ИХР РАН

IX Международная научная конференция

КИНЕТИКА и МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.

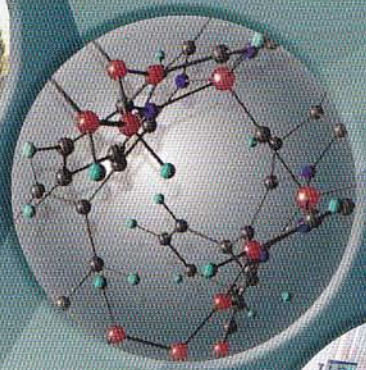
Кристаллизация и материалы будущего

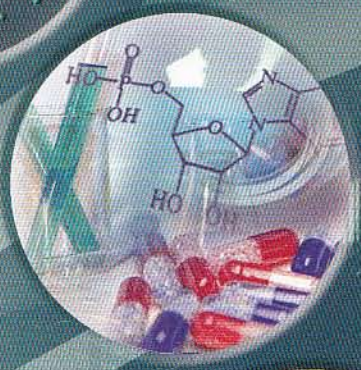
IV Всероссийская школа молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

13-16 сентября 2016 г.

г. Иваново, 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

IX Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего"

13 - 16 сентября 2016 г.
г. Иваново, Россия

ОРГКОМИТЕТ

Председатель оргкомитета
чл.-корр. РАН Мелихов И.В. (МГУ, Москва)
Сопредседатели
проф. Захаров А.Г. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)
Ученый секретарь
к.х.н. Алексеева О.В. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Агафонов А.В. (ИХР РАН, Иваново)
акад. РАН Алдошин С.М. (ИПХФ РАН, Черноголовка)
чл.-корр. РАН Алымов М.И. (ИМЕТ РАН, Москва)
д.ф.-м.н. Баграташвили В.Н. (ИПЛИТ РАН, Москва)
акад. РАН Банных О.А. (ИМЕТ РАН, Москва)
чл.-корр. Бачурин С.О. (ИФАВ РАН, Черноголовка)
д.х.н. Бердоносов С.С. (МГУ, Москва)
акад. РАН Бузник В.М. (ВИАМ, Москва)
чл.-корр. РАН Гудилин Е.А. (МГУ, Москва)
чл.-корр. РАН Гусаров В.В. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург)
чл.-корр. РАН Донцова О.А. (МГУ, Москва)
д.х.н. Душкин А.В. (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)
акад. РАН Иевлев В.М. (МГУ, Москва)
акад. РАН Каблов Е. Н. (ВИАМ, Москва)
проф. Каманина Н.В. (ОАО "ГОИ им. С.И. Вавилова", С.-Петербург)
проф. Кесслер В. (Швеция)
чл.-корр. РАН Койфман О.И. (ИГХТУ, Иваново)
д.х.н. Козик В.В. (ТГУ, Томск)
проф. Колкер А.М. (ИХР РАН, Иваново)
акад. РАН Кузнецов Н.Т. (ИОНХ РАН, Москва)
проф. Кулов Н.Н. (ИОНХ РАН, Москва)
акад. РАН Лунин В.В. (МГУ, Москва)
акад. РАН Ляхов Н.З. (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)
проф. Наркевич И.А. (СПХФА Минздрава России, С.-Петербург)
проф. Перлович Г.Л. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Сырбу С.А. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Усольцева Н.В. (ИвГУ, Иваново)
проф. Федоров П.П. (ИОФ РАН, Москва)
д.т.н. Халиков С.С.(ИНЭОС РАН, Москва)
акад. РАН Цивадзе А.Ю. (ИФХЭ РАН, Москва)
акад. РАН Чурбанов М.Ф. (ИХВВ РАН, Н.Новгород)
проф. Шарнин В.А. (ИГХТУ, Иваново)
акад. РАН Шевченко В.Я. (ИХС РАН, С.-Петербург)
чл.-корр. РАН Шибаев В.П.(МГУ, Москва)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель программного комитета
проф. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)

Члены программного комитета:
проф. Агафонов А.В. (ИХР РАН, Иваново)
акад. РАН Бузник В.М. (ВИАМ, Москва)
проф. Колкер А.М. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Перлович Г.Л. (ИХР РАН, Иваново)
чл.-корр. РАН Шибаев В.П. (МГУ, Москва)

ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ

Ефремова Л.С. (ИХР РАН, Иваново)
Иванов К.В. (ИХР РАН, Иваново)
Куликова Л.Б. (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)
Рябова В.В. (ИХР РАН, Иваново)
Трусова Т.А. (ИХР РАН, Иваново)

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

IV Всероссийская школа молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации

13 - 16 сентября 2016 г.
г. Иваново, Россия

Конференция и школа проводятся при участии и поддержке:

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

ООО «СокТрейд Ко»

