карбоксилсодержащим сополимерам в связи с возможностью их использования в фармацевтической промышленности. Они позволяют получать новые лекарственные препараты адресного типа действия и с модифицированным высвобождением биологически активных веществ. Кроме этого, водорастворимые или вододиспергируемые полимеры составляют основу пленочной оболочки твердых лекарственных форм [1,2]. За счет наличия гидрофильных групп в макромолекулах полимерные пленки твердых лекарственных форм, набухая или растворяясь в пищеварительном тракте, высвобождают лекарственные вещества. Наличие карбоксильных групп в составе пленкообразующих полимеров придает последним чувствительность к pH и позволяет регулировать процесс распадаемости (растворения) пленочной оболочки твердой лекарственной формы в различных отделах пищеварительного тракта [3]. В настоящее время существует ограниченное количество pH-чувствительных полимеров, используемых для создания твердых лекарственных форм, а также для получения лекарственных нанопрепаратов, обладающим адресным типом действия. В связи с этим, расширение круга pH-чувствительных полимеров – потенциальных компонентов лекарственных средств является актуальной задачей, что и являлось целью настоящей работы. А именно: изучение влияния pH водной среды на растворимость нового синтетического карбоксилсодержащего сополимера.

Известно, что растворимость, диспергируемость (со)полимеров в растворах зависит от полярности входящих в его состав функциональных групп, их количества и распределения в макромолекуле, а в случае растворения ионогенных сополимеров в водных средах еще и от pH. Можно ожидать, что с уменьшением количества кислотных групп в составе сополимера эффект увеличения растворимости с увеличением pH водной среды будет более выраженным. В связи с этим, в работе изучено влияние pH водной среды на растворимость синтетического карбоцепного сополимера со статистическим распределением карбоксильных групп в макромолекулах (концентрация карбоксильных групп 40 масс.ч.). Установлено, что с ростом pH водной среды увеличивается растворимость сополимера. Зависимость растворимости сополимера от pH наиболее ярко прослеживается в щелочных средах. Растворимость в нейтральной среде составляет 8%, а при pH, равном 8,7 достигает 100%, что соответствует pH 8,5-9,0. Следовательно, полученные (со)полимеры могут быть потенциальными

компонентами кишечнорастворимых оболочек твердых лекарственных форм для адресной доставки лекарственных средств в отдел толстого кишечника [4].

1. Н.А. Платэ, А.Е. Васильев. *Физиологически активные полимеры*, 1986, 296 с.
2. В.А. Могилюк. *Фармацевтическая отрасль*, 2015, **1**, 88-93.
3. И.Ю. Галаев. *Усп. хим.*, 1995, **64**, 505-524.
4. В.М. Смирнова. *Физиология человека*, 2002, 608 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ВОДНЫХ СИСТЕМ «УМНЫХ» ПОЛИМЕРОВ

Жукова Л.Ю., Суханов А.И., Комин А.В.

*Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия*  
[lyu.zhukova@yandex.ru](mailto:lyu.zhukova@yandex.ru)

В настоящее время класс «умных» полимеров широко применяется в таких отраслях, как строительная, сельскохозяйственная и нефтедобывающая [1,2]. В фармацевтической промышленности такие полимеры представляют значительный интерес для создания новых систем доставки лекарственных веществ [3]. «Умные» полимеры – это высокомолекулярные соединения, способные обратимо реагировать на небольшие изменения свойств среды, что может проявляться, например, в переходе отдельных макромолекул в надмолекулярные агрегаты в водной среде при небольших изменениях рН [4].

В настоящей работе исследуются водные системы карбоцепных полимеров на основе непердельной карбоновой кислоты и диена со статистическим распределением карбоксильных групп в цепи, концентрация которых составляет 29%. Исследуемые сополимеры в водных средах могут находиться как в виде истинного раствора, так и в ассоциированном состоянии выше определенной концентрации - критической концентрации ассоциации (ККА). С ростом рН ККА увеличивается. Поскольку изменение рН водных полимерных систем в узком диапазоне приводит к изменению их агрегативного состояния, исследуемые сополимеры можно отнести к рН-чувствительным «умным» полимерам. Наличие гидрофобных и гидрофильных фрагментов в составе макромолекул, образующих надмолекулярные структуры, позволило предположить об их солюбилизирующем действии по отношению к олеофильным веществам. С целью подтверждения этого исследована серия водных растворов сополимеров с концентрациями от 0,02 до 1% с шагом 0,02% при значениях рН, равных 7,4 и 10,5, как в присутствии 0,9%(масс.) хлорида натрия, так и в его отсутствии. Солюбилизирующую способность оценивали методом колориметрии по отношению к олеофильному красителю (судан III). Обнаружено, что исследованные сополимеры в водных системах проявляют солюбилизирующее действие по отношению к судану III. Выявлена зависимость солюбилизирующей способности от рН и концентрации хлорида натрия в системе. Установлено, что с увеличением значений рН от 7,4 до 10,5 солюбилизирующая способность снижается. Введение электролита, наоборот, приводит к увеличению солюбилизирующей способности. На основании данных, полученных в ходе эксперимента, можно утверждать, что исследованные сополимеры являются солюбилизаторами по отношению к олеофильным веществам в водных средах с ионозависимой солюбилизирующей способностью.

1. Е.М. Кокцинская. *Видеоанализ*, 2016, **1**, 3-19.
2. О.Е. Филиппова, А.Р. Хохлов. *Нефтехимия*, 2010, **50**, 279-283.
3. И.Ю. Галаев. *Усп. хим.*, 1995, **64**, 505-524.
4. О. Е. Филиппова. *Природа*, 2005, **8**, 11-17.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗО- И ДИБЕНЗОКРАУН-ЭФИРОВ

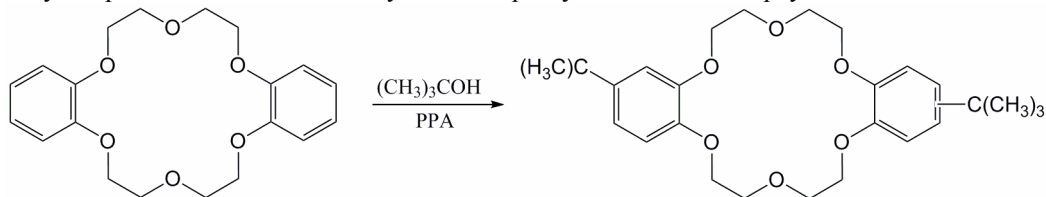
Глушко В.Н., Жила М.Ю., Блохина Л.И., Белусь С.К.

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА), Москва, Россия*  
[margo.yu@gmail.com](mailto:margo.yu@gmail.com)

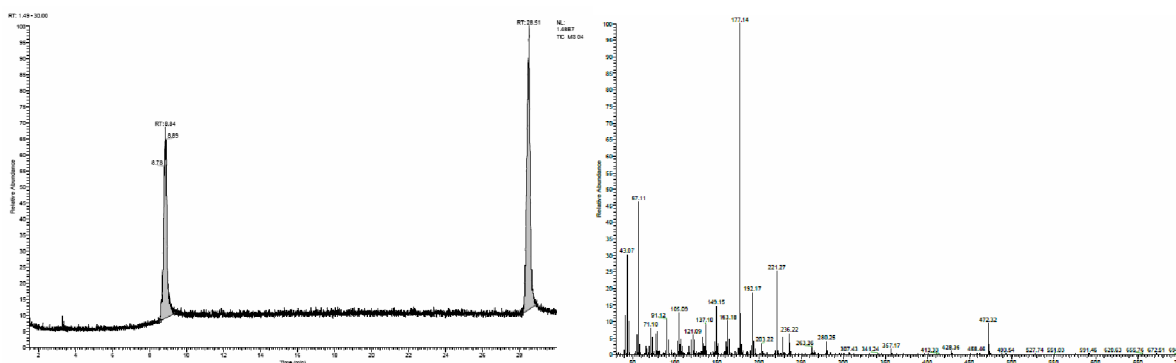
Краун-эфиры образуют устойчивые комплексы с ионами металлов и являются эффективными экстрагентами для выделения и разделения металлов. Благодаря своим свойствам краун-эфиры применяются для извлечения радиоактивных элементов при переработке отработанного ядерного топлива и радиоактивных отходов, содержащих некоторое количество редкоземельных металлов [1].

Особый интерес вызывает выделение таких металлов, как стронций, цезий и кобальт. Наиболее эффективными для этой цели являются алкилзамещенные производные краун-эфиров, таких как бензо-15-краун-5 и дибензо-18-краун-6 [2].

Нами был усовершенствован способ получения дитретбутилдибензо-18-краун-6:



Анализ полученного продукта проводился на хромато-масс-спектрометрической системе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с масс-спектрометрическим детектором ISQ Thermo Scientific. Ниже представлены результаты газовой хроматографии и масс-спектрометрии.



Результаты исследований показали, что полученный продукт представляет собой смесь изомеров. Нами было установлено, что при одинаковой массе изомеры имеют различное время выхода. Это свидетельствует о возможности их разделения.

1. S.V. Demin, V.I. Zhilov, A.Yu. Tsivadze, V.V. Yakshin, O.N. Vilkova, N.A. Tsarenko. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2006, **51**, 1678-1681.
2. Д.В. Иванец, А.М. Сафиулина, Е.М. Кудрявцев, В.Е. Баулин. *Вестн. Моск. ун-та, Сер. 2. Химия*, 2012, **53**, 269-271.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БИОРЕЛЕВАНТНЫХ СРЕД НА РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСИЙ ПРОИЗВОДНОГО 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА С ГИДРОКСИПРОПИЛ- $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Промзелева М.А.,<sup>1</sup> Прошин А.Н.,<sup>2</sup> Терехова И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук  
Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, 142432,  
Черноголовка, Северный проезд 1  
[marija.brusnikina@yandex.ru](mailto:marija.brusnikina@yandex.ru)

Одной из главных задач биомедицины и фармацевтики является создание эффективных лекарственных форм, которые могли бы оказывать максимальный терапевтический эффект, нанося при этом минимальный вред организму. Как правило, лекарственная форма, попадая в организм человека, оказывается под влиянием различных биологических жидкостей, компоненты которых могут взаимодействовать с фармакологически активным соединением, тем самым изменяя его физико-химические и фармацевтические свойства. Это необходимо учитывать при прогнозировании поведения лекарств в естественных условиях. С этой целью относительно недавно стали использоваться биорелевантные среды – многокомпонентные буферные растворы, которые по химическому составу и значению рН максимально приближены к внутренним жидкостям человеческого организма и используются для предсказания поведения лекарств *in vivo*.

Цель данной работы состояла в установлении влияния биорелевантных сред на растворимость производного 1,2,4-тиадиазола и его твердых дисперсий с гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрином (ГП- $\beta$ -ЦД), полученных методами механоактивации и лиофилизации. Растворимость была определена в

фармакопейных буферах (солянокислый pH 1.6 и фосфатный pH 6.5), а также в биорелевантных средах FaSSGF (Fasted State Simulation Gastric Fluid pH 1.6) и FaSSIF (Fasted State Simulation Intestinal Fluid pH 6.5), моделирующих желудочный и кишечный соки, соответственно.

Обнаружено, что в фармакопейных буферах pH 1.6 и pH 6.5 растворимость твердых дисперсий существенно выше по сравнению с индивидуальным 1,2,4-тиадиазолом. Солюбилизующий эффект ГП-β-ЦД обусловлен его способностью к образованию комплексов включения с тиадиазолом. Было установлено отсутствие существенной разницы в поведении 1,2,4-тиадиазола и его твердых дисперсий в солянокислом буфере и в среде FaSSGF, состоящей из взятых в микроколичествах пепсина, таурохолат натрия и лецитина. Растворимость индивидуального 1,2,4-тиадиазола в FaSSIF заметно выше, чем в простом фосфатном буфере. Данный факт объясняется солюбилизующим действием таурохолат натрия и лецитина, концентрация которых в FaSSIF выше критической концентрации мицеллообразования. Взаимодействия производного 1,2,4-тиадиазола с мицеллами были исследованы с привлечением методов <sup>1</sup>H ЯМР и УФ-спектроскопии. Растворимость твердых дисперсий в FaSSIF ниже по сравнению с индивидуальным тиадиазолом. Данный факт объясняется протеканием конкурирующих взаимодействий - ГП-β-ЦД предпочтительнее связывается с таурохолатом натрия, чем с тиадиазолом.

### **ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКИ НА ДЕФОРМАЦИОННЫЙ ОТКЛИК ГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛАМИДА, СОДЕРЖАЩИХ БИОПОЛИМЕР**

Головина В.С., Сафронов А.П., Терзиян Т.В.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,*

*Екатеринбург, Россия*

[Tatiana.terzian@urfu.ru](mailto:Tatiana.terzian@urfu.ru)

Полимерные гидрогели, сочетающие свойства сверхсильного набухания, отклика на факторы окружающей среды и биосовместимости рассматриваются как основа для создания «умных» полимерных систем для биомедицинских приложений. Практическое использование синтетических гидрогелей, в частности на основе полиакриламида (ПАА), ограничивается их не удовлетворительными механическими характеристиками. Одним из способов влияния на деформационные свойства является изменение структуры трехмерной сетки геля посредством использования различных механизмов сшивания, а также, создание композитных гелей, где сетка ПАА содержит макромолекулы другой химической природы. Особый интерес представляют композитные гели содержащие биополимеры.

Целью данной работы стало получение гелей ПАА с использованием различных сшивающих систем и измерение их деформационных характеристик. Кроме этого, одной из экспериментальных задач стал синтез гелей, где трехмерная сшитая структура макромолекул ПАА пронизана линейными макромолекулами природного биополимера (агароза).

В качестве сшивающих систем различной природы использовали метилendiакриламид (МДАА) и пероксодисульфат аммония (ПСА). МДАА бифункциональное соединение, обеспечивает сшивание макромолекул на стадии полимеризации за счет реакции полиприсоединения и формирует четырехфункциональную полимерную сетку. ПСА используется как инициатор радикальной полимеризации, при этом сшивающая активность этого соединения проявляется при его достаточном избытке. Предполагаемый механизм процесса сшивания ПАА избытком ПСА описан в работе [1] и заключается в реакции передачи цепи на полимер в α-положении, что приводит к формированию сетки с трифункциональными узлами. Экспериментально были получены гели ПАА с различной функциональностью сетки и различным содержанием сшивающего вещества. Методом гравиметрии измерены степени набухания гелей. Получены деформационные кривые гелей в условиях сжатия, позволившие рассчитать величины модулей Юнга начального этапа деформирования.

Показано, что четырехфункциональные сетки являются менее эластичными, чем трехфункциональные, и показатели деформационных свойств коррелируют с величинами степени набухания.

Механизм сшивания оказывает принципиально разное воздействие на структуру гелей ПАА, содержащих макромолекулы агарозы. Так, при использовании МДАА в качестве сшивающего вещества для гелей ПАА с агарозой наблюдалось фазовое разделение. При использовании ПСА процесс сшивания существенно нивелировался, т.е. сшитые гели удалось получить при максимальных концентрациях ПСА.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 16-08-00609.*

1. А.П. Сафронов, Т.В. Терзиян. *Высокомолек. соед.*, 2015, **57**, 338-345.

**САМООРГАНИЗАЦИЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА С N,N-ДИЭТИЛАКРИЛАМИДОМ В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ**

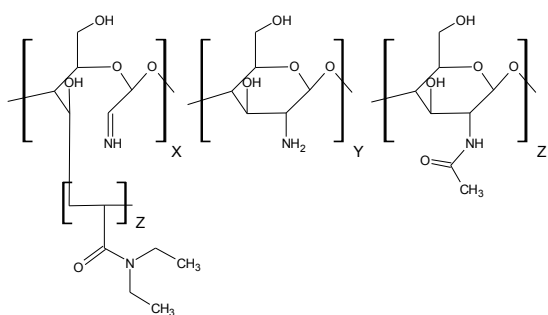
Захарова Н.В.<sup>1</sup>, Симонова М.А.<sup>1</sup>, Филиппов А.П.<sup>1</sup>, Зелинский С.Н.<sup>2</sup>, Анненков В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

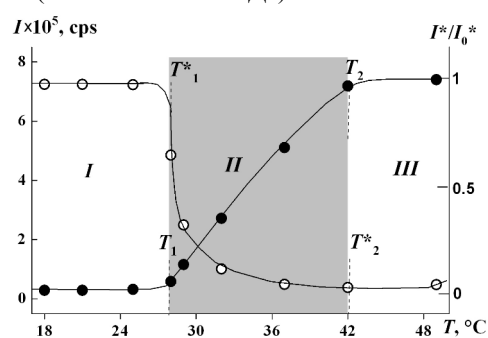
<sup>2</sup>Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук,  
Иркутск, Россия  
[Na\\_Zar@inbox.ru](mailto:Na_Zar@inbox.ru)

Исследованы образцы модифицированных хитозанов с разным молярным соотношением в синтезе хитозановых звеньев к стимул-чувствительному компоненту (1/6.4 и 1/12.8).

Характеристики образцов были исследованы методами молекулярной гидродинамики и оптики. Молекулярные массы, радиусы инерции  $R_g$  и вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  были определены в буферном растворе pH = 1.68 («Hanna», США). Гидродинамический радиус  $R_h$  и характеристическая вязкость  $[\eta]$  были получены методами динамического рассеяния света и вискозиметрии. Изученные хитозаны имели достаточно высокие молекулярные массы (ММ=700 и 1600 кДа).



Структурная формула модифицированного хитозана.



Зависимости величин интенсивности рассеянного света  $I$  и оптического пропускания  $I^*/I_0^*$  от температуры для водного раствора хитозана (с молярным соотношением = 1/12.8) при  $c = 0.049$  г/дл и pH = 4.7.

Термочувствительность хитозанов изучена в деионизованной воде методами рассеяния света и турбидиметрии в широком интервале концентраций. Показано, что в водных растворах модифицированных хитозанов увеличение концентрации приводит к снижению температуры окончания фазового перехода, при этом температура начала фазового перехода практически не изменяется  $T_1=27.5$  °С.

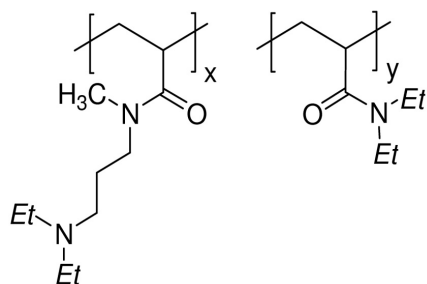
**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ТЕРМО- И PH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-(3-(ДИЭТИЛАМИНО)ПРОПИЛ)-N-МЕТИЛАКРИЛАМИДА И N,N-ДИЭТИЛАКРИЛАМИДА НА ИХ ПОВЕДЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Захарова Н.В.<sup>1</sup>, Филиппов А.П.<sup>1</sup>, Зелинский С.Н.<sup>2</sup>, Даниловцева Е.Н.<sup>2</sup>, Анненков В.В.<sup>2</sup>

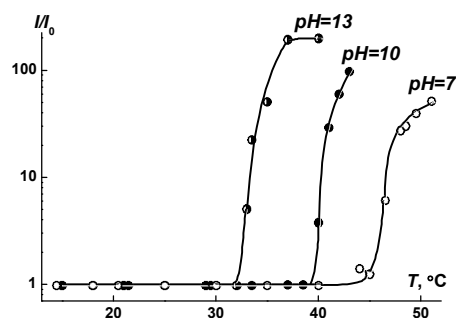
<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Лимнологический институт СО Российской академии наук, Иркутск, Россия  
[Na\\_Zar@inbox.ru](mailto:Na_Zar@inbox.ru)

Методами светорассеяния и турбидиметрии изучены буферные растворы статистических сополимеров N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-диэтилакриламида, содержащих  $x = 20.4$  [1, 2], 7.5 и 5.0 мол. % звеньев N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида. Образцы синтезированы путём взаимодействия полиакрилоилхлорида с N,N-диэтил-N'-метил-1,3-пропандиамином и диэтиламино.



Структурная формула сополимера N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-диэтилакриламида.



Зависимости относительных величин интенсивности рассеянного света  $I/I_0$  от температуры для буферных растворов СП-10 при  $c = 0.010$  г/см<sup>3</sup>.

Молекулярные массы сополимеров 32000 Да, 31000 Да и 14500 Да. Исследованы водные растворы в интервале концентраций от 0.0003 до 0.04 г/см<sup>3</sup> и pH от 7.0 до 13.0. В зависимости от температуры, концентрации и pH среды определены значения интенсивности рассеянного света  $I$ , оптического пропускания  $I^*$  и гидродинамического радиуса рассеивающих частиц  $R_h$ . Установлены температуры фазового расслоения. Показано, что характеристики водных растворов сравниваемых сополимеров зависят от их состава. Увеличение доли N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида приводит к агрегатобразованию в растворах сополимеров и повышению температур фазового расслоения.

1. N.V. Zakharova, M.A. Simonova, A.R. Khairullin, A.P. Filippov, E.N. Danilovtseva, S.N. Zelinskii, V.V. Annenkov. *Polym. Sci. A*, 2018, 60, 2, 127-133.
2. M.A. Simonova, N.V. Zakharova, A.R. Khayrullin, A.P. Filippov, V.V. Annenkov. *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 2018, 23, 3, 236-243.

## POLYMER COMPOSITES BASED ON POLYLACTIDE AND TETRAPHENYLPORPHYRIN COMPLEXES WITH VARIOUS METALS

Tertyshnaya Yu.V., Lobanov A.V.

<sup>1</sup>Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

terj@rambler.ru

Over the past decade, work is actively underway to study the structure and properties of biocompatible polymers, among which polylactide (PLA) is isolated. PLA – is a natural polymer, the raw materials for which are the waste of beet and grain production. Polylactide is a promising polymer that can be used in various fields of industry. There are many works studying its structure and properties [1, 2]. However, the development of medical supplies based on PLA and porphyrins is of considerable interest. It should be noted that porphyrins and their analogues of natural and synthetic origin have a number of practically significant properties, for example, bactericidal action. They are also of interest for sensor systems, photocatalysis, and fluorescent diagnostics.

The material based on polylactide and ferrum(III) complex and polylactide and manganese(III) complex with tetraphenylporphyrin are obtained. For both systems electronic spectra obtained by UV spectroscopy, indicate the presence of phase inclusions of porphyrin in the polylactide matrix. The method of optical microscopy showed that these inclusions have a size of about 200 microns.

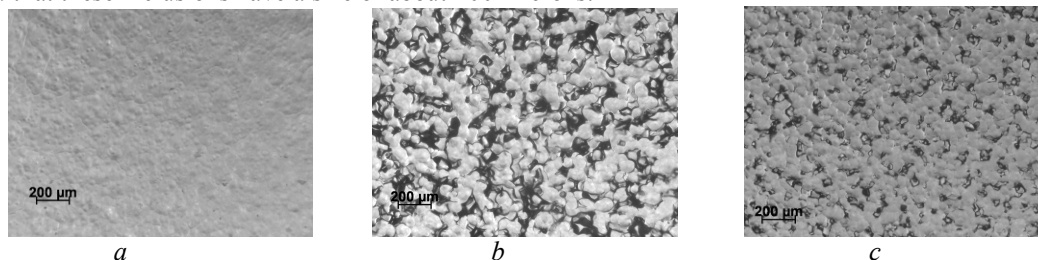


Fig. 1. Microphotographs of samples of PLA – FeCITФП content FeCITФП 0.013 (a), 0.053 (b), 0.132 wt. % (c).



It is determined that the melting temperature of polylactide is reduced by 1 – 3 °C with increase of porphyrin content in the compositions. In the experiment at a temperature of  $40 \pm 1$  °C is found that the crystallinity of the polylactide in the compositions increases slightly, but does not exceed the degree of crystallinity original pure polylactide. The melting temperature almost does not change.

The material based on L-polylactide and complex of manganese (III) tetraphenylporphyrins also was studied. The method of optical microscopy determined that the above inclusions have a size of 15 – 20  $\mu\text{m}$ . By differential scanning calorimetry it is shown that the melting temperature of polylactide changes slightly by increasing the content of porphyrin in the composites. Meanwhile the glass transition temperature of polylactide increases up to 2 °C.

It was determined that the addition of tetraphenylporphyrines in PLA- matrix the physico- mechanical parameters remain satisfactory.

1. Yu.V. Tertyshnaya, S.G. Karpova, A.A. Popov. *Rus J of Phys Chem B*, 2017, 11(3), 531-537.
2. Yu.V. Tertyshnaya, A.V. Lobanov, A.V. Khvatov. *Rus J of Phys Chem B*, 2017, 11(5), 828-832.

### ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ОРГАНОКОМПЛЕКСАХ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

496-1

Смотрина Т.В.<sup>1</sup>, Лобанова А.В.<sup>1</sup>, Северин А.В.<sup>2</sup>, Щеглова Н.В.<sup>1</sup>, Попова Т.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия  
[smotrina\\_tv@marsu.ru](mailto:smotrina_tv@marsu.ru)

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию кальций-фосфатных соединений, биосовместимых с организмом человека. Среди подобных соединений особое место занимает гидроксипатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА), являющийся аналогом минеральной составляющей костной ткани человека. В последние годы появилось большое число работ, посвященных синтезу и исследованию наноразмерных биологически совместимых комплексов ГА с природными и синтетическими полимерами [1-3].

Известно, что кристаллизация ГА на органических матрицах, а также доставка биокомпозитных препаратов к поврежденным тканям в виде гидрогелей и суспензий осуществляется из водных сред, поэтому интерес представляло изучение межмолекулярных взаимодействий в системе биокомпозит ГА–вода методом ядерной магнитной релаксации.

Исследовали образцы н-ГА, синтезированные в растворах гиалуроновой кислоты и казеината натрия различных концентраций. В качестве основной экспериментальной методики для изучения структурно-динамических свойств ГА использовали импульсную последовательность «Solid Echo» [4].

Сравнительный анализ зависимостей амплитуды гауссовой и лоренцевой компонент сигнала твердотельного эха от величины сорбции и относительного давления водяного пара показал, что с увеличением содержания в растворе модифицирующей биодобавки закономерно увеличиваются протонная плотность исследуемых образцов и их сорбционная емкость, т.е. синтез н-ГА в растворах биополимеров приводит к образованию ассоциированных органокомплексов, обладающих более высоким по сравнению с ГА сродством к воде.

На основании экспериментальных данных высказано предположение, что при синтезе ГА из растворов биополимеров происходит адсорбция их молекул на поверхности формирующихся нанокристаллов, что препятствует их агрегации и росту. При сорбции воды такими частицами происходит, по нашему мнению, ослабление адсорбционного взаимодействия ГА–полимер за счет образования связей биополимер–вода, сопровождающееся увеличением подвижности макромолекул и, как следствие, изменением форму линии от гауссовой к лоренцевой для наиболее подвижных протонов полимерной составляющей органокомплекса ГА.

1. Н.А. Захаров, Ж.А. Ежова, Е.М. Коваль, А.Е. Чалых, В.Т. Калинин. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2007, 7, 5, 791-799.
2. Т.П. Калмыкова, А.В. Северин, П.Л. Иванов, Ю.В. Костина. *Успехи в химии и химической технологии*, 2016, 30, 12, 49-51.
3. R. Murugan, Rao K. Panduranga. *Macromol. Res.*, 2003, 11, 14-18.
4. Н.В. Шкаликов, В.Д. Скирда. *Ученые записки Казанского государственного университета*, 2009, 3, 41-50.

## ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН

Смотрина Т.В.<sup>1</sup>, Смотрин В.А.<sup>2</sup>, Гребенников С.Ф.<sup>3</sup>,  
Щеглова Н.В.<sup>1</sup>, Пакина Ю.Д.<sup>1</sup>, Попова Т.В.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, Россия

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия  
[smotrina\\_tv@marsu.ru](mailto:smotrina_tv@marsu.ru)

Согласно [1] арамидные волокна способны изменять свою структуру и сорбционную способность в результате обработки водой. В кристаллических полимерах сохраняется исходная сорбционная способность, а более лабильная ЖК структура разрушается, обеспечивая существенное повышение влагоемкости волокна. Поэтому целью работы являлось изучение изменений надмолекулярной структуры полипараарамидных волокон в результате принудительной обработки водой методами сорбции и ЯМР.

В качестве кристаллизующегося образца использовали волокна Кевлар 49 на основе ПФТА, в качестве рентгеноаморфного материала – ароматические полиамидные волокна Русар (сополимер ПФТА и ПАБИ). Исследуемые волокна подвергали набуханию в жидкой воде в течение 7 сут. и последующему кипячению в воде в течение 4 ч. Изотермы сорбции водяного пара измеряли на вакуумной объемной установке Autosorb iQ Quantachrome Instruments. Параметры ЯМР измеряли на ЯМР-анализаторе «Спин Трэк» производства ООО «Резонансные системы» с частотой ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H – 19 МГц.

Для нитей Кевлар рассчитанные методами сорбции и ЯМР-релаксации средние значения степени кристалличности (СК) согласуются между собой и с рентгенографическими данными, что доказывает кристаллическую структуру упорядоченных областей в ПФТА. В результате обработки его водой СК снижается с 62 до 58 %, сорбционная емкость при этом возрастает примерно на 0,7 % за счет разупорядочения дефектных кристаллических областей. Обработка водой волокон Русар приводит к увеличению их влагоемкости примерно на треть. Рассчитанная сорбционным методом доля упорядоченных областей, недоступных для молекул воды, снижается с 72 до 63 %. Относительно небольшие различия не позволили на основании сорбционных данных однозначно заключить содержат ли упорядоченные области сополимерных волокон только ЖК структуры с различной степенью ориентации или могут присутствовать надмолекулярные образования с дальним трехмерным порядком. При анализе зависимостей параметров ядерной магнитной релаксации от содержания противеиовой и дейтериевой воды в образце обнаружено, что волокна Русар содержат ~11-12 % высокоупорядоченных областей, количество которых не изменяется при обработке водой. Неупорядоченные (аморфные и мезоморфные (ЖК)) области полимера (~88-89%) представляют по данным ЯМР-релаксации единую фазу, соотношение которых изменяется в результате принудительной обработки водой.

1. М.М. Иовлева, Л.Я. Коновалова, Г.С. Негодяева, А.Н. Сокира, Л.В. Авророва, А.В. Волохина, С.П. Папков. *Высокомолек. соед.*, 1983, **Б25**, 10, 776-777.

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ПРАВИЛЬНОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

Рогачева А.О.<sup>1</sup>, Бричков А.С.<sup>1</sup>, Козик В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия  
[Roga4eva1015@yandex.ru](mailto:Roga4eva1015@yandex.ru)

Получение оксидов металлов в виде сферических капсул, минуя стадию брикетирования, является важной технологической задачей. При использовании сферических капсул в качестве катализаторов углеводородов, позволяют обеспечить максимальный контакт сырья с катализатором и улучшить технологические параметры реакторов [1].