ООО "ГАЛА-ТРЕЙД"

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ: ОТ НАНОКРИСТАЛЛА ДО ПРОМЫШЛЕННОГО КРИСТАЛЛИЗАТОРА

Мелихов И.В.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: melikhov@radio.chem.msu.ru

Судя по публикациям последнего десятилетия, кристаллизация как форма упорядочивания веществ нашей Галактики является важным объектом исследования, причем интерес к этому объекту возрос после разработки методов визуализации атомов и молекул при их переходе из пересыщенной среды в кристалл. Кроме того, пришло понимание того, что разработка оптимальных технологий кристаллических материалов нового поколения без данных о связи молекулярного движения со свойствами продуктов кристаллизации практически нереализуема. Экспериментальных данных о такой связи получено много, но большинство из них трудно включить в общую модель кристаллизации. Вследствие этого стала актуальной разработка методологии изучения элементарных актов кристаллизации в системах разного масштаба от одиночного нанокристалла до промышленного кристаллизатора.

В рамках такой методологии целесообразно реализовать поэтапное накопление информации о элементарных процессах в кристаллизаторе промышленного масштаба, в котором происходит кристаллизация модельного вещества. На первом этапе следует провести имитацию процессов, которые могут иметь место на малом участке объема промышленного кристаллизатора, используя лабораторный аппарат малого объема (микрокристаллизатор).

На втором этапе необходимо имитировать процессы, обусловленные взаимодействием малых участков промышленного кристаллизатора, с помощью укрупненного лабораторного аппарата (мезокристаллизатора),. а на третьем – реализовать масштабный переход от мезокристаллизатора к промышленному аппарату (макрокристаллизатору). При этом на первом этапе следует накопить информацию о кинетике массовой кристаллизации в микрокристаллизаторе, достаточную для определения частот зарождения нанокристаллов, присоединения молекул к ним и отрыва молекул от них в стационарных условиях. На втором этапе необходимо, используя мезокристаллизатор, выявить связь указанных частот с интенсивностью термических, механических и химических воздействий, при которых кристаллы модельного вещества приобретают необходимые свойства при минимальных энергетических затратах.

На третьем этапе целесообразно разработать математическую модель макрокристаллизатора, у которого малые участки взаимодействуют аналогично мезокристаллизатору, а молекулярное движение на каждом участке близко к найденному в микрокристаллизаторе. Есть основания утверждать, что такая модель приведет к успешным вычислительным экспериментам по отбору конструкций кристаллизатора, обеспечивающих минимальные затраты на получение продуктов кристаллизации.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГИДРОКСИАПАТИТЕ В ПРОЦЕССЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Иевлев В.М.[1,2], Костюченко А.В.[3]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*
[2]*Воронежский государственный университет, Воронеж*
[3] *Воронежский государственный технический университет*
E-mail: rnileme@mail.ru

Предпосылки к рассмотрению механизма пластической деформации в керамике гидроксиапатита (ГА): большая доля необратимой компоненты деформации; отличная от материалов с дислокационным механизмом пластической деформации зависимость твердости от структурного состояния; малая вероятность образования дислокаций деформационного происхождения в объеме зерен, обусловленная сложным составом, большой длиной векторов полной трансляции, равной параметрам решетки, большой величиной энергии дислокаций, превышающей не менее чем на порядок энергию дислокаций в металлах; отсутствие дислокаций деформационного происхождения в объеме зерен; уменьшение размера зерен и изменение фазового состава в зоне действия индентора при наноиндентировании нанокристаллических покрытий ГА; структурные превращения в компактной керамике ГА в условиях всестороннего обжатия (6 ГПа). Предложен недислокационный механизм пластической деформации, в основе которого может быть проскальзывание кластеров Познера.

Работа поддержана грантом РФФИ (№15-03-09186).

ПРОЦЕССЫ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ БЕЗ ФОРМИРОВАНИЯ КЛАССИЧЕСКОГО КРИТИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША НОВОЙ ФАЗЫ

Альмяшева О.В.[1,2], Красилин А.А.[1], Ломанова Н.А.[1], Гусаров В.В.[1]
[1]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Перетбургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*
victor.v.gusarov@gmail.com

В работе анализируются процессы зародышеобразования, для которых не применима классическая термодинамическая модель критического зародыша. Прежде всего, рассматриваются следующие случаи формирования зародышей твердой фазы: 1) образование наночастиц типа «ядро-оболочка», 2) формирование соединений с параметрами элементарной ячейки, превышающими размер критического зародыша, определенный при термодинамических расчетах, 3) формирование наносвитков. Для перечисленных случаев формулируется понятие критического состояния вещества в котором формируются зародыши новой фазы.

Экспериментально исследованы процессы формирования наноструктур различной морфологии в системах ZrO_2-R_2O_3 (R=Y, Gd), $Bi_4Ti_3O_{12}$-$BiFeO_3$, (MgO, NiO)-SiO_2-H_2O и показано, что их образование из исходной композиции проходит через некоторые критические состояния вещества, природа которых не может быть описана классической термодинамической моделью критического зародыша.

Особенность зародышеобразования в системе ZrO_2-R_2O_3 состоит в формировании наноструктуры на основе неравновесной фазы с распределенным в пространстве положением компонентов, которое в первом приближении может рассматриваться как структура типа «ядро-оболочка».

В системе $Bi_4Ti_3O_{12}$-$BiFeO_3$ формируются слоистые фазы Ауривиллиуса $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ с параметрами перовскитоподобного блока, достигающими нанометровых значений и превышающими, таким образом, размеры термодинамически рассчитанного критического зародыша.

Критические состояния при образовании гидросиликатных наносвитков различной морфологии на основе систем (MeO, MO_n)-SiO_2-H_2O не связаны непосредственно с размером частиц, а зависят от соотношения значений реальной и равновесной кривизны скручивающегося напряженного гидросиликатного бислоя.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-13- 10252).

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ: ЭФФЕКТ ПРОСВЕТЛЕНИЯ, УВЕЛИЧЕНИЕ МИКРОТВЁРДОСТИ, МОДИФИКАЦИЯ РЕФРАКТИВНЫХ И ФОТОПРОВОДНИКОВЫХ ПАРАМЕТРОВ

Каманина Н.В.
АО «ГОИ им.С.И.Вавилова», Кадетская линия В.О., д.5, корп.2, Санкт-Петербург, 199053, Россия,
e-mail: nvkamanina@mail.ru
СПбЭТУ «ЛЭТИ», ул.Проф.Попова, д.5, Санкт-Петербург, 197376, Россия

Изучение физико-химических эффектов в новых структурированных неорганических и органических функциональных является востребованным в силу того, что конструкционные устройства на основе этих материалов применяются для целей телекоммуникаций, дисплейной, лазерной, биомедицинской техники, в промышленном производстве. При этом стоит отметить, что **лазерные методы имеют существенные преимущества, как-то:** высокое качество напыляемых покрытий, модифицирующих поверхность материалов; высокая степень соответствия катионной стехиометрии формируемых пленок составу подложки матричного материала; высокая морфологическая однородность формируемой пленки покрытия; весьма высокая для тонкопленочных методов скорость напыления; практически полное отсутствие загрязнений пленки компонентами материалов камеры. Кроме того, **лазерные методы информативны**, поскольку энергия оптического фотона лежит в диапазоне электронных и колебательных переходов в веществе, следовательно, это обстоятельство позволяет использовать свет, а более конкретно, именно лазерное излучение, для получения уникальной информации о структурных, спектральных, рефрактивных и механических свойствах материалов, о проявлении новых и подтверждении классических эффектов в них.

В данной работе кратко показывается перспективность процесса структурирования как поверхности (*на примере неорганических материалов*), так и объёма (*на примере органических систем*) материалов, для создания новых композитов с уникальными физико-химическими свойствами.

При структурировании поверхности модельных неорганических материалов, как-то: KCl, NaCl, KBr, MgF_2, др. – рассматривается ионно-ковалентная «пришивка» углеродных нанотрубок с малым показателем преломления на уровне 1.1 и высоким модулем Юнга на уровне 1.5-5.5 ТераПаскаль к поверхности матриц, как индикатор просветления, упрочнения материалов, изменения их сопротивления и лазерной прочности. С применением разработанной лазерной технологии ориентированного осаждения углеродных нанотрубок на поверхность оптических материалов УФ-ИК-диапазона спектра, а также на проводящие ITO-слои, проведено исследование спектра пропускания, микротвёрдости, прочности на истирание, лазерной стойкости, изменения сопротивления и гигроскопичности. Используется CO_2-лазер на длине волны 10.6 микрометров с мощностью 30 Вт. Лазер функционирует в квази-непрерывном режиме, мощность лазерного излучения составляет ~30 Вт, ширина пятна излучения ~5 мм, скорость движения пучка при обработке разных материалов составляет 1-3 см×с$^{-1}$. Формируется пятно сложной формы («гребёнка»), что позволяет создавать «штрихи»-бороздки на поверхности изучаемых материалов, включая «мягкие» монокристаллы УФ и ИК-диапазона, полупроводниковые гетероструктуры и ITO-контакты. При нанесении углеродных нанотрубок используется дополнительное их ориентирование в электрическом поле напряженностью 50-600 В×см$^{-1}$.