Синтез сферических капсул Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, осуществляли ступенчатой температурной обработкой ионообменной смолы с первоначально сорбированными ионами Cr<sup>3+</sup>, из раствора содержащего соль Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, при 100 °С, 150 °С, 200 °С, 250 °С, 300 °С, в течение 30 и далее при 350 °С и 450 °С в течение 60 минут, после чего температуру поднимали до 600 °С и оставляли на 60 минут.

Температурный режим обработки ионообменной смолы содержащей ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , подбирали при исследовании образцов методом термического анализа проводимого на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos, в области температур 30–900 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин. Данные получили с учетом коррекции по холостому измерению. Нагревание проводили в корундовых ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) тиглях в атмосфере воздуха.

Фазовый состав сферических капсул определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 ( $\text{CuK}\alpha$  – излучение, диапазон углов  $2\theta$  10–80°). Идентификацию продуктов синтеза проводили по международному банку данных PDF-2.

Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HITACHI TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка  $5 \cdot 10^{-2}$  Па; камера для образца 30–50 Па).

В процессе термической обработки ионообменной смолы Токем-200 с первоначально сорбированными ионами  $\text{Cr}^{3+}$  при температуре 65,1 °C потеря массы образца составляет 1,08 %, что обусловлено потерей влаги катионитом. При дальнейшем нагревании образца наблюдается три экзотермических пика при температуре 342,7 °C, 381,8 °C, 404,5 °C, что связано с выделением  $\text{CO}_2$  и сопровождается основной потерей массы 49,1 %. Ионообменные смолы представляют собой сшитые полимеры, поэтому для разрушения пространственной сетки, необходимы большие отрезки времени температурной обработки образцов, чем обусловлен ступенчатый нагрев.

Из сравнения дифрактограмм исследуемых образцов с данными базы PDF-2 следует, что образцы сферических капсул соответствуют фазе оксида хрома со структурой корунда.

Результаты растровой электронной микроскопии показали, что полученные образцы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , представляют собой капсулы правильной сферической формы.

На основании полученных результатов подобраны условия для формирования  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в виде сферических капсул правильной формы.

1. В.Л. Гратман, А.В. Обысов, А.В. Дульнев. *Ж. катализ в промышленности*, 2007, **5**, 37-42.

## **БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИГОДИЕНОВ**

Хмелевская Ю.А.<sup>1</sup>, Минеева Н.С.<sup>1</sup>, Малафеева Э.В.<sup>2</sup>, Михайлова К.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

<sup>2</sup>Ярославский государственный медицинский университет, Ярославль, Россия

*khmelevskaya.july@yandex.ru*

Полимерные материалы (ПМ) находят все более широкое применение в различных областях техники, быту, а так же в медицине. В связи с этим, актуальными являются проблемы создания экологически полноценных полимерных композиционных материалов (ПКМ) с регулируемым сроком эксплуатационных свойств и способных к биодegradации под влиянием факторов окружающей среды, а также разработка биологически активных полимерных систем медико-биологического назначения. В этом плане научный и практический интерес представляют полифункциональные олигобутадienes (ПФОБД), получение которых базируется на применении отечественных каучуков регулярного строения СКДН-Н (ТУ- 38.1035 15-94) и смешанной микроструктуры ПБ-Н (ТУ -38. 1036 41-98). Наличие в олигомерной цепи ПФОБД эпокси-, amino-, гидроксигрупп и двойных связей, обуславливает их способность к отверждению под воздействием тепла или структурирующих агентов кислотного типа, способных взаимодействовать с функциональными группами. Наибольший интерес для вышеуказанных целей представляют борная (БК) и молочная (МК) кислоты, которые находят применение в качестве антикоррозийных негорючих покрытий, антисептиков, мазей, а также шовных материалов и т.д. Водорастворимые полимерные системы на основе ПФОБД (ВПФОБД) с кислотами получали в условиях, позволяющих переводить их в водорастворимое состояние, а именно с определенной степенью нейтрализации, вязкостью, рН среды и другими факторами.[1] Методами химического анализа и ИК-спектроскопии показано, что под влиянием ускоренных методов испытаний: УФ-облучения, высокой температуры, воздействия щелочных и нейтральных сред в образцах ВПФОБД с МК наблюдаются деструктивные процессы, что, вероятно, может подтверждать склонность препаратов к биодegradации. Проведены поисковые экспериментальные исследования опытных образцов ВПФОБД на способность к биодegradации с МК и на биологическую активность в присутствии различных видов микроорганизмов. Обнаружена различная активность опытных образцов в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий и грибов. Показано, что борсодержащий препарат обладает антимикробным действием и может быть рекомендован в качестве лекарственной формы для наружного

применения, а препарат с МК имеет ярко выраженные противогрибковые свойства и обладает способностью к биодegradации.[2]

Таким образом, показана возможность получения новых ПКМ на основе ПФОБД с МК и БК, обладающих склонностью к биодegradации и биологической активностью, которые могут быть использованы для создания эффективных антимикробных лекарственных форм.

1. Н.С. Минеева, И.А. Баженов, Т.Е. Абрамова, М.Е. Соловьев, А.И. Данилова, А.Г. Родионова. *Изв. вузов. Хим. и хим. технология*, 2016, **59**, 67-72.

2. N.S. Mineeva, E.V. Malafeeva, Yu.A. Khmelevskaya, K.V. Michailova, A.S. Danilova. *Strategies of Modern Science Development: Proceedings of the XIII International scientific-practical conference*, 2017, 18-20.

### **ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ДИСПЕРСНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ $9\text{CaO}-91\text{ZrO}_2$ (МОЛ. %), ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗОМ ИЗ РАСТВОРА С ДОБАВКОЙ 7 ОБ. % АЦЕТОНА**

Грега М.Е., Курапова О.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: [demolisher1425@gmail.com](mailto:demolisher1425@gmail.com)

Наноразмерные прекурсоры широко применяются для изготовления керамики, используемой в качестве твердого электролита (ТЭ) в различных электрохимических устройствах: датчиках полноты сгорания топлива, твердооксидных топливных элементах и т.д. Центральной же проблемой, связанной с получением современных анионпроводящих керамик для ТЭ с заданными свойствами, является поиск способов снижения агломерации наноразмерных порошков на основе диоксида циркония. В настоящее время для обеспечения агрегативной устойчивости наносистем чаще всего применяют стабилизаторы – поверхностно-активные вещества (ПАВ). Однако их удаление связано с рядом проблем. Ацетон может играть роль ПАВ, а также криопротектора, который легко удаляется из системы при дегидратации. В связи с этим, целью данной работы стало изучение влияния криопротектора (ацетона) на процессы фазообразования в наноразмерных прекурсорах итогового состава  $9\text{CaO}-91\text{ZrO}_2$  (мол. %) в интервале 200-1100°C.

Гель итогового состава  $9\text{CaO}-91\text{ZrO}_2$  (мол. %) получали методом золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения из 0,1 М раствора исходных солей  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Осадителем выступал 1 М водный раствор аммиака,  $T=1-2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=9-10$  ед. Далее в промытый до нейтральной среды гель непосредственно добавляли необходимое количество ацетона. На основании предварительных исследований в качестве криопротектора выбрали 7 об. % ацетона, который добавляли как в исходный раствор солей, так и в гель. Затем осадок гидроксидов подвергали дегидратации с помощью лиофильной сушки (Labsonco, 11 chamber, USA, 0.018 мм.рт.ст., 24 ч.). Полученные аморфные образцы прокачивали при разных температурах (200-1100°C, 2 часа), чтобы впоследствии проследить термозволюцию системы. Образцы, полученные в ходе работы, комплексно исследовали следующими методами: синхронный термический анализ (СТА, калориметр STA 409 C/4/G Jupiter, NETZSCH); снятие изотерм адсорбции–десорбции по БЭТ (ASAP 2020MP, Micromeritics); рентгенофазовый анализ (РФА, SHIMADZU XRD-6000, Cu-K $\alpha$  излучение,  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$  при комнатной температуре), микроструктуры (СЭМ, Hitachi S-3400N). Оценку размеров кристаллитов проводили по формуле Шеррера.

На основании полученных в работе данных было установлено, что осаждение из водно-ацетонного раствора способствует получению слоистого порошка-прекурсора с микропористой структурой и относительно низкой удельной площадью 110.2 м<sup>2</sup>/г. Доказано, что в случае осаждения из водно-ацетонного раствора протяженная область существования кубического твердого раствора на основе диоксида циркония (600–1100 °С) обусловлена высокой дисперсностью прекурсора и наноразмерными кристаллитами во всем изученном интервале температур. При добавке криопротектора в гель перед лиофильной сушкой температура кристаллизации кубического твердого раствора сдвигается в высокотемпературную область, а также при 1100 °С наблюдается тетрагональное искажение кубического твердого раствора.

Благодарности. Исследование проведено в рамках НИР специальная стипендия президента для молодых ученых СП-1967.2016.1. Исследования термозволюции методом СТА, БЭТ и СЭМ проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов» и «Геомодель», соответственно.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ МАКРОСТРУКТУРЫ ЗАКРЫТОПОРИСТЫХ ХИМИЧЕСКИ-СШИТЫХ ПЕНОПОЛИОЛЕФИНОВ

Фридман О.А., Тимаков Е.А.

Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых, Владимир, Россия

Макроструктура химически-сшитых пенополиолефинов зависит от ряда факторов: рецептурных (степень сшивки, концентрация газообразователя) и технологических (температура и давление прессования). В настоящей работе проведены сравнительные испытания полиэтилена высокого давления (низкой плотности) и сополимеров этилена с винилацетатом (содержание винилацетата 13%, 18% и 23%), а также их смесей.

В качестве газообразователя использовали азодикарбонамид в концентрации от 2,5% до 7,5% от массы полимера. Сшивающий агент – пероксид дикумила. Активаторы разложения газообразователя – цинка стеарат и оксид цинка.

Композиции получали на роторном пластографе Брабендера с автоматической регистрацией крутящего момента, при температуре от 150° С до 180° С. Пеноматериалы получали методом прессования при давлении 7 845 кПа.

Установлено, что механические свойства пенополиолефинов можно варьировать в широком интервале путем изменения рецептуры композиции. Следует, однако, учитывать, что кажущаяся плотность, твёрдость и механическая прочность - взаимозависимы. Так, например, при увеличении степени сшивки растет твердость и механические показатели, но одновременно возрастает кажущаяся плотность пенопласта и соответствующим образом меняется его макроструктура.

Разработано схематическое поле свойств пенополиолефинов, показывающее допустимые интервалы применения остальных показателей при заданном значении одного из них.

## ПРИМЕНЕНИЕ КОБАЛЬТОВОГО И МЕДНОГО КОМПЛЕКСОВ 5-[4'-(1,3-БЕНЗТИАЗОЛ-2-ИЛ)ФЕНИЛ]-2,3,7,8,12,18-ГЕКСАМЕТИЛ-13,17-ДИ-Н-АМИЛПОРФИРИНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Горнухина О.В.<sup>1</sup>, Вершинина И.А.<sup>2</sup>, Голубчиков О.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИИ химии макрогетероциклических соединений «ИГХТУ», Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[ov\\_gor@mail.ru](mailto:ov_gor@mail.ru)

В настоящее время наблюдается очень активное развитие в разработке новых многофункциональных материалов, принцип действия которых основан на реализации многоцентровых координационных взаимодействий. Подобные материалы могут быть получены, в частности, на основе порфиринов и их металлокомплексов. К тому же, координационное насыщение превращает токсичные формы порфириновых лигандов в малотоксичные и даже в биологически активные, что весьма актуально при разработке новых материалов для применения в медицине, ветеринарии и т.д.

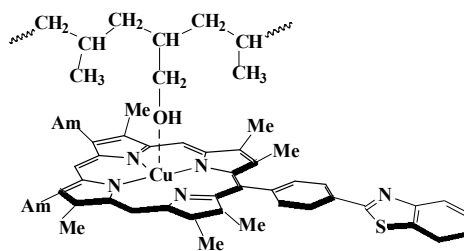
В качестве полимеров-носителей были использованы коммерческие полипропиленовые пленочные (ПП) и нетканые (НПП) материалы.

Медный и кобальтовый комплексы 5-[4'-(1,3-бензотиазол-2-ил)фенил]-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-ди-н-амилпорфирина (**CuP** и **CoP**) были использованы для поверхностной модификации полипропиленовых материалов активированных методом щелочного термоокисления.

Посредством новых функциональных кислородсодержащих групп, образовавшихся на поверхности полимера, была проведена иммобилизация **CuP** и **CoP** из их растворов в хлороформе ( $C_{MCP}=0,21 \times 10^{-2}$  моль/л.) Идентификация иммобилизованных соединений проводилась по ЭСП на соответствующих характеристических полосах:  $\lambda_{CuP}=404$  нм,  $\epsilon_{CuP}=2,24 \times 10^2$  л/(моль·см<sup>2</sup>) и  $\lambda_{CoP}=405$  нм,  $\epsilon_{CoP}=7,34 \times 10^2$  л/(моль·см<sup>2</sup>).

Показано, что наблюдается прямая зависимость количества привитых металлокомплексов от структуры поверхности полимера-носителя и условий иммобилизации макромолекул.

Исходя из этого, можно предположить, что иммобилизации металлокомплексов на поверхность полимерной матрицы осуществляется в основном за счет образования связей по типу экстраординации, и ее можно записать в виде следующей схемы:



Исследования биоактивности ПП образцов модифицированных **CuP** и **CoP** проводились *in vitro* с использованием водной суспензии агар-агара, инфицированного в отношении *Staphylococcus aureus* (грамм-положительная культура) и *Escherichia coli* (грамм-отрицательная культура) при микробной нагрузке  $10^6$  кл/мл. Результаты исследований показали, что полученные нами материалы обладают бактериостойкостью ко всем видам использованных патогенных микроорганизмов.

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Работа выполнена в рамках государственного задания (базовая часть) проект № 4.7305.2017/8.9.

## МАГНИТНЫЕ ЖЕЛЕЗО-КРЕМНЕЗЁМНЫЕ КОМПОЗИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АМИНОГРУППАМИ, ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Кондрашова Н.Б., Батуева Т.Д., Борисова И.А.

ПФИЦ УрО РАН, Пермь, Россия

[Kondrashova\\_n\\_b@mail.ru](mailto:Kondrashova_n_b@mail.ru)

Осуществлена модификация аминпропильными (AP) группами поверхности композитов  $Fe_2O_3-SiO_2$ , полученных различными способами, с соотношением компонентов  $[Fe]/[Si]=0,5$ .

Модификацию железокремнезёмных композитов проводили:

- в процессе соконденсации оксидов  $Fe_2O_3$  и  $SiO_2$  с использованием солей железа - хлорида железа (III) гексагидрата, сульфата железа (II) гептагидрата в соотношении 1:1, в присутствии структурообразующего вещества (цетилтриметиламмония бромид - СТАВ) в гидротермальных условиях с последующим удалением темплата экстракцией подкисленным этанолом (метод *M-1*);

- в процессе интеркаляции наноразмерного  $\gamma-Fe_2O_3$  в условиях гидротермального синтеза мезопористого диоксида кремния в присутствии СТАВ с последующим удалением темплата экстракцией подкисленным этанолом (метод *M-2*);

- постсинтетической прививкой аминпропильных групп к поверхности магнитных композитов  $Fe_2O_3 - SiO_2$ , полученных методами соконденсации оксидов и интеркаляции  $\gamma-Fe_2O_3$  в процессе темплатной гидротермальной выдержки с последующим терморазложением СТАВ при температуре  $650^\circ C$  в течение 5 часов (методы *M-3* и *M-4* соответственно).