При структурировании объёма модельных полимеров и жидких кристаллов: изменение рефрактивных параметров рассматривается, как индикатор изменения фотопроводниковых, спектральных и структурных свойств. С использованием схемы четырёх-волнового смешения лазерных пучков в наносекундном диапазоне длительностей, на длине волны второй гармоники неодимового лазера 532 нм, при варьировании, как плотности энергии записи, так и пространственной частоты, проведено исследование изменения рефрактивных свойств большой группы сопряжённых органических материалов путём регистрации дифракционной эффективности в режиме дифракции Рамана-Ната. Рассчитаны значения свето-индуцированной добавки к показателю преломления и определён диапазон изменения кубичной нелинейности и нелинейной рефракции. Установлено, что данные величины сравнимы с таковыми, получаемыми для объёмных кремниевых структур. При этом технология получения тонких плёнок сопряжённых органических материалов существенно проще, а толщина отличается на порядок.

Объяснение изменению рефрактивных свойств органических сопряжённых систем при структурировании объёма среды дано в рамках существенного роста поляризуемости, дипольного момента и пути переноса носителей заряда от внутримолекулярного донора электронов не на внутримолекулярный, а на межмолекулярный акцептор с повышенным сродством к электрону и способностью к делокализации не одного, а большего числа носителей

Приведённые данные частично представлены в работах [1-8], получены в отделе «Фотофизика сред с нанообъектами», АО «ГОИ им.С.И.Вавилова», Санкт-Петербург в ходе выполнения исследований, к которым были привлечены аспиранты «ЛЭТИ», ГОИ и «ИТМО»: А.А.Кухарчик, С.В.Лихоманова, Н.А.Шурпо, П.В.Кужаков, Ю.А.Зубцова, а также квалифицированные сотрудники отдела: к.физ.-мат.н. С.В.Серов, к.физ.-мат.н. В.И.Студёнов и ст.н.с. П.Я.Васильев. Исследования частично были поддержаны грантом РФФИ No.13-03-00044 (2013–2015), проектом Минпромторга «Нанокоатинг-ГОИ (2012-2015) и рамочной европейской программой FP7, Marie Curie Action, Project “BIOMOLEC” (2011–2015).

1. Н.В. Каманина, К.Ю.Богданов, П.Я.Васильев, В.И.Студёнов, *Российский нанотехнологии, Раздел «Исследования и разработки»*, 2009, **4**, №9-10, 7, http://www.nanoru.ru/issue.asp?issueid=640601
2. Патент России № 2355001 (RU 2 355 001 C2), приоритет от 09.01.2007; зарег. в Гос. реестре изобретений РФ 10.05.2009. «Оптическое покрытие на основе углеродных нанотрубок для оптического приборостроения и наноэлектроники», авторы: Н.В. Каманина П.Я. Васильев.
3. Патент России, №2013118962 (RU 2013 118 962 A), приоритет от 23.04.2013 г., зарег. в Гос.реестре изобретений РФ 27.10.2014 г. «Защитное покрытие для гигроскопичных оптических материалов на основе лазерно-осаждаемых углеродных нанотрубок для целей оптоэлектроники и медицинской техники». Заявитель: «ГОИ им.С.И. Вавилова»; авторы: Н.В.Каманина, П.В.Кужаков, П.Я.Васильев
4. Н. В. Каманина, А. А. Кухарчик, П. В. Кужаков, Ю. А. Зубцова, Р. О. Степанов, Н. В. Барышников, *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2015, **15**, № 3,109—118.
5. Н.В. Каманина, *Успехи физических наук*, 2005, **175**, № 4, 445-454**.**
6. 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*, published on-line 26 January **2012**, August 2012, **23**, Issue 8, 1538-1542.
7. Natalia V. Kamanina, Sergey V. Serov, Yann Bretonniere, and Chantal Andraud, *Journal of Nanomaterials*, 2015, 5 pages, http://dx.doi.org/10.1155/2015/278902.
8. N. V. Kamanina, Yu. A. Zubtcova, A. A. Kukharchik, C. Lazar, and I. Rau, *Optics Express*, 2015, **24**, No. 2, 6 pages, DOI:10.1364/OE.24.00A270.

РАСТВОРНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОМЕТАЛЛОВ – ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Агафонов А.В., Левшанов А.А., Баранников В.П., Гришина Е.П.
Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук,
г. Иваново, ул. Академическая д.1.
E-mail:ava@isc-ras.ru

Металлы и сплавы в наноразмерном состоянии привлекают внимание исследователей благодаря проявлению необычных для компактных металлов свойств. Эти необычные свойства позволяют реализовывать новые возможности для практического применения нанометаллов, что стимулирует разработку методов, позволяющих управлять их размерами, формой и структурой. Среди наиболее перспективных подходов методы химии растворов выделяются своей универсальностью, гибкостью и простотой.

В докладе рассмотрены физико-химические аспекты получения нанометаллов в процессе восстановительного синтеза из растворов.