Методом ИК-спектроскопии показано, что прививка аминоалкильных групп к поверхности композитов  $Fe_2O_3 - SiO_2$  осуществлена во всех случаях, что подтверждают полосы поглощения в области волновых чисел  $2907 - 2856\text{ см}^{-1}$  и  $1518-1536\text{ см}^{-1}$ .

В образце, модифицированном AP-группами методом *M-1*, по данным рентгенофазового анализа (РФА) определено, что фаза оксида железа (III) присутствует в парамагнитной  $\alpha$ -форме, о чем свидетельствует наличие на рентгенограмме характеристических рефлексов при  $2\theta = 24^\circ, 33^\circ, 41^\circ$  и др. Это связано, скорее всего, с тем, что формирование структуры оксида железа (III) в присутствии АРТМС происходит через образование аминоккомплексов железа, в то время как в обычных условиях соконденсации в щелочной среде промежуточной структурой при формировании оксидов железа является структура гётита. В составе образцов, модифицированных методами *M-2*, *M-3* и *M-4*, по результатам РФА, определяются магнитные фазы оксида железа. Таким образом, в работе показано, что модификация поверхности композитов  $Fe_2O_3-SiO_2$  методом *M-1*, независимо от способа дегемплатизации СТАВ (термолизом, либо экстракцией подкисленным этанолом), является неприемлемой, т. к. это приводит к исчезновению магнитных железооксидных структур; в процессе модификации композитов AP-группами методом *M-2* магнитные фазы оксидов железа сохраняются, но, при этом, количество привитых аминпропильных групп незначительное; постсинтетическая модификация методами *M-3* и *M-4* поверхности композитов  $Fe_xO_y - SiO_2$  ( $[Fe]/[Si]=0,5$ ), полученных различными способами, позволяет успешно осуществить прививку аминоалкильных групп, сохраняя, при этом, магнитные свойства материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-03-00021- а, № 17-03-00210 – а.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ КАК КОМПОНЕНТЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЧЕРНИЛ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПЕЧАТНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Симоненко Н.П.<sup>1,2</sup>, Ким В.П.<sup>2</sup>, Ткачёв С.В.<sup>1,2</sup>, Мокрушин А.С.<sup>1</sup>, Горобцов Ф.Ю.<sup>1</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>,

Губин С.П.<sup>1,2</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>ООО «АкКо Лаб», Москва, Россия

[n\\_simonenko@mail.ru](mailto:n_simonenko@mail.ru)

Как известно, сегодня развитие микроэлектроники зачастую ограничивается отсутствием современных доступных технологий создания тонкоплёночных полупроводниковых структур, в том числе сложного

химического состава. Одним из наиболее активно развивающихся подходов в данном направлении является печатная электроника, когда данные структуры сложной геометрии наносятся на поверхность подложек различного типа путём струйной, плоттерной или аэрозольной печати. При этом важнейшим фактором, определяющим характеристики получаемых покрытий, является комплекс свойств применяемых функциональных чернил. На наш взгляд, очень перспективным подходом к их получению является применение растворов гетеролигандных координационных соединений металлов с управляемой гидролитической активностью [1-5]. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетонатов титана и циркония в качестве компонентов функциональных чернил для создания тонкоплёночных оксидных наноструктур с помощью струйной печати высокого разрешения. Синтез гетеролигандных комплексов класса алкоксоацетилацетонатов в ходе исследования контролировался спектральными методами, а реологические свойства их растворов изучались с помощью ротационной вискозиметрии. Было показано, что их динамическая вязкость является оптимальной для применения в качестве функциональных чернил. В результате с помощью струйного принтера высокого разрешения Dimatix DMP-2831 были напечатаны тонкие плёнки полученного раствора металлоорганических прекурсоров на поверхности твёрдых (стекло и кварц) и гибких (полиимид) подложек. Размер капли функциональных чернил при печати составлял 10 пл. После проведения термообработки с целью кристаллизации оптические свойства полученных оксидных покрытий были изучены в УФ- и видимом диапазоне, а их высокодисперсное состояние подтверждалось методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-03-00992 А.*

1. N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, V.S. Popov, A.A. Vasiliev, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. Russ. J. Inorg. Chem., 2017, **62**, 695-701.
2. N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. // Russ. J. Inorg. Chem., 2016, **61**, 667-673.
3. N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. // Russ. J. Inorg. Chem., 2016, **61**, 805-810.
4. T.L. Egorova, M.V. Kalinina, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, O.A. Shilova, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. Russ. J. Inorg. Chem., 2016, **61**, 1061-1069.
5. N.P. Simonenko, V.A. Nikolaev, E.P. Simonenko, N.B. Generalova, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. Russ. J. Inorg. Chem., 2016, **61**, 1505-1511.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ МИКРОПОРИСТОГО SiO<sub>2</sub> КАК КОМПОНЕНТА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Иванова А.Г.<sup>1</sup>, Масалович М.С.<sup>1</sup>, Загребельный О.А.<sup>1</sup>, Хамова Т.М.<sup>1</sup>, Копица Г.П.<sup>2</sup>,  
Шилова О.А.<sup>1</sup>, Кручинина И.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>НИЦ КИ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Гатчина, Россия  
[agp-13@inbox.ru](mailto:agp-13@inbox.ru)

Композитный материал на основе оксидов d, f – элементов являются перспективным для электродов электрохимических устройств таких как псевдоконденсаторы (ПК) и микробиологические топливные элементы (МТЭ), вследствие его высокой электро- и каталитической активности. Тогда как материал на основе оксидов р-элементов с устойчивой степенью окисления (например, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), в основном, рассматривается как неэлектроактивный и, тем самым не пригодный для электродов электрохимических систем [1]. Тем не менее, поиск научной литературы выявил незначительное количество публикаций [2-3], авторы которых исследуют композитные электроды ПК на основе диоксида кремния и электроактивных оксидов, таких как MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. Исследование выявило, что композитные электроды (например, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>) имеют более высокую электрохимическую стабильность в присутствии SiO<sub>2</sub>. Необходимо также отметить, что электрохимические свойства электродов, в состав которых входит диоксид кремния напрямую зависят от способа его синтеза и морфологии поверхности [1].

В связи с этим целью настоящей работы является разработка микропористого диоксида кремния с большой удельной площадью поверхности как компонента электрода электрохимического устройства. Темплатным золь-гель синтезом были получены микропористые порошки кремнезема с удельной площадью поверхности Суд от 50 до 750 м<sup>2</sup>/г. В качестве прекурсора использовался тетраэтоксисилан (ТЭОС). Кислотный гидролиз ТЭОС осуществляли в водной среде. В качестве темплата использовался полиэтиленгликоль с разной молекулярной массой (ММ ПЭГ), которая варьировалась на 3-х уровнях: (ММ ПЭГ1 = 2000, ММ ПЭГ2 = 6000 и ММ ПЭГ3 = 10000). Помимо этого, на 3-х уровнях варьировались

масса навески ПЭГ ( $m_{\text{ПЭГ1}} = 2$ ,  $m_{\text{ПЭГ2}} = 4$ ,  $m_{\text{ПЭГ3}} = 6$ ) г и температура обжига ( $t_1 = 500$ ,  $t_2 = 600$ ,  $t_3 = 700$ ) °С. Найдены оптимальные условия синтеза:  $m_{\text{ПЭГ}} = 6$  г,  $\text{ММПЭГ} = 6000$  г/моль и  $t = 500$  °С. Выявлено, что полученные кремнеземные порошки являются рентгеноаморфные. Анализ морфологии поверхности кремнеземных порошков показал наличие микрометровых с плотной упаковкой шарообразных образований, сформированных из плотно уложенных пористых гранул. В дальнейшем планируется изготовить и испытать композитный электрод -  $\text{MnO}_2\text{-C@SiO}_2$  в электрохимическом устройстве и сравнить с ранее разработанным электродом  $\text{MnO}_2\text{-C}$ . Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-01201 А.

1. K.C. Leonard et al. *Electrochim Acta*, 2011, **56**, 10137–10144
2. S.-H. Ryu et al. [Bulletin of the Korean Chemical Society](#), 2011, **32**, 2683-2688
3. A.M. Goma et al. [Journal of Solid State Electrochemistry](#), 2014, **18**, 2505–2512

## ПРИМЕНЕНИЕ ОПТОВОЛОКОННЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДЕФОРМАЦИИ ЛЬДА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ

Смирнов О.И.<sup>1</sup>, Махсидов В.В.<sup>1</sup>, Кашарина Л.А.<sup>1</sup>, Нужный Г.А.<sup>1</sup>,  
Разомасов Н.А.<sup>2</sup>, Гончарова Г.Ю.<sup>2</sup>, Бузник В.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,  
Москва, Россия.

<sup>2</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия  
[admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

Суровые климатические условия Арктического региона обуславливают появление новых строительных материалов, к которым предъявляются высокие требования по функциональности и надежности. Среди таких материалов особое внимание уделяют льду и композитам на его основе. Для мониторинга механических и других внешних воздействий на такие конструкционные материалы используют системы встроенного контроля, в которой датчики и конструкция являются единым элементом. Оптоволоконные датчики, например, на основе брэгговских решеток, с фиксируемой длиной световой волны, зависящей от степени деформации исследуемого элемента, могут быть успешно применены для решения такой задачи. Интегрированные оптоволоконные сенсоры на основе волоконной брэгговской решетки (ВБР), вмороженные в образцы льда, позволили определить деформации образцов при их циклическом (25 кратном воздействии на образец) испытании на 3-х точечный изгиб с фиксированной нагрузкой в криокамере при температуре - 10 °С. Для изготовления образцов льда методом послойного намораживания дистиллированной воды в специальной алюминиевой форме. Оптоволоконно с ВБР помещали после заморозки первого слоя воды на поверхность льда по центру образца и вдоль его оси, причем решетка располагалась по центру длины образца. Требуемой толщины образца добивались повторным нанесением дистиллированной воды с ее последующим замораживанием. В работе использовали ВБР в кварцевом одномодовом волокне диаметром 125 мкм с акрилатной защитной оболочкой (в т. ч. в области ВБР) с внешним диаметром 250 мкм.

Среди полученных результатов стоит отметить, что была оценена осевая деформация образца льда в области ВБР в результате циклического нагружения. Установлено наличие зависимости степени (увеличения) деформации от величины нагрузки в диапазоне 1,49 – 3,41 МПа. Фиксируется факт накопления и получение остаточной деформации образца (наблюдаемой после снятия нагрузки) как результат внешнего механического воздействия. Перед разрушением образца степень его относительной деформации после четырех последовательных воздействий с разными нагрузками составила 0,06 %. Полученные диаграммы нагружения образца свидетельствовали о сужении петли гистерезиса в процессе испытаний при одновременном монотонном увеличении деформации льда в области ВБР, что может быть связано с особенностями изменения строения льда, выражаемое в разупрочнении микроструктуры льда. Оценена адгезия защитного покрытия оптоволоконна по отношению к ледяной матрице. Проведенные исследования подтвердили возможность применения разрабатываемого метода мониторинга ледяных образцов и конструкций в арктических условиях.

Работа выполнена в рамках проекта РФФ №18-13-00392 «Разработка и исследования физико-химического строения и свойств армированных композиционных материалов на основе льда перспективных для применения в Арктике и спортивных ледовых сооружениях».



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ И ГИДРОГЕЛЕЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ГИДРОГЕЛЕЙ

Алешина Л.А.<sup>1</sup>, Прусский А.И.<sup>1</sup>, Михаилиди А.М.<sup>2</sup>, Котельникова Н.Е.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет», Петрозаводск, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук», Санкт-Петербург  
[amikhailidi@yahoo.com](mailto:amikhailidi@yahoo.com)

Порошковые целлюлозы из льняного волокна (ЛЦ), древесной лиственной целлюлозы (ДЦ) и гидрогели, регенерированные из растворов этих целлюлоз в ДМАА/LiCl, исследовали методом рентгеновской дифракции. Рассчитывали характеристики надмолекулярной структуры порошковых целлюлоз: степень кристалличности (СК) и размер областей когерентного рассеяния (ОКР). Установлено, что размер ОКР в направлении оси фибриллы кристаллитов, перпендикулярной поверхности образца (геометрия на отражение), для ЛЦ в три раза больше, чем для ДЦ. Размер ОКР в направлении оси фибриллы кристаллитов, параллельной поверхности образца (геометрия на просвет), для ЛЦ больше, чем для ДЦ в 1.7 раза. Таким образом, льняная целлюлоза характеризуется более высокой степенью кристалличности, большим поперечным сечением и длиной элементарных фибрилл по сравнению с лиственной целлюлозой.

Супернабухшие и лиофильно высушенные гидрогели из растворов целлюлоз дают диффузную дифракционную картину, характерную для аморфных материалов. Рассчитаны структурные характеристики и построены пространственные модели расположения атомов в области ближнего порядка гидрогелей. Координационные числа и кривые, рассчитанные для гидрогелей ЛЦ и ДЦ, отличаются как между собой, так и от соответствующих данных для целлюлозы II при совпадении радиусов координационных сфер с данными для целлюлозы II. Расхождения в значениях координационных чисел обусловлены нарушением дальнего порядка и присутствием остаточной воды в лиофильно высушенных образцах гидрогелей.

Впервые проведено компьютерное моделирование атомной структуры лиофильно высушенных гидрогелей. С помощью программы NuregChem8 построены пространственные модели расположения атомов в области ближнего порядка аморфных гидрогелей.

Исходные модели строили путем трансляции элементарной ячейки целлюлозы II в направлениях кристаллографических осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Число трансляций варьировали в широких пределах. В каждом случае модели геометрически оптимизировали методом Полака-Рибьера, релаксировали методом молекулярной динамики и вновь геометрически оптимизировали. Окончательный вариант модели соответствовал числу трансляций 2, 2, 5. Фактор недостоверности составлял 0.07, что явилось наименьшим значением из всех построенных моделей. Радиусы координационных сфер модели и эксперимента согласовались. Значения координационных чисел для модели были близки к данным для целлюлозы II. Модели распределения атомов в области ближнего упорядочения, рассчитанные методом молекулярной динамики, соответствовали разупорядоченному кластеру целлюлозы II, состоящему из 16 целлюлозных цепей, с размерами вдоль кристаллографических осей координат равными  $2a$ ,  $2b$ ,  $5c$  (~15 Å, ~16 Å, ~52 Å). Длина цепей соответствовала 52Å.

## СТРУКТУРА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И МАРГАНЦА

Максимова Л.А., Ковалева Д.С., Третьяченко Е.В., Гороховский А.В.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия  
[liliamacsimova@mail.ru](mailto:liliamacsimova@mail.ru)

Одной из экологических проблем в настоящее время является поиск эффективных методов очистки воды. Значительный интерес представляет фотокаталитический метод, который обеспечивает полное разложение сложных органических токсикантов до углекислоты, воды и простых минеральных кислот. Достоинством фотокатализа является возможность использования в качестве источника излучения энергию солнца. Одним из методов повышения фотокаталитической активности полупроводниковых материалов является модифицирование ионами переходных металлов [1], что позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны.