Приведены результаты синтеза нанометаллов из водных растворов и неводных систем. Обсуждены возможности управления размерами и формой наночастиц с помощью полиольного метода получения коллоидных металлов и их одномерных наноструктур. Показано, что одномерные наноструктуры коллоидных металлов представляют значительный интерес для получения оптически прозрачных электропроводных покрытий.

Особое внимание уделено анализу возможностей растворных методов при получении биметаллических коллоидных структур. Приведены результаты получения материалов в системе никель-медь, построенных по типу наносплавов. Получена диаграмма состояния данной системы и описаны особенности ее электрохимического поведения.

Показано, что биметаллические коллоидные структуры никель-медь представляет интерес в качестве катодного материала суперконденсаторов. Приведены результаты, показывающие возможность получения с помощью данных материалов значения удельной емкости 607; 275; 226 F/g при скорости развертки υ= 2, 5 и 10 V/s соответственно.

ПОЛИМОРФИЗМ КАК ВСЕОБЩЕЕ СВОЙСТВО МАТЕРИИ: ХИМИЧЕСКИЕ, ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И ГОРИЗОНТЫ

Леонидов Н.Б.
Рязанский государственный медицинский университет имени академика И.П.Павлова, Рязань, Россия
n.leonidov@yandex.ru

За прошедшие 228 лет со дня открытия фармацевтом и химиком-самоучкой М.Г. Клапротом явления полиморфизма химических веществ оно из спорной игрушки природы стало общепризнанной частью науки и техники. Присуждение Нобелевских премий за открытие полиморфных (аллотропных) модификаций углерода – фуллерена и графена, а также запрещенных классической кристаллографией «квазикристаллов» подтверждает высокий уровень значения полиморфизма в понимании и использовании природы человечеством. Однако до настоящего времени полиморфизм веществ воспринимается только как некое свойство «кристаллических фаз данного соединения, возникающее при возможности существования по крайней мере двух различных способов взаимного расположения молекул этого соединения в твердом состоянии»[1]. Именно это «твердотельное» понимание полиморфизма как явления до настоящего времени является парадигмой -лежит в основе практического использования и теоретической интерпретации полиморфизма разнообразных веществ. Если при изучении неорганических веществ, например, фазовых переходов, кристаллизации и т.д. изменение химических и физико-химических свойств можно рассмотреть с позиции равновесной термодинамики, то изменение свойств органических веществ при полиморфном превращении представляет более сложную задачу. Прежде всего, это связано с открытием в 1973 г. Дж. Бернштейном «конформационного полиморфизма», когда модификации могут отличаться не только межмолекулярным расположением, но и конформацией молекул. При чем не только в твердой фазе, но и в растворе или расплаве. Это оказалось крайне сложной экспериментальной проблемой как для химии биологически активных веществ, так и фармации. До настоящего времени в фармации полиморфизм в основном рассматривается как отрицательный фактор возникновения в продукте новых модификаций со сниженной растворимостью и/или скоростью растворения, следовательно, с уменьшенной биодоступностью. Возможность получения высокоактивных, быстро растворяющихся и всасывающихся полиморфных форм лекарственного

вещества интенсивно стала изучаться и применяться на практике только в последние десятилетия. Фундаментальное противоречие состоит в том, что такие формы имеют короткое время жизни и в фармацевтической технологии трудно применимы. Решение этой проблемы может быть предложено в рамках нанотехнологии, когда высокоэнергетические конформеры посредством межмолекулярного взаимодействия могут объединяться и образовывать долго живущую супрамолекулярную структуру (комплекс) с новыми химическими, фармакологическими и фармацевтическими свойствами [2]. Такие фармацевтические нанотехнологии позволяют создавать новые классы высокоэффективных патентнозащищенных лекарственных средств, решающих не только проблему импортозамещения, но мощного экспортного потенциала.

1. Дж. Бернштейн. Полиморфизм молекулярных кристаллов.-М.: Наука, 2007,- с.19.
2. Н.Б. Леонидов. *Рос. хим. ж.,* 1997,**41**(5), 22.

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF COCRYSTAL FORMATION AND MELTING POINTS FOR RATIONAL DESIGN OF PHARMACEUTICAL TWO-COMPONENT SYSTEMS

Perlovich G.L.
Division of Physical Chemistry of Drugs, Krestov's Institute of solution chemistry of the Russian Academy of Sciences, Akademichesky str., 1, 153045 Ivanovo, Russia
glp@isc-ras.ru

The problem of poor API (active pharmaceutical ingredient) solubility in aqueous mediums is one of the key questions in the design of effective drugs. Approximately 40 % of drugs on the markets of European countries, US and Japan are practically insoluble. Therefore, a lot of researchers' efforts are aimed at solving the problem. The last decade has seen the development of an approach to producing soluble pharmaceutical systems based on cocrystal design. The term "compound" has been long used to denote cocrystals with a fixed component ratio, while those with variable stoichiometry were named "mixed crystals". Despite many studies, however, the nature of cocrystallization remains inadequately understood. Moreover, understanding and controlling the main driving forces of cocrystal formation is a significant fundamental task. One of the advantages of cocrystals is their high thermodynamic stability and much better solubility in comparison with individual API. Additional valuable advantages of cocrystal formation for the pharmaceutical industry include the possibility of extending the life cycles of old APIs and the opportunity of intellectual property protection. Obtaining cocrystals enhancing API solubility is a rather complicated procedure as it is difficult to develop algorithms that can predict the crystal structure of the cocrystals (when they are obtained from individual components) and their solvation characteristics simultaneously.

Since there is no reliable data about cocrystal formation thermodynamics, researchers often use cocrystal melting points to compare them to those of individual compounds. Melting temperatures are usually used to describe/evaluate/imitate the energy of crystal lattice, as in the general solubility equation of Yalkowsky and Valvani. On the other hand, literature data show that there is a linear correlation between the Gibbs energy of sublimation and melting temperatures of structurally similar compounds (classified by Tanimoto similarity coefficients). Thus, using melting points to evaluate crystal lattice characteristics is physically viable. There are some works dedicated to obtaining the regularities between the melting temperatures of cocrystals and their individual components. Unfortunately, as the data about cocrystal melting temperatures is scattered across different works and there is no common data base, there have been no attempts to systematize and analyze these values yet. In this work, we tried to make up for this fault. The investigation was mainly focused on achieving the following goals. First, its aim was to create a database including the melting temperatures of both cocrystals/salts and their individual components. Besides, the database was to contain information about cocrystals with different stoichiometric parameters and different polymorphic modifications. Moreover, we tried to develop a database including the melting points and sublimation thermodynamic characteristics of individual compounds participating in cocrystal formation. This step was done in order to estimate thermodynamic functions of cocrystals and find out an algorithm for evaluation of thermodynamic characteristics of cocrystal formation. All the obtained data can be used to optimize the algorithms of cocrystal screening/design.

Acknowledgment
This work was supported by the Russian Scientific Foundation (№14-13-00640).

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ В КАЧЕСТВЕ СРЕДСТВ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Остроушко А.А.[1], Гагарин И.Д.[1], Тонкушина М.О.[1], Гржегоржевский К.В.[1], Гетте И.Ф.[2], Медведева С.Ю.[1,2], Мухлынина Е.А.[1,2], Улитко М.В.[1], Данилова И.Г.[1,2]
[1]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
[2]*Институт иммунологии и физиологии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
alexander.ostroushko@urfu.ru

Нанокластерные полиоксомолибдаты (ПОМ) обладают уникальной структурой, среди них выделяются сферические пористые образования кеплератного типа, а также торообразные формы. ПОМ состоят из координационных кислородных полиэдров в виде октаэдров, пентагональных бипирамид, окружающих ионы молибдена или переходных металлов, а также стабилизирующих лигандов (в частности, ацетатных) и молекул воды. Указанные соединения водорасторимы. ПОМ кеплератного типа $Mo_{72}Fe_{30}$ описывается формулой $[Mo_{72}Fe_{30}O_{252}(CH_3COO)_{12}\{Mo_2O_7(H_2O)\}_2\{H_2Mo_2O_8(H_2O)\}(H_2O)_{91}]\cdot 150H_2O$. Этот полиоксометаллат, учитывая целый ряд его свойств и результаты проведенных по нему поэтапных исследований, может рассматриваться как кандидат на роль агента для адресной доставки биологически активных веществ в организме. Такой ПОМ способен к формированию ассоциатов с водорастворимыми неионогенными полимерами со взаимной стабилизацией. Показано возникновение $Mo_{72}Fe_{30}$ ассоциатов с биологически активными веществами: тиамин хлорид (витамин B_1), инсулин, вещества из группы иммуномодуляторов. ПОМ и его ассоциаты транспортируются чрескожно под действием электрического поля – электрофоретически. Возможно создание кожного депо ПОМ, однако в целом он не накапливается в тканях и органах. $Mo_{72}Fe_{30}$ обладает низкой токсичностью по отношению к теплокровным животным, не вызывая изменений внутренних органов. Исследовано содержание гистоновых белков и белков теплового шока в крови и различных органах, включая печень, селезенку, тимус крыс, при введении ПОМ. Обнаружен дополнительный эффект от введения указанного ПОМ, заключающийся в повышении количества эритроцитов и уровня гемоглобина.