В данной работе в качестве фотокатализатора использованы полититанаты калия (ПТК), модифицированные в растворах солей  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния содержания модифицирующей добавки переходных металлов в составе катализаторов на основе полититанатов калия, на их фотокаталитическую активность. Исходный полититанат калия подготовлен в соответствии с методикой [2]. Содержание модифицирующей добавки переходного металла в полученных образцах в пересчете на оксид варьировалась от 16,1% до 47,5% для железа, от 20,3% до 63,3% для никеля, от 23,6% до 48,03% для

марганца. Фотокаталитическая активность и сорбционная способность полученных материалов изучены на примере удаления метиленового синего. Рентгенофазовый анализ показал, что все катализаторы имеют рентгеноаморфную структуру с некоторыми кристаллическими включениями, соответствующими оксидам используемых металлов. В процессе модифицирования полтитаната калия в водных растворах сульфатов переходных металлов наблюдалось вымывание калия и частичная интеркаляция ионов  $Me^{n+}$  в межслойное пространство ПТК, а также декорирование поверхности ПТК наночастицами оксидно-гидроксидных комплексов. Исследование морфологии частиц полученных материалов показало, что увеличение концентрации модифицирующей добавки увеличивает степень декорирования поверхности ПТК. Изучение распределения частиц по размерам выявило три типа частиц: субмикроразмерные частицы со средним размером  $< 1$  мкм, их небольшие агрегаты и более крупные агломераты, что было подтверждено результатами СЭМ. Исследование фотокаталитической активности полученных материалов выявило, что увеличение концентрации модифицирующих добавок переходных металлов снижает сорбционную емкость фотокатализаторов на основе полтитаната калия, что в итоге приводит к снижению их эффективности в процессах фотоминерализации органических соединений.

1. Адсорбционные и фотокаталитические свойства модифицированных полтитанатов калия / Е. В. Третьяченко [и др.] // Нанотехника. – 2012. – № 3. – С. 56–59.
2. Sanchez-Monjaras T. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied  $TiO_2/K_2O$  molar ratio / T. Sanchez-Monjaras, A. V. Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Garcia // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 91. – № 9. – P. 3058–3065.

#### ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМО-И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ДИАЛКИЛАМИНОАЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАМИДОВ В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

Хайруллин А.Р.<sup>1</sup>, Симонова М.А.<sup>1</sup>, Тюрина В.О.<sup>2</sup>, Садиков А.Ю.<sup>3,4</sup>, Каморин Д.М.<sup>3,4</sup>, Каморина С.И.<sup>3</sup>,  
Филиппов А.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup> *Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия*

*Нижегородский государственный технический  
университета им. Р. Е. Алексеева, Дзержинск, Россия*

<sup>4</sup> *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.  
Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*  
[ahairullin@hotmail.com](mailto:ahairullin@hotmail.com)

В работе исследованы статистические термо- и pH-чувствительные амфифильные (со)полимеры на основе N-диалкиламиноалкил(мет)акриламида с акриловыми мономерами. Синтез сополимеров проводили методом радикальной полимеризации при температуре 70°C. Растворителями для сомономеров выступали: диоксан, толуол, изопропиловый спирт, диметилформамид, вода. Перед полимеризацией исходные смеси продували азотом для удаления растворенного кислорода. В качестве инициаторов полимеризации использовали 2,2'-азобисизобутиронитрил для органических растворителей и натриевую соль 4,4-азобис(4-цианпентановой) кислоты для водных систем.

Методами статического, динамического рассеяния света и турбидиметрии изучено влияние концентрации сополимеров N-диалкиламиноалкил(мет)акриламида с акриловыми мономерами на процессы самоорганизации в буферных растворах. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики определены в органических растворителях.

Получены температурные зависимости интенсивности светорассеяния и оптического пропускания, гидродинамических размеров, определены процентные соотношения частиц различных гидродинамических размеров.

Установлены температуры фазового расслоения в зависимости от концентрации. Показано, что сополимеры на основе N-диалкиламиноалкил(мет)акриламидов проявляют термочувствительность. С уменьшением концентрации увеличиваются температуры фазового перехода и ширина температурного интервала фазового расслоения.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00576 мол\_а.*

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

<b>A</b>		Fedorova O.	35
Abbasov H.F.	228	Fedotova V.S.	51,103
Abdulagatov I.M.	9	Filippov A.P.	35
Adolphs J.	470	Finenko A.A.	462
Afanasiev M.S.	414	Fonari M.S.	205,206
Affouard F.	19	<b>G</b>	
Agieienko V.N.	21	Gabrielyan L.S.	228
Alekhina Yu.A.	14	Georgi N.	470
Alexandrov A.A.	246	Gerasimov N. Yu.	87
Alfimov M.V.	20	Gerges J.	19
Almjasheva O.V.	261	Ghanbaja J.	242,301
Alopina E.V.	51,103	Ghazoyan H.H.	222
Amirova A.I.	35	Giancola C.	169
Andreev N.R.	329	Giba I.S.	137
Antipin I.S.	9	Giricheva N.I.	337
Antonova O.A.	121,122	Gläser R.	470
Artsiusheuski N.A.	462	Glukharev A.G.	443
Avramenko N.V.	226	Glumov O.V.	443
<b>B</b>		Goloshchapov A.N.	87
Babashkina M.G.	403	Gor Gennady Y.	12,36
Badelin V.G.	19,154,156,158,337	Gorieva V.G.	322
Baranchikov A.E.	246	Grigoryan Z.L.	222
Barannikov V.P.	19	Gromov S.P.	20,462
Baranov V.V.	96	Gruzdev M.S.	121,423,452
Baskakov S.A.	434	Gusarov V.V.	261
Baskakova Y.V.	434	<b>H</b>	
Batov D.V.	95,122	Hofmann J.	470
Batyrova R.G.	9	Holguin Qunones S.	94
Benoit Roux	38	Hui Li	38
Beregova D.A.	168,169	Huseynov G.M.	231
Bešter-Rogač M.	10	<b>I</b>	
Bichan N.G.	422	Idrissi. A.	240
Biondi M.	169	Imanov H.A.	231
Bogachev V.N.	462	Irtegovva I.G.	208
Bokova E.S.	471	Irzhak A.V.	434
Borovikova L.N.	189,194	Isaev A.Y.	403
Brilliantov N.V.	11,36	Ivanov E.V.	95,96
Buchner Richard	11	Ivanov V.K.	246,322
Budkov Yu.A.	421,467,470	Ivanova N.I.	226
<u>Burlakova E.B.</u>	<u>87</u>	<b>J</b>	
<b>C</b>		Jia-Mei Chen	15,347
Chernova E.B.	246	<b>K</b>	
Chernyshev Yu.S.	113	Kabirov D.N.	168,169,453
Cheshmedzhieva D.	470	Kalikin N.N.	467
Chibisov A.K.	20	Kalinichev A.G.	13,36,46
Chucheva G.V.	414	Kalmykov S.	35
Coropceanu E.B.	205,206	Kalugin O.N.	21
<b>D</b>		Kasparov V.V.	87
Dremova N.N.	434	Kazimirova E.G.	14
Drozd K.V.	284	Khalikov S.S.	236,274
Dudev T.	470	Khrapova E.K.	242,301
<b>E</b>		Khvorova L.S.	329
Egorova B.	35	Kipper A.I.	189
<b>F</b>		Kiselev D.A.	414
Fadeeva Yu.A.	423,452	Kiselev M.G.	39,240
Fattakhova Z.A.	373	Kladiev A.A.	121
Fedorov P.P.	246,322	Koifman O.I.	41,466
Fedorov Yu.	35	Koksharov S.A.	425

Kolesnikov A.L.	421,467,470	Möllmer J.	470
Konakov V.G.	32,443	Morozov O.A.	322
Koneva A.S.	112,113	Mozgova V.A.	422
Konovalov A.I.	9	Mozhzhukhina E.G.	67
Kopanichuk I.V.	112	Mulloyarova V.V.	137
Kornilova N.L.	425	<b>N</b>	
Kornyshev A.A.	13	Nadzharyan T.A.	14
Korobov M.V.	226	Neimark A.V.	18
Kotelnikova N.E.	193	Nevrova O.V.	87
Kovalenko G.M.	471	Nguyen B.	94
Kovarskii A.L.	87	Nguyen Tuan D.	168
Kraevskiy S.V.	46	Nizamutdinov A.S.	322
Kramarenko E.Yu.	14,37	Nomine A.	242,301
Krasilin A.A.	242,301	Noskov S.	15,38
Kravchenko A.N.	96	Novakovskaya Yu.V.	62,114,448
Kravtsov V.Ch.	205,206	Novikov D.O.	21
Krestyaninov M.A.	122	Nuriev V.N.	462
Kritskiy I.L.	466	<b>O</b>	
Kruchin S.O.	121,122	Odintsova O.I.	453
Kryachko E.V.	242,301	Oparin R.D.	240
Kudayarova T.V.	121	Osipenko A.A.	189,194,356
Kudryakova N.O.	422,423,452	Ovchenkova E.N.	422
Kulikova O.M.	41,466	<b>P</b>	
Kulyaev P.O.	72	Papanyan Z.K.	228
Kumar Y.	434	Parfenova A.M.	226
Kurapova O.Y.	443	Pastukhov V.I.	231
Kustov A.V.	95,121,122	Perlovich G.L.	260
Kuznetsov S.V.	246,322	Perov N.S.	14
Kuzovchikov S.M.	462	Petrov N.Kh.	20
<b>L</b>		Petrova L.S.	453
Lebedeva E.Yu.	95,96	Pham Thi L.	168
Levashov S.A.	414	Pidko E.A.	72
Lezova I.E.	327	Pisarev O.A.	189,194,354,356
Lobanov A.V.	478	Polikhronidi N.G.	9
Lomova T.N.	32,422	Polushin S.G.	327
Lozovan V.N.	205,206	Polyakova I.V.	189,194,354,356
Lukin N.D.	329	Polynski M.V.	72
Lyashchenko A.K.	21,50	Pominova D.V.	322
Lyskov N.V.	434	Popkov V.I.	261,301
Lytkin A.I.	19	Popov N.N.	462
Lyubimtsev A.V.	466	Popov P.N.	462
<b>M</b>		Presselt M.	16,433
Makarov V.V.	121,122	Proydakova V.Yu.	322
Makarova L.A.	14	<b>O</b>	
Malyuga A.A.	236,274	Qiang Cui	38
Mamardashvili N.Zh.	33	<b>R</b>	
Manin A.N.	284	Rebrikova A.T.	226
Marisov M.A.	322	Rockenbauer A.	231
Markarian S.A.	83,222,224,228	Rodnikova M.N.	114
Marov S.A.	423,452	Rogozhin V.B.	327
Marque S.R.A.	231	Rozanova A.R.	35
Masimov E.A.	228	Rumyantsev E.V.	93
Matveev V.V.	56	Rumyantseva M.N.	301
Mayakova M.N.	246,322	<b>S</b>	
Mayol L.	169	Safin Damir A.	403
Mezhevoi I.N.	154	Safonova E.A.	112,113
Michtchenko A.	434	Safonova L.P.	423,452
Mikhailidi A.M.	193	Salahub Dennis	38
Mkhitaryan A.S.	228	Sargsyan H.R.	222
Moiseeva A.A.	462	Scheblykin I.G.	17,420

Semashko V.V.	322	Zatikyan A.L.	224
Senyavin V.M.	226	Zubenko D.A.	35
Shahinyan G.A.	83	<b>А</b>	
Sharnin V.A.	168,169	Абдуллин А.Р.	295
Sheinin V.B.	41,466	Абзаева К.А.	97
Shilov I.Yu.	50	Абрамова Е.С.	343
Shilyaeva E.A.	448	Абрамович А.И.	97,115
Shmukler L.E.	423,452	Абсалямов Д.З.	69
Shudipto Kazi Amin	15	Авакян В.Г.	196
Shulga Y.M.	434	Агаева З.Р.	180
Shundrin L.A.	208,231	Агафонов А.В.	25,79,285,294,305, 338,339,342,469
Sivov A.A.	414	Агафонов М.А.	87
Smirnov V.I.	156,158	Агаян Г.М.	105
Smirnova A.I.	462	Агеева Т.А.	461
Smirnova N.A.	51,103,113	Аджиев С.З.	262,273
Smirnova N.L.	121,122	Адршина Е.А.	385
Solomonov A.V.	93	Азарова Л.А.	270,271
Solovieva S.E.	9	Акимшева Е.Ю.	314,315,342
Stepanov G.V.	14	Акопова О.Б.	237
Stoikov I.I.	435	Аксенова Ю.В.	419,434
Surov A.O.	260,332,466	Алдабергенов М.К.	335
<b>Т</b>		Алеева С.В.	80,162,423
Tarabukina E.B.	35	Александрийский В.В.	42,277,348,349
Terekhova I.V.	34,466	Александров А.И.	313
Tertyshnaya Yu.V.	478	Александров В.Д.	360,371,406
Tolstoy P.T.	137	Александрова Н.А.	45,57,58,111
Tong-Bu Lu	15,347	Алексеев Е.А.	306
Toshev N.	470	Алексеев Е.С.	50,110
Tournassat Christophe	46	Алексеева О.А.	275
Tyulyaeva E. Yu.	67	Алексеева О.В.	33,305,330,333
Tyunina E. Yu.	154,337	Алексеева О.М.	81,242
<b>U</b>		Алешина Л.А.	487
Usacheva T.R.	168,169,419,453	Алиев А.Р.	170
Ushakov E.N.	20	Алиев З.А.	170
Usol'tseva N.V.	462	Алиев И.Ш.	358,410
<b>V</b>		Алфимов М.В.	198
Vaksler Ye.A.	240	Аль Ансари С.В.	183,184
Valdès L.-C.	19	Альмяшева О.В.	26
Van Anh Ngo	15,38	Аманова А.В.	90
Vanin A.A.	112	Амарантов С.В.	115
Vatsadze S.Z.	462	Амиров Р.Р.	46,444
Vayer Marylène	46	Амирова А.И.	445
Vedernikov A.I.	20	Андрианов А.А.	399
Victorov A.I.	17,38	Андрианов Н.Т.	385
Vishnyakov A.	18	Аникеенко А.В.	113
Vitvitskiy A.I.	165,357,358	Аникина Е.А.	427
Vlasenko N.G.	236,274	Анисина С.В.	173
Volkova T.V.	466	Анненков В.В.	477
Voronin A.P.	284	Анохин А.С.	385
Voronov V.V.	246,322	Антина Е.В.	71,74,85,132,138,145, 149,163,427,434,444,456
Vu Xuan M.	168	Антина Л.А.	149,452,465
<b>X</b>		Антипин И.С.	134,135
Xia-Lin Dai	347	Антипинская С.А.	212
<b>Y</b>		Антипова М.Л.	98,99,106,107
Yakimova L.S.	435	Антонов А.С.	336
Yann Garcia	403	Антонова О.А.	120
Yapryntsev A.D.	322	Антонова О.С.	364
Yong-Liang Huang	347	Антосюк О.Н.	29
<b>Z</b>			
Zakharova G.S.	373		