К возможным областям применения ПОМ относится катализ. $Mo_{72}Fe_{30}$ проявляет каталитическую активность в реакциях селективного окисления органических соединений в мягких условиях. Имеющие в своем составе ионы молибдена в разных степенях окисления $(NH_4)_{32}[Mo^{VI}_{110}Mo^{V}_{28}O_{416}H_6(H_2O)_{58}(CH_3CO_2)_6]\cdot xH_2O$ (x~250) торообразного типа (Mo_{138}) и кеплерат $(NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^{V}_{60}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]\cdot 300H_2O\cdot 10CH_3COONH_4$ (Mo_{132}) также каталитически активны. Скорость реакций возрастает при воздействии света. Но эти ПОМ оказываются недостаточно стабильными из-за окисления ионов Mo(V). Возможна стабилизация полученных супрамолекулярных каталитических систем, за счет того, что полиоксометаллат ассоциируется с красителем ксантенового ряда (например, родамином Б). В ходе фотокаталитической реакции сенсибилизированная красителем система поглощает световую энергию, за счет которой и происходит стабилизация ионов Mo(V) в катализаторе, и он поддерживается в активном состоянии. Исследования проведены в частности на реакции селективного окисления толуола кислородом воздуха.

Работа выполнена в рамках госзадания МОН РФ, при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-03603, 16-33-00570 и Программы повышения конкурентоспособности УрФУ.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛООБМЕНА. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

Линников О.Д.
Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
linnikov@mail.ru

Сульфат кальция является очень интересным объектом для изучения поверхностной кристаллизации солей из водных растворов на чужеродных подложках. Так, с одной стороны на примере кристаллизации сульфата кальция можно исследовать основные закономерности гетерогенной кристаллизации солей (причём эта соль образует довольно крупные кристаллы, что облегчает изучение процесса её поверхностной кристаллизации). С другой стороны, кристаллизация сульфата кальция на поверхностях промышленного теплообменного оборудования приводит к образованию отложений и накипи (сульфатной накипи), которые резко снижают производительность теплообменных аппаратов и нарушающих режим их работы, следствием чего является преждевременный выход оборудования из строя. Поэтому знание закономерностей и механизма кристаллизации сульфата кальция на поверхности теплообмена представляет не только научный, но и практический интерес.

В докладе приведены результаты многолетних исследований [1-6] механизма кристаллизации сульфата кальция (в виде гипса) на нагретой металлической поверхности. Показано, что зарождение кристаллов сульфата кальция происходит непосредственно на поверхности теплопередачи. Установлено, что рост образовавшихся кристаллов гипса на поверхности теплообмена протекает точно так же, как и в отсутствии теплопередачи. Нет никаких принципиальных отличий в механизме роста кристаллов. Найдены уравнения и определены параметры процессов зарождения и роста кристаллов сульфата кальция на поверхности теплообмена, которые хорошо согласующиеся с опубликованными литературными данными. Изучены также флуктуации скоростей роста образовавшихся кристаллов на поверхности теплообмена.
Анализ полученных экспериментальных данных, а также опубликованных в литературе результатов по накипеобразованию сульфата кальция позволил получить уравнения для теоретической оценки скорости роста сульфатной накипи в зависимости от пересыщения и температуры раствора. Построена диаграмма для выбора оптимальных параметров процесса термической переработки минерализованных вод с высоким содержанием сульфата кальция.

1. O.D. Linnikov. *Desalination*, 1999, **122**, 1-13.
2. O.D. Linnikov. *Desalination*, 2000, **128**, 35-46.
3. O.D. Linnikov. *Desalination*, 2000, **128**, 47-55.
4. O.D. Linnikov and V.L. Podbereznyi. *Desalination*, 1996, **105**, 143-150.
5. O.D. Linnikov. *Desalination*, 2003, **157**, 235-240.
6. O.D. Linnikov. Calcium Sulfate Scale: Formation and Prevention. Charter V. In “Desalination Research Progress” (ISBN: 9781604565676), Nova Science Publishers, NY, 2008, 187-247.

MECHANOCHEMICAL APPROACHES TO CREATION OF SUPRAMOLICULAR DRUG DELIVERY SYSTEMS

Dushkin A.V.[1], Tolstikova T.G.[2], Khvostov M.I.[2], Polyakov N.E.[3], Khalikov S.S.[4], Gaidul K.V.[5]
[1]*Institute of Solid State Chemistry SB RAS, Novosibirsk*
[2]*N.N.Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk*
[3]*Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk*
[4]*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, Moscow*
[5] *Institute of Clinical Immunology SB RAS, Novosibirsk*
dushkin@solid.nsc.ru

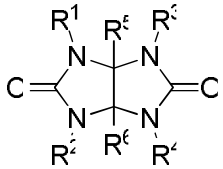
Pharmacological and physicochemical properties of mechanochemically synthesized supramolecular systems were investigated in the Institutes of Russian Academy of Sciences. Actually such type of systems appears as the "guest-host" complexes, where the "guest" is a drug molecule and the "host" is a carrier particle – usually macromolecule of polysaccharides, micelle of glycosides, silica particles, etc. The increasing of pharmacological effect by using of such structures might be achieved through improved delivery of drug molecules through lipid membranes. It was demonstrated that plant metabolites - glycyrrhizic acid, its salts and polysaccharide arabinogalactan, as well as nano-structured colloidal silica are very effective “carriers”.
To obtain such kind of solid dispersions of drugs and auxiliary substances the original solid state mechanochemical technology was developed. The supramolecular complexes are formed by solid-phase synthesis or by dissolving the obtained solid dispersion in aqueous media.
The studies of several tens of widely used medicinal agents of different pharmacological classes show that the inclusion of drug molecules in these supramolecular systems can significantly improve the efficiency and safety of their actions.