Арсентьев М.Ю.	30	Березин М.Б.	59,65,71,85,145,149, 419,427,434,444,451,465
Артамонова О.В.	381	Березина Н.М.	59,429,467
Артемкина Ю.М.	229	Беспалова Ж.И.	406
Артюх Н.С.	367	Бирюкова И.В.	304
Архипов И.А.	237,278	Биткина О.А.	327
Асадчиков В.Е.	136	Блохин А.Н.	445,457
Асозода М.Ш.	140	Блохина Л.И.	474
Асхабова М.А.	333	Бобков А.С.	192
Атабекян Л.С.	111	Бобоев М.У.	53
Афанасьев М.С.	413	Бобров А.В.	78,436
Афанасьева Н.В.	329	Боброва Н.А.	129
Афинеевский А.В.	299,348	Богачев Н.А.	172,174,175
Ахмедов И.Р.	170	Богдан Т.В.	50,110
Ахмедов Э.Н.	247	Богданов С.П.	346
Ахмедова С.М.	166	Богомолова Е.Д.	341
<b>Б</b>		Боднарчук В.В.	300
Багирова С.Р.	166	Бойков А.Ю.	298
Багровская Н.А.	333	Бойцов Д.Е.	345
Баделин В.Г.	54,139,150,151, 152,153,154	Бойцова О.В.	282
Баев А.К.	22	Бокова Е.С.	202
Базанов А.В.	273	Болдырева Е.В.	344,396
Базанов М.И.	429,467	Бондаренко Г.В.	105,297,298
Байрамуков В.Ю.	30	Борило Л.П.	312
Балабаев Н.К.	105	Борисова И.А.	484
Балакаева И.В.	100	Боровикова Л.Н.	188,189,190,191
Балакин Ю.А.	387,388	Боровков Н.Ю.	119
Балицкая Л.В.	249,308,309,310	Бортникова О.Ю.	131
Балицкий В.С.	249,308,309,310	Борщев О.В.	235,275,319,320
Балицкий Д.В.	249,308	Бочаров П.С.	163
Балмаев Б.Г.	100	Брагина Н.А.	296
Балмасова О.В.	452,454	Бранчиков А.Е.	282
Балякин И.А.	62,292,293	Бричкин С.Б.	138
Банаква Е.А.	436,446	Бричков А.С.	480
Баранников В.П.	54,109,136,152	<u>Бурлакова Е.Б.</u>	<u>88,346</u>
Баринов С.М.	362,363	Бубликова Т.М.	309,310
Баско А.В.	232,345,447,449	Будагова Р.Н.	182
Батиста де Карвальо Л.А.Е.	102	Будник А.А.	388
Батищева Я.Г.	273	Бузник В.М.	31,486
Батов Д.В.	120	Букунов К.А.	396
Батуева Т.Д.	484	Булдакова Л.Ю.	291
Баулин В.Е.	184	Бумагина Н.А.	71
Баумер В.Н.	279	Бумбина Н.Б.	237
Бацанов С.А.	243	Бурилов А.Р.	31,427,439
Баярашов Е.Е.	426	Бурилова Е.А.	46,444
Бегларян А.А.	379,380	Бурмистров В.А.	277,348,349,390
Безбах И.Ж.	371,378	Бутман М.Ф.	25,301,413
Безбородов В.С.	75	Бухнер Р.	55
Безрядин С.Г.	89	Быкова М.А.	181
Бекчанов Д. Ж.	417	<b>В</b>	
Белов К.В.	102,103	Вавилова С.Ю.	260,337
Белорусов Д.А.	413	Вагапова Л.И.	31
Белусь С.К.	474	Валуева С.В.	385,458
Белых Д.В.	101	Вальцифер И.В.	398
Бельская Л.В.	383	Василёв В.А.	131,133
Беляев А.Н.	99	Васильева Н.А.	275
Беляев С.В.	271	Вацадзе С.З.	432
Березин Д.Б.	52,101	Веденяпин В.В.	262,273
Березин И.В.	296	Веденяпина Д.Г.	185

Ведерников А.И.	57,58,111,142, 174,196,197,198	Гетте И.Ф.	29
Ведесова Э.Л.	184	Гилева К.О.	48
Венедиктов Е.А.	52,93,344	Гилязева А.И.	438
Венер М.В.	331	Гиричева Н.И.	136,200,283,296
Вершинина И.А.	181,483	Глебов Е.М.	63
Веселова Ю.А.	109	Глебова И.Б.	323,346
Вилейшикова Н.П.	389,390	Глумов О.В.	394,431
Вирзум Л.В.	209	Глухарев А.Г.	459
Владимилова Н.А.	294	Глушко В.Н.	474
Владимилова С.В.	430	Гоголев Ю.Г.	365,366
Власенкова М.И.	342	Гоголишвили В.О.	48
Власов В.А.	405	Голованов Р.Ю.	232,447
Власов Д.А.	29	Голованова О.А.	173,410,411,412
Вовкотруб Э.Г.	165	Головашова Е.С.	461
Водянова О.С.	436,448,450	Головешкина Д.Ю.	197
Возяков А.О.	325	Головина В.С.	476
Волков А.Я.	259	Головушкин Б.А.	306
Волков В.В.	136	Голощипов А.Н.	81,88,242,346
Волков Ю.А.	273	Голубев В.А.	147
Волкова И.Ф.	47	Голубев Д.В.	223
Волкова М.А.	64	Голубева А.А.	294
Волкова Т.В.	118,289,455	Голубчиков О.А.	483
Волкова Т.Г.	377	Гончаренко А.А.	446
Волошин А.Э.	235,255,256, 275,319,320	Гончарова Г.Ю.	486
Волошин В.П.	23,72,73,127	Гопин А.В.	29,264,339
Воробей А.М.	64,286	Горбунова Т.И.	291
Воробьев А.С.	216	Гордиевская Ю.Д.	442,443
Воронин А.П.	289,331	Гориева В.Г.	307
Воронов В.В.	141,307	Горнухина О.В.	181,483
Воронова М.И.	224,299	Горобцов Ф.Ю.	392,484
Воронцов В.Б.	280	Гороховский А.В.	487
Ворончихина Л.И.	206	Горшкова М.Ю.	47
Воротынцев М.А.	194	Горянская В.А.	245
Ворох А.С.	291	Градобоева О.Н.	214
Вылегжанина М.Э.	458	Градова М.А.	116,440
Вьюгин А.И.	108,427	Граждан К.В.	167
Вьялкин Д.А.	451	Грачев А.И.	92
<b>Г</b>		Грачев М.К.	77
Гавриков А.В.	291	Гребенев В.В.	61,234,256,275,288,308
Гагарин И.Д.	29	Гребенников С.Ф.	343,480
Газизов А.С.	31,427	Грега М.Е.	265,482
Галанин Н.Е.	296	Гречин О.В.	146,147
Галашев А.Е.	216	Гржегоржевский К.В.	29
Галиева Ф.Б.	134	Григорьев М.В.	353,355
Галка А.Г.	258	Григорьев М.С.	223
Галяметдинов Ю.Г.	197,376	Григорян Г.С.	186,187
Гамов Г.А.	42,43	Григорян К.Р.	230
Гардымова А.П.	75	Григорян С.К.	186
Гармашов С.И.	233,335	Григорян Э.С.	47
Гасилова Е.Р.	458	Гридчин С.Н.	104,386,387
Гатина Э.Н.	272	Гринвальд И.И.	70
Гахраманов Т.О.	182	Гринева О.В.	40,129
Гашникова А.В.	42,43	Гришанов Д.А.	361
Герасимов Н.Ю.	88	Гришина Е.П.	40,212,213,271
Гегель Н.О.	266,340	Громов С.П.	45,57,58,111,142, 174,178,196,197,198
Герасимов Н.Ю.	346	Груздев М.С.	78,313,314,454
Герасимова Л.Г.	263	Грушевская А.И.	70
Герасимова Т.В.	338,339	Грушина В.В.	340
		Губанова Г.Н.	259,329

Губанова Н.Н.	30	Ефремова Е.П.	369
Губарев Ю.А.	55,108,109	<b>Ж</b>	
Губин С.П.	426,484	Жарникова Н.В.	237
Гулина Л.Б.	235,294	Жеглова Н.В.	59
Гуральник Е.Г.	464	Жиженков В.В.	343
Гуренко В.Е.	294	Жила М.Ю.	474
Гурина Д.Л.	98,99,106,107	Жохов А. А.	275
Гусаров В.В.	26	Жукова Л.Ю.	473,474
Гусарова Е.В.	105	Журавлев О.Е.	206
Гусев В.Ю.	48	Журавлева Ю.Ю.	266,340
Гусева Г.Б.	74,85,132,138, 145,427,456	Жураев М.М.	417
Гусейнов С.С.	108,109,330	<b>З</b>	
Гуськов А.П.	74	Забалов М.В.	203
Гугаковский А.К.	243	Завалишин М.Н.	42,43
Гущина А.С.	167	Загребельный О.А.	485
<b>Д</b>		Зажогин А.П.	389,390
Давлатшоева Дж.А.	53	Зайков Ю.П.	217,221,222
Давлетбаева И.М.	220	Зайнуллин О.Б.	61,234,288,331
Данилина В.В.	408	Зайцев В.В.	360
Данилова А.С.	179	Зайцев В.К.	298
Данилова И.Г.	29	Зайцева С.В.	66,117,125,126,127
Даниловцева Е.Н.	477	Закирьянов Д.О.	217,218
Данчевская М.Н.	252,267,276	Закирьянова И.Д.	143
Денисенко Ю.Г.	375	Залалтдинова А.В.	439
Денисова К.О.	245	Зарембо В.И.	370
Деревеньков И.А.	199	Зарембо Д.В.	370
Джабаров Е.Е.	180	Затикян А.Л.	230
Джалаладдинов Ф.Ф.	182	Захаров А.Г.	224,273,299,348
Дмитриева О.А.	55,157	Захаров Б.А.	344
Дмитриева С.Н.	197,198	Захаров Б.Г.	378
Добрян Е.И.	280,281	Захарова Г.С.	409
Докина Т.Н.	308	Захарова И.М.	305
Долгин А.С.	346	Захарова Н.В.	477
Долгова В.К.	251,264,339	Зданович С.А.	66,117,125,127,181
Долинина Е.С.	314,315,342	Зейналов С.Б.	182
Доманина Е.Н.	455	Зелинский С.Н.	477
Доронин Я.И.	133	Земова Ю.С.	367
Дрозд К.В.	284	Земцова В.М.	396
Дружинина А.В.	201	Зиганьшин И.Р.	321
Дружинина Е.С.	335	Зиятдинова Р.М.	376
Дунаев А.М.	130	Зозуля А.П.	371
Дымникова Н.С.	244	Золотова Н.С.	251
Дышин А.А.	160,162,296,297,298	Зотова Е.М.	40
<b>Е</b>		Зудина И.В.	266
Евдокимова О.Л.	342	Зулумян Н.О.	379,380
Егоров Г.И.	80,159,303	Зырянов В.Я.	75,249
Егорова А.А.	380	Зюзькевич Ф.С.	178
Ежов А.В.	296	<b>И</b>	
Ежов И.С.	319	Ивакин Ю.Д.	252,267,276
Елисеева О.В.	160,162,297,298	Иваненко В.И.	263,430
Емельченко Г.А.	275	Иванов В.К.	25,141
Ерзунов Д.А.	125	Иванов Д.А.	84
Ермаков А.С.	307	Иванов Е.В.	140
Ермаков С.С.	294	Иванов И.А.	251
Ермошин А.А.	29	Иванов К.В.	305
Ерохина Е.В.	302	Иванов С.Н.	192,200
Ершов П.М.	290	Иванова А.Г.	30,485
Ефимов А.Ю.	100	Иванова В.М.	392
Ефремова Е.И.	334	Иванова В.Ю.	89
		Иванова Д.Д.	268



Иванова Э.В.	301	Киселёв А.Н.	440
Иванова Ю.Б.	68,125,129	Киселев Д.А.	413
Ивашкевич А.Н.	44	Киселев М.Г.	102,103,160,162,164, 241,297,298,310
Ивлев Д.В.	164	Киселев М.Р.	56
Ивлев П.А.	199	Кислицын А.А.	353
Игнатова А.В.	200	Клименко И.В.	115,116
Идиятуллин З.Ш.	95	Клименко Л.С.	76
Ильин А.А.	245	Клинико В.А.	118
Ильин К.К.	408	Клычева М.М.	333
Ильина А.М.	280,281	Князев А.А.	376
Ильичева А.А.	364	Князева И.Р.	31
Ильясова А.Н.	232,345,449	Князева М.В.	135
Иманова Н.А.	180	Кобзев А.П.	30
Исаакян А.Р.	379,380	Коварский А.Л.	88
Исаева В.А.	170	Ковалёв С.И.	255,256,331
Исаева И.Ю.	340	Ковалёв Ю.С.	115
Исерович П.	195	Ковалева Д.С.	487
Исляйкин М.К.	349	Ковалева Л.К.	257,328
Исмаилов А.М.	358,359,410	Коваленко Г.М.	202
Ишенгулова А.Л.	183	Коваленко Д.А.	473
<b>К</b>		Коварский А.Л.	346
Каспаров В.В.	88	Кодинцев И.А.	265,294
Кадцын Е.Д.	113	Кожевникова Н.С.	291
Казак А.В.	300	Кожемякин Г.Н.	400.401.402
Казаков А.И.	86	Козерожец И.В.	270
Казиев Г.З.	94	Козик В.В.	374,480
Кайгородова Е.Ю.	152	Козленко А.С.	438
Какагасанов М.Г.	170	Козленко В.С.	307
Какуркин Н.П.	288	Козлов А.В.	209
Калагаев И.Ю.	70	Козлов В.А.	192
Калинина М.В.	394	Козлова А.С.	136
Калягин А.А.	149,465	Козлова Л.А.	258
Каманина Н.В.	27	Козлова Л.М.	257
Каморин Д.М.	463,488	Койфман О.И.	66,84,89,90,91,117, 118,124,125,126,127,192,277,348,349,461
Каморина С.И.	463,488	Кокорин М.С.	429
Каплан М.А.	364	Кокшаров С.А.	424,453
Капралова Т.С.	397	Колесников А.А.	203,382
Капустин Р.В.	70	Колкер А.М.	107,119,159,303,313
Караваев И.А.	334	Колосов А.Ю.	290,336
Карасев Н.С.	25,301,413	Комин А.В.	473,474
Карпачева Г.П.	472	Комиссарова О.А.	438
Карпенко А.С.	233	Коморников В.А.	61,234,288,331
Карузин К.А.	328	Комяк А.И.	389,390
Касенов Б.К.	373	Комяк Е.Н.	389,390
Касенова Ш.Б.	373	Конаков В.Г.	265,431
Кахраманова Ш.И.	182	Конарев П.В.	60,111,136
Кашарина Л.А.	486	Кондрашова Н.Б.	395,484
Квачадзе Н.Г.	343	Коновалов А.А.	364
Квятковская Л.В.	53	Кононов Л.О.	49
Кенес К.М.	335	Кононова Е.Г.	95
Кетков С.Ю.	225,226	Кононова С.В.	259,329
Кидяров Б.И.	403,404	Константинова Е.П.	399
Кийко С.А.	400	Конюшкин В.А.	307
Ким А.В.	73,127	Копица Г.П.	485
Ким В.П.	484	Копыгин К.А.	397
Ким Ю.А.	81,242	Коржавина Е.А.	185
Киппер А.И.	190,191	Корнейков Р.И.	430
Кириленко И.А.	271	Корнейчик О.Е.	282
Кирилэ Т.Ю.	457,459		
Кирпичева Е.Е.	305		

Коробейникова Е.Н.	401	Кузьмина Л.Г.	57,174,196,197,198,378
Королев В.В.	426,452,454	Кулишов А.А.	235,275,319,320
Корольков В.В.	410	Кульметьева В.Б.	324
Коротких Е.М.	191	Кумеев Р.С.	77,87
Корыткова Э.Н.	259	Кумеева Т.Ю.	326,429
Косвинцев О.К.	351,377	Куншина Г.Б.	430
Косенко Н.Ф.	380,418	Куранова Н.Н.	167
Косинская О.Л.	391	Курапова О.Ю.	265,393,431,482
Кособудский И.Д.	416	Курбатова М.С.	136,152
Костев А.И.	472	Курицына А.А.	139
Костырева Т.Г.	368	Курлыкин М.П.	459
Котельникова Н.Е.	487	Куропатов В.А.	225,226
Кочергин Б.А.	24	Курчавов Н.А.	178,196,197,198
Кочетов А.Н.	378	Курьяков В.Н.	268,269
Кочетова Л.Б.	227	Кустов А.В.	52,101,120,140
Кочкина Н.Е.	224,300,301,413	Кустова Т.П.	87,227
Краев А.С.	469	Кутжанова А.Ж.	214
Крамаренко Е.Ю.	442,443	Кутин А.А.	458
Красилин А.А.	26,319	Кутлимуратов Н.М.	417
Краснова С.Ю.	258	Кутяшева Н.В.	77
Крахалев М.Н.	75,249,469	Кушнир Е.А.	251
Крейсберг В.А.	276	Л	
Кременцова А.В.	81,242	Лабугин А.Н.	306
Крестьянинов М.А.	107,140,310	Лаврова Д.Г.	468
Кривандин А.В.	81,242	Лагодзинская Г.В.	86
Кривоногова Н.В.	371	Лазовский Д.А.	148
Кривоногова П.Л.	327	Лановецкий С.В.	351,377
Критская А.Ю.	71,444	Лапаев Д.В.	376
Критский И.Л.	77	Лаптинская Т.В.	49,86
Кроль Д.Г.	353	Лапыкина Е.А.	200
Кропотов С.Ю.	339	Лач Е.А.	57
Крупин А.С.	376	Лебедева А.Ю.	461
Кручин С.О.	52,100	Лебедева Е.О.	224
Кручинин С.Е.	157	Лебедева И.А.	428
Кручинина И.Ю.	30,485	Лебедева И.И.	395,398
Крылов А.В.	185	Лебедева Н.Ш.	55,108,109
Крылов Е.Н.	209	Лебедева Т.Н.	232,345,447,449
Крюкова А.Е.	136	Левданский В.А.	219
Крячко Е.В.	319	Левина М.А.	203
Ксенофонтов А.А.	85,145,163,456,465	Лепилова О.В.	80,162,305,423,453
Ксенофонтов А.В.	314	Лермонтов А.	53
Ксенофонтова К.В.	440	Липатова И.М.	250,311,312
Куанышбеков Е.Е.	373	Литманович А.А.	340
Кувшинова Е.М.	181	Лобанов А.В.	115,116,440,479
Кудаярова Т.В.	100	Лобинский А.А.	265,294
Кудрик Е.В.	127	Лобова Н.А.	57,58,111
Кудрякова Н.О.	40,78,212,213,271	Ломакина Т.Е.	393
Кудряшова З.А.	334	Ломова Т.Н.	452
Кузнецов В.В.	341	Лопатин М.А.	225,226
Кузнецов Н.Т.	176,392,396,484	Лосев Е.А.	344
Кузнецов С.В.	141,307	Лосев Н.В.	312
Кузнецова А.В.	89	Лугинина А.А.	141
Кузнецова А.С.	349	Лукьянов Б.С.	436,438
Кузнецова Р.Т.	419,434	Лукьянова М.Б.	436,438
Кузнецова С.А.	374	Лунин В.В.	64,286
Кузнецова Ю.В.	293	Лысенко А.А.	377
Кузьменок Н.М.	75	Любимцев А.В.	59,91
Кузьмин С.М.	318	Лютова Е.С.	312
Кузьмина И.А.	64	Ляпин А.А.	307
Кузьмина К.И.	64	Лясникова М.С.	235,255,275,319,320

Лященко А.К.	83,100,369	Минеева Н.С.	179,481
<b>М</b>		Мираминзода Ф.	51
Магомедов М.Н.	239,240	Митусова К.А.	189
Магсумов Т.И.	41,159,295	Михаилиди А.М.	487
Мазильников А.И.	220	Михайлов А.А.	361
Мазо М.А.	105	Михайлов О.В.	28
Майзлиш В.Е.	117,125	Михайлова А.В.	220
Майорова Л.А.	89,90,91	Михайлова К.В.	481
Макаров В.В.	101	Михалёв О.В.	179
Макаров Д.М.	80,159,303	Мицинов Б.П.	321
Макаров С.В.	43,90,199	Можжухина Е.Г.	67
Макарова А.А.	175	Моисеева А.А.	45
Макарова И.П.	61	Моисеева К.Е.	461
Макарова Л.И.	312	Мокрецов Н.Е.	386
Макарова О.В.	303,304	Мокрушин А.С.	396,484
Максимова А.А.	467	Молчанов Е.Е.	436,446
Максимова Л.А.	487	Монахов Л.О.	277,348
Малай В.И.	436,438	Монина Л.Н.	364
Малафеева Э.В.	481	Морозов О.А.	307
Малашенко А.А.	288	Морозов Ю.Н.	278
Малинкина О.Н.	266,340	Морыганов А.П.	244
Малова А.А.	271	Моторина Е.В.	67
Мальшева Н.Н.	49	Муравьев А.А.	134
Мальцева О.В.	148	Муравьева Г.П.	267,276
Мамардашвили Г.М.	76,148,152	Мураева О.А.	167,356
Мамардашвили Н.Ж.	68,123,124,129	Мурин И.В.	394
Мамедов У.А.	180	Мусаев М.Б.	237,278
Мамедова Г.А.	415	Мусаева С.М.	166
Мамедова М.В.	182	Мустафин Е.С.	373
Мамедова С.Г.	180	Мухамедиев М. Г.	417,350
Мамедова С.Ф.	45	Мясниченко В.С.	290,336
Мамчик Н.А.	382	Мясоедова В.В.	33
Манин А.Н.	284,307,345	<b>Н</b>	
Маноменова В.Л.	255,256,275	Набатов Б.В.	300
Марисов М.А.	307	Наволоцкая Д.В.	294
Маркарян Ш.А.	187	Наговицына О.А.	48
Маркин Г.В.	225,226	Назарова А.А.	438
Мартусевич А.К.	257,258,327,328	Накладов А.Н.	307
Мартьянов Т.П.	76,142,174	Насирова Б.Д.	166
Мартьянова Е.Г.	138	Наумова А.В.	178
Марфин Ю.С.	24,78,436,446,448,450	Неврова О.В.	88,346
Марченкова М.А.	300	Некрасова Л.П.	187
Масалов В. М.	275	Нечаев А.И.	394,398
Масалович М.С.	485	Нечаев Е.Г.	282
Масимов Э.А.	166,352	Низамутдинов А.С.	307
Масленникова Т.П.	259,272	Низомов З.Н.	140
Маслова М.В.	263,430	Никандров Е.М.	99
Матвеев В.А.	30	Никитина Л.В.	416
Махрова П.И.	469	Никифоров А.С.	196
Махсидов В.В.	486	Никифорова К.В.	265
Мачалаба Н.Н.	343	Николаев А.Л.	29,251,264,339
Медведев А.Г.	361	Николаев А.Ю.	217
Медведев Н.Н.	23,73,113,127	Николаев П.В.	399
Межевой И.Н.	150,125,153	Николаева Е.В.	143
Мелешко Т.К.	458	Никулин В.Я.	431,463
Меликян С.А.	379,380	Никулова У.В.	82,244
Мелихов И.В.	27,262,273	Нисина О.Е.	377
Мельников А.Б.	334	Новиков А.Н.	131,133
Мельникова Н.А.	394	Новиков В.Ф.	117
Меркушев Д.А.	436	Новиков И.В.	277,348,349

Новоселов Н.П.	207	Подвальная Н.В.	409
Носикова Л.А.	334,378	Подзорова Л.И.	364
Носков А.В.	330,333	Подзорова М.В.	369
Нугманова А.Р.	464	Подрябинкин Е.В.	255
Нужный Г.А.	486	Подъячева Е.С.	45
Нуранеева Е.Н.	74,138	Пойлов В.З.	351
Нуриев В.Н.	45,178	Покинтелица Е.А.	406
<b>О</b>		Покровская Е.А.	90
Овсянников А.С.	135	Покровский О.И.	64,286
Овчинников Н.Л.	25,301,413	Полуосьмак Е.А.	288
Овчинникова Л.С.	408	Полушина Е.С.	473
Оганов А.Р.	255	Полякова И.В.	191
Одинцова Е.Г.	98,99,106,107	Полякова К.А.	399
Ожегова Л.Д.	360	Поминова Д.В.	141
Ожогин И.В.	436,438	Помогаев В.А.	434
Озкан С.Ж.	472	Пономарева А.С.	406
Ольховой И.Д.	45	Пономаренко С.А.	235,275,319,320
Опарин Р.Д.	164,310	Попов А.И.	248
Оплачко М.В.	63	Попова Е.Н.	259,329
Орел В.Б.	69	Попова Т.В.	160,161,201,479,480
Орлова А.В.	49	Порозова С.Е.	325
Орлова М.А.	251	Постников В.А.	235,275,319,320
Остаева Г.Ю.	340	Потрекеева О.С.	426
Остроушко А.А.	29,245	Почивалов К.В.	232,345,447,449
Охрименко Т.М.	369	Почкина С.Ю.	176,177
<b>П</b>		Прищепа О.О.	75,249
Падня П.Л.	426	Прокопенко А.А.	434
Пажельцев В.В.	265	Промзелева М.А.	475
Пакина Ю.Д.	480	Пророкова Н.П.	260,326,337,429
Палатников М.Н.	303,304	Проскурина О.В.	335
Панаева Т.Д.	167,356	Проценко В.В.	233
Панасюк Г.П.	270,271	Прошин А.Н.	455,475
Панина Н.С.	99	Прудько В.В.	166,352
Папынов Е.К.	394	Прусов А.Н.	273,348
Паренаго О.О.	64,286	Прусова С.М.	273,348
Парфенюк В.И.	316,318	Прусский А.И.	487
Парфенюк Е.В.	314,315	Пугачев А.Д.	438
Пасечник Л.А.	291	Пугачев К.Э.	30
Пасечник С.В.	254,316	Пудова Н.Е.	288
Патрушев Д.А.	265	Пудовик М.А.	31,427,439
Пашкова Т.В.	313	Пузан А.Н.	279
Пенин М.Ю.	219	Пулхэм К.Р.	396
Пенькова О.И.	364	Пуховская С.Г.	68,125,129
Перлович Г.Л.	289	Пуша У.С.	245
Перминова В.А.	94	Пырова М.А.	179
Першин В.К.	280	Пырзу Д.Ф.	150
Першин П.С.	221,222	<b>Р</b>	
Петренко В.Е.	98,99,106,107	Рабданов М.Р.	358,359
Петричко М.И.	176	Рабданов М.Х.	358,410
Петрова Д.В.	441	Разина А.Б.	445,457
Петрова Н.С.	298	Разомасов Н.А.	486
Петухов А.Н.	70	Разумов В.Ф.	138
Петухов Д.М.	90	Рамазанова А.Г.	451,454
Пивоварова Л.Н.	272	Раменская Л.М.	40,212,213,271
Пимков Ю.В.	418	Рассохина Л.Ю.	131
Пинигина А.Е.	353,355	Рахимов Т.Х.	350
Писарев О.А.	188,189,190,191	Рахимова М.М.	51
Питева Ю.А.	100	Рахманова П.А.	131
Плужникова А.Д.	390	Рахронов И.Р.	51
Плющенко А.В.	188,189	Ремпель А.А.	62,292,293

Рзаева С.Г.	182	Селезнева Е.В.	61
Рогаткина Е.В.	362,363	Семашко В.В.	307
Рогачева А.О.	480	Семейкин А.С.	59,129,429,441,467
Родина А.А.	291	Семенов Е.А.	270
Родионова А.Н.	333	Семенова Т.Г.	374
Родичева Ю.А.	390	Семина О.А.	254
Родникова М.Н.	56,95,105	Сергеев Г.Б.	278
Рожкова Е.П.	344	Сергеев С.А.	316
Романенко Ю.В.	90	Сергиевский В.В.	48
Романов Н.В.	185	Сердюкова У.В.	245
Романовский В.И.	336	Сеткова Т.В.	249,308,309,310
Рубайло А.И.	219	Сидоров Н.В.	303,304
Рубашкин А.А.	194,195	Симоненко Е.П.	176,392,394,396,484
Рублева Н.В.	224,299	Симоненко Н.П.	176,484
Рудаков А.М.	48	Симоненко Т.Л.	394
Руднева Е.Б.	255,256,275	Симонова М.А.	431,460,463,477,488
Рудяк В.Ю.	249	Симонова О.Р.	117,118,126
Рузанов Д.О.	99	Симонова Ю.А.	131
Румянцев А.М.	319	Сиротинкин В.П.	364
Румянцев Е.В.	24,432,436, 440,450	Сироткин Д.А.	95
Румянцев Р.Н.	245	Сироткин Н.А.	128
Русанов А.И.	123	Ситникова О.Г.	333
Русейкина А.В.	353,355	Скобелева О.А.	300
Русских О.В.	245	Скорб Е.В.	437
Ручьева О. А.	360	Скоротецкий М.С.	320
Рыбакова А.И.	197	Скрипкин М.Ю.	172,174,175
Рыжков Н.В.	437	Славчева Г.С.	381
Рычков Д.А.	344,396	Смирнов В.И.	151
Рябочкина П.А.	307	Смирнов О.И.	486
<b>С</b>		Смирнов П.Р.	146,147,273
Савинкина Е.В.	223	Смирнова А.В.	459
Савичева А.Д.	79,342	Смирнова А.И.	237,296,300
Савонин П.В.	101	Смирнова В.Е.	259,329
Сагинтаева Ж.И.	373	Смирнова Е.А.	126
Садиков А.Ю.	463,488	Смирнова Н.Л.	101,120
Садикова Л.М.	439	Смирнова У.В.	145,163
Садыхова Ю.М.	31,439	Смоленцев А.Б.	63
Садыхова Г.К.	182	Смолобочкин А.В.	31,427
Сазонов С.К.	142,174,197	Смотрин В.А.	480
Саидгазиев А.Ш.	316	Смотрина Т.В.	160,161,201,479,480
Саликов Т.М.	41	Смотров М.П.	408
Салимова С.Р.	182	Смыков И.Т.	251
Сальников Д.С.	43,90,199	Соболева И.А.	150
Салюлев А.Б.	165	Соболь О.В.	360
Самойлов А.С.	328	Соколов Д.Н.	290,336
Сапегин Д.А.	329	Солдатова К.М.	296
Сапрыкина Н.Н.	259	Соловьев А.А.	254
Сарф Е.А.	383	Соловьев С.Н.	133
Саугина Н.В.	197	Соловьева Н.Д.	176,177
Сафонова Л.П.	78,144,145	Соловьева С.Е.	134,135
Сафронов А.П.	212,476	Солодов А.Н.	46,444
Сафронов В.В.	371,378	Соломонов А.В.	24
Сахно В.О.	365,366	Соломонов Б.Н.	41
Сашина Е.С.	207,210	Солонина И.А.	56,95
Свидченко Е.А.	319	Сорокина А. С.	360
Сдобняков Н.Ю.	290,336	Сорокина И.А.	314
Севастьянов В.Г.	176,392,396,484	Сорокина Н.И.	235,275,319
Северин А.В.	251,479	Сосновцева Т.В.	143
Седов И.А.	41,155,159,295	Соцкий В.В.	241
		Спиридонов И.А.	185

Спиридонова Н.А.	341	Томашевский И.А.	173
Спирин И.А.	70	Тополок Ю.А.	472
Спирин М.Г.	138	Третьяченко Е.В.	487
Стежка К.С.	202	Трофимчук Е.С.	362,363
Степнова А.Ф.	94	Туликова Е.Ю.	93
Стойков И.И.	426,438,464	Тургуналиева Д.М.	353,355
Стрелов В.И.	371,378,401	Туртубаева М.О.	373
Стрельников И.Г.	142,174	Тюнина В.В.	130
Стрельникова С.С.	385	Тюнина Е.Ю.	122,139,150,154
Ступикова С.А.	456	Тюрин Д.В.	66,127,461
Субботин А.А.	172	Тюрина В.О.	431,460,463,488
Суздальцев А.В.	216,217,221,222	<b>У</b>	
Супрунович Д.А.	469	Уголков В.Л.	323
Сурин Н.М.	319	Ужевская У. С.	245
Суров А.О.	331	Уклеев В.А.	30
Суров О.В.	224,299	Ульянова Е.С.	291
Сурсякова В.В.	219	Уметчиков В.А.	408
Сусанин А.И.	207	Усольцев С.Д.	436,448,450
Сугормин В.С.	75,249	Усольцева Н.В.	237,241,296,300
Суханов А.И.	474	Устимова М.А.	461
Сырбу С.А.	59,68,109,283,440	Устинович К.Б.	64,286
Сыромятников П.А.	185	Уткина Д.Д.	201
Сычева Г.А.	367,368	Ухин К.О.	394
<b>Т</b>		Ухов С.А.	171
Такей Е.	215	Ушаков Е.Н.	57,76,142,174,198
Таланова И.О.	377	<b>Ф</b>	
Тарабукина Е.Б.	97	Фабинский П.В.	219
Таран А.Л.	209,254	Фадеева И.В.	362,363
Таран Ю.А.	209,254	Фадеева Ю.А.	78
Тарасов Д.Н.	204	Файзуллоев Э.Ф.	53
Тарасова Г.Н.	130,154	Фалалеева Е.А.	257
Тарасюк И.А.	446	Фатуллаев Э.И.	97
Таусарова Б.Р.	215	Федоров А.Ю.	344
Ташмухамедов Ф.Р.	214	Федоров М.С.	200,283
Темникова М.С.	459	Федоров П.П.	141,248,307
Теньковцев А.В.	445,457,459	Федоров Ю.В.	92,461
Теплоногова М.А.	372	Федорова И.В.	144,145
Теплякова Н.А.	303	Федорова О.А.	92,461
Терехова И.В.	77,87,455,475	Федосеев В.Б.	70,238,253,317
Терещенко Е.Ю.	300	Федосеева Е.Н.	238,253
Терзиян Т.В.	212,367,476	Федотова М.В.	55,157
Терзян А.М.	379,380	Федянин И.В.	179
Тертышная Ю.В.	369	Фейзер К.А.	249
Тесакова М.В.	316	Феофанов Д.А.	219
Тигер Р.П.	203,204	Феофилова М.А.	257
Тигина Н.И.	185	Филатов А.А.	217,221,222
Тимаков Е.А.	483	Филатов А.В.	179
Тимаков И.С.	61,234,288,331	Филатова Н.В.	380,418
Тимин А.С.	432	Филимонова Ю.А.	316,318
Тимофеева Л.М.	83,131	Филиппов А.П.	97,431,445,457, 459,463,477,488
Титов В.А.	128	Филиппов И.А.	283
Тихонов Е.В.	255	Фомин А.С.	362,363
Тихонов Н.С.	99,106	Фомина М.В.	178,196
Ткачев Н.К.	217	Фомина Н.А.	341
Ткачёв С.В.	484	Фридман О.А.	483
Тоболина А.И.	445,457	<b>Х</b>	
Товстун С.А.	138	Хайбрахманова Д.Р.	155
Токарева А.А.	185	Хайруллин А.Р.	431,463,488
Толмачев М.В.	174	Хакимов М.С.	427
Толстой В.П.	265		

Халиков М.С.	237,278	Шапиев И.М.	359
Халиков С.С.	237	Шапошников Г.П.	296
Халилова М.И.	182	Шарнин В.А.	42,64,170
Халитов К.Ф.	117,325	Шахбазова Г.М.	352
Халитов Ф.Г.	117,325	Шведова М.А.	381
Хамова Т.М.	485	Шейнин В.Б.	84
Ханин Д.А.	308	Шекунова Т.О.	287
Харитонов Н.В.	90,91	Шелепова Е.А.	73,127
Харитонов Н.И.	427	Шеханов Р.Ф.	386,387
Харламов С.С.	254,316	Шиббаева В.Д.	413
Хахалин А.В.	214	Шиладжян А.А.	230
Хлебникова А.М.	364	Шилова О.А.	30,323,394,485
Хмелевская Ю.А.	481	Шинкаренко А.В.	124
Ходов И.А.	102,103,148,286,421	Шипалова М.В.	78,436
Холодков И.В.	300	Шипилов Д.А.	77
Холодкова А.А.	267	Шиповская А.Б.	266,340
Хонина Т.Г.	266	Ширинян В.З.	63
Хорошева Э.И.	276	Широкова Е.В.	56
Хорошилов А.В.	56	Шихова С.В.	29
Хорт А.А.	290	Шичалин О.О.	394
Хохлова А.Ю.	42,43	Шишкина С.В.	279
Храменкова А.В.	406	Шишулин А.В.	70,317
Храпова Е.К.	319	Шмелева Д.В.	254,316
Хритохин Н.А.	375	Шмуклер Л.Э.	78
Худавердиев Р.А.	182	Шпагилев Н.И.	199
<b>Ц</b>		Шумилова И.	125
Цебрикова Г.С.	184	<b>Щ</b>	
Целищев Ю.Г.	394,395	Щебетовская Н.В.	398
Цивилева Е.Н.	132	Щебетовский Е.М.	398
Цыганова А.А.	384,412	Щеглова Н.В.	160,161,201,479,480
<b>Ч</b>		Щербаков В.В.	229
Чалых А.Е.	82,244	Щукина Е.С.	263
Чебрякова А.И.	118	<b>Э</b>	
Чевела В.В.	89	Эмирасланова Л.Л.	410
Чекунова М.Д.	122	Эмомадова Ш.С.	51
Ченцова Е.В.	176,177	Эпов О.А.	219
Червонова У.В.	313,314	Эшова Г.Б.	53
Черкасов Д.Г.	408	<b>Ю</b>	
Черникова Е.Ю.	92	Южакова К.Р.	406
Черноусова И.И.	411	Юрина Е.С.	55,108,109
Чернышев В.В.	278	Юрицын Н.С.	415
Чеснокова Н.А.	167	Юров М.Ю.	232,345
Чибунова Е.С.	87	Юсова А.А.	311
Чижова Н.В.	123,124	<b>Я</b>	
Чмелюк Н.С.	185	Яблонский С.В.	300
Чувашов В.Э.	324	Ягубов А.И.	180
Чуев Г.Н.	157	Якиманский А.В.	458
Чуловская С.А.	318	Якимова Л.С.	464
Чураков А.А.	397	Яковлев И.В.	190
Чучева Г.В.	413	Яковлева Е.П.	297
<b>Ш</b>		Ямановская И.А.	285,294,339
Шабанов А.В.	75	Янин Д.В.	258
Шабловский О.Н.	353	Янченко М.Ю.	291
Шавырин А.С.	225,226	Япрынцев А.Д.	141,282,291
Шагурин А.Ю.	436	Ярко Е.И.	295
Шажко Я.В.	360	Яхно В.Г.	211
Шайымова Ю.Р.	46,444	Яхно Т.А.	211
Шалаева Е.В.	291		
Шаламова Е.С.	251		
Шапеев А.В.	255		

## СОДЕРЖАНИЕ

Доклады приглашенных лекторов КЛАСТЕРА КОНФЕРЕНЦИЙ	9-18
Пленарные доклады КЛАСТЕРА КОНФЕРЕНЦИЙ	19-35
Лекции Летней школы-конференции молодых ученых «Моделирование умных материалов»	36-39
Тезисы докладов XIII Международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах»	40-232
Тезисы докладов X Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»	233-418
Тезисы докладов Международного симпозиума «Умные материалы».	419-488
Алфавитный указатель	489-501
Содержание	502
Рекламные материалы	

### КЛАСТЕР КОНФЕРЕНЦИЙ 2018:

**XIII Международная научная конференция  
«Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах»**

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

**Международный симпозиум «Умные материалы»  
(Тезисы докладов)**

*Тезисы докладов опубликованы в авторской редакции*

Организационный комитет благодарит за финансовую поддержку  
Российский фонд фундаментальных исследований (проекты № 18-03-20035 и № 18-33-10017 мол\_г)

**ISBN 978-5-904580-56-8**

Подписано в печать 09.06.2018 г.

Формат 60x84 1/8. Печать офсетная. Печ. л. 63,25. Усл. печ. л. 58,83.

Тираж 280 экз. Заказ № 14945.

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

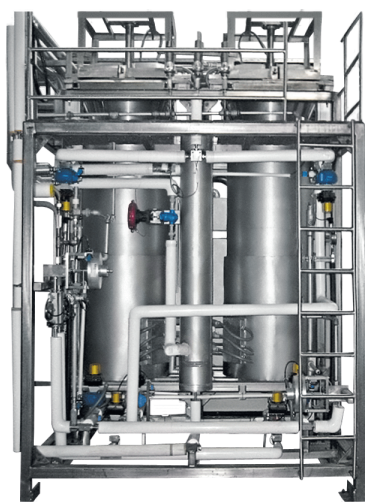




Сверхкритические флюидные технологии –  
платформа «зеленой» химии для фармацевции  
и биотехнологий

## СКФ хроматография

- Разделение в 3–5 раз быстрее, чем в ВЭЖХ
- Стоимость расходуемых растворителей в 10–100 раз ниже, чем для аналогичных разделений в ВЭЖХ
- Эффективное разделение энантиомеров



## СКФ экстракция

- Физиологическая безопасность растворителя (диоксид углерода)
- Возможность работы с термолабильными соединениями
- Отсутствие стадии осушки (удаления) растворителя
- Эффективная очистка белков и полисахаридов без деградации

## СКФ микронизация

- Широкий диапазон возможностей по получению требуемого размера частиц (нано-микро)
- Микронизация термически неустойчивых соединений
- Получение частиц с требуемым распределением по размеру (моно- или полидисперсность порошка)
- Отсутствие стадии сушки
- Возможность получения порошков полимеров, инкапсулированных активным ингредиентам



ЗАО «ШАГ»

119002, Москва,  
Карманицкий пер., 9  
Арбат Бизнес Центр, офис 501А  
Тел.: (495) 956-1309  
Факс: (495) 956-1310  
[www.schag.ru](http://www.schag.ru)

- Полный спектр оборудования для осуществления СКФ технологий от лабораторных ([www.schag.ru](http://www.schag.ru)) до пилотных и промышленных систем ([www.thar.ru](http://www.thar.ru))
- Собственная научно-исследовательская база
- Издание научно-практического журнала «Сверхкритические флюиды: теория и практика» ([www.scf-tp.ru](http://www.scf-tp.ru))

# 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 монокристалльной 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: Thermo Fisher Scientific (former FEI Company), Rigaku Oxford Diffraction, Applied Photophysics, Molecular Devices, IonTOF, Kratos, Keyence, Olympus, Xenocs, и другие.



## Совершенный прибор для динамической сорбции паров

### Динамическая сорбция паров со скоростью звука



#### Возможности:

- Органические пары, пары воды и кинетика сорбции газов
- Совместная сорбция двух газов или паров
- Сорбция органических паров в условиях постоянной влажности
- Измерение и управление парциальным давлением в реальном времени
- Изотермы сорбции паров воды в диапазоне от 5 до 85 °C
- Изотермы сорбции паров органических веществ в диапазоне от 5 до 50 °C
- *In situ* сушка и активация образцов до 300 °C
- Дополнительный цветной видеомикроскоп 200x и дополнительное оптоволокно для регистрации спектров
- True0™ сушка при 0.0% влажности

[www.SurfaceMeasurementSystems.com](http://www.SurfaceMeasurementSystems.com)



Официальный дистрибьютор в РФ - ООО «СокТрейд Ко»

Офис: Москва, ул. Орджоникидзе 11, стр. 3

Адрес для корреспонденции: 119071, г. Москва, а/я 22

Тел. +7(495) 604-44-44 Факс: +7(495) 234-47-66

[info@soctrade.com](mailto:info@soctrade.com), [soctrade@mail.ru](mailto:soctrade@mail.ru)

[www.soctrade.com](http://www.soctrade.com)

## Компания Фотокор

Компания "Фотокор" занимается разработкой и производством оборудования для анализа дисперсных частиц в жидкостях с использованием методов динамического и статического рассеяния света. Наши приборы позволяют определять размер частиц и дзета-потенциал нанометрового и субмикронного диапазона, а также молекулярную массу полимеров. Подобные измерения важны как для фундаментальных и прикладных исследований в различных областях науки, так и для контроля и управления технологическими процессами в современных отраслях промышленного производства.

У нашей компании имеется ряд уникальных разработок и методик для измерения размеров частиц в малопрозрачных и высококонцентрированных дисперсных средах, в том числе для изучения коллоидных свойств нефтяных и газоконденсатных систем. Мы поставляем приборы, укомплектованные высокостабильными лазерами различной мощности и длины волны, включая инфракрасный диапазон спектра. Системы счета фотонов с использованием лавинных фотодиодов обеспечивают максимально-возможную чувствительность наших приборов.

Приборы Photocor широко используются в научно-исследовательских институтах, ведущих университетах и высокотехнологичных компаниях во всем мире. Наша компания успешно сотрудничает с различными организациями и активно участвует в перспективных научно-исследовательских проектах. Мы имеем большой опыт разработки и поставки заказчикам индивидуальных конфигураций приборов для решения специфических задач.

## Анализаторы частиц Photocor

Анализаторы частиц Photocor предназначены для измерения следующих характеристик дисперсных частиц:

- Размер частиц
- Дзета-потенциал
- Молекулярная масса полимеров

Модельный ряд приборов Photocor:

- Спектрометр рассеяния света Photocor Complex
- Анализатор размеров частиц и дзета-потенциала Photocor Compact-Z
- Анализатор размеров частиц Photocor Compact
- Миниатюрный анализатор размеров частиц Photocor Mini

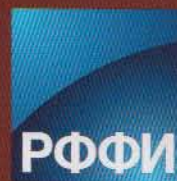
Унифицированная модульная конструкция позволяет создавать различные модификации приборов, что дает возможность пользователю выбрать для себя конфигурацию прибора наиболее соответствующую его задачам и бюджету.

# Кластер конференций проводится при поддержке



**ФАНО России**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ



**PHOTOCOR**



**INTERTECH Corporation**

ISBN 978-5-904580-56-8



9 785904 580568