1. Y.S. Chistyachenko, A.V. Dushkin, N.E. Polyakov, M.V. Khvostov, T.G. Tolstikova, G.A. Tolstikov, N.Z. Lyakhov. Polysaccharide arabinogalactan from larch Larix sibirica as carrier for molecules of salicylic and acetylsalicylic acid: preparation, physicochemical and pharmacological study // Drug Delivery, 2015; 22(3): 400–407.
2. А.В. Душкин, Ю.С. Чистяченко, Д.А. Комаров, М.В. Хвостов, Т.Г. Толстикова, И.Ф. Журко, И.А. Кирилюк, И.А. Григорьев, Н.З. Ляхов О механизме увеличения мембранной проницаемости веществ из их межмолекулярных комплексов с полисахаридом арабиногалактаном из лиственниц *LarixSibirica*и *LarixGmelinii* // Доклады академии наук. – 2015. – Т. 460, №1. – С. 107-110.
3. A.V. Dushkin, T.G. Tolstikova, M.V. Khvostov, G.A. Tolstikov, Complexes of polysaccharides and glycyrrhizic acid with drug molecules. Mechanochemical synthesis and pharmacological activity // in book «The Complex World of Polysaccharides», ed. by Dr. D.N. Karunaratne. - Publisher: InTech. 2012, p. 573-602.
4. Dushkin, A.V., Gaidul K.V., Evseenko V.I. et al. Antimicrobial activity of mechanochemically synthesized composites of antibiotics and nanostructured silicon dioxide // Biochemistry, Biophysics and Molecular Biology, 2012. vol. 443, pages 61-63.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГЛИКОЛЬУРИЛОВ – ВКЛАД В РАЗВИТИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

Кравченко А.Н.[1], Баранов В.В.[1], Нелюбина Ю.В.[2]
[1]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений Российской академии наук, Москва, Россия*
kani@server.ioc.ac.ru

Самоорганизация и самосборка органических молекул имеет важную роль для понимания протекания эволюционных процессов. Кристаллизация по своей природе является самосборкой супрамолекулярных частиц [1]. Решение задачи управления этим процессом важно для создания твердофазных материалов со специфическими структурными и физическими свойствами. Решающее значение имеют супрамолекулярные эффекты. Возможность контролировать способ, которым молекулы ассоциируются, позволяет создавать желаемые супрамолекулярных архитектуры в твердом состоянии. В настоящей работе исследования кристаллов проводилось методом РСА.
Многолетний опыт работы в химии гликольурилов показывал, что этот класс соединений являются очень перспективным для изучения процессов кристаллизации. Среди них выявлен широкий круг разнообразных самоорганизующихся систем, которые могут служить классическими примерами объектов супрамолекулярной химии. В процессе кристаллизации гликольурилов разных типов замещения обнаружена способность гликольурилов к конгломератообразованию, сокристаллизации, гомохиральному и гетерохиральному распознаванию, к адаптации в ответ на использование разных растворителей, установлен факт генерации хиральности ахиральных молекул.



R^1-R^4=H A k $(CH_2)_r$CH $(CH_2)_r$CCCH CH(A k)CCCH
R^5 R^6=H F h

Накопленный нами материал позволяет говорить о многообразии супрамолекулярной организации гликольурилов в кристаллах. Полученные данные делают возможным направленную генерацию кристаллов этих соединений (инженерию кристаллов), что вносит вклад в объяснения некоторых процессов эволюционного развития за счет супрамолекулярных эффектов. Например, конгломератообразование приводит к энантиомерно чистым кристаллам гликольурилов при кристаллизации их рацематов, в основном, из H_2O. Очень интересен факт генерации хиральности ахиральных гликольурилов за счет деформации пятичленных циклов относительно связи C(1)-C(5).

1. Jean-Marie Lehn, *Book* “Supramolecular Chemistry. Concept and Perspectives”, Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo:VCHVerlagsgesellschaft mbH.,1995, P. 223.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА В КОМБИНИРОВАННОЙ РАДИОНУКЛИДНОЙ И СОНОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Николаев А.Л., Гопин А.В., Северин А.В., Рудин В.Н.
Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
nic@radio.chem.msu.ru

Активно развиваемым направлением современной медицины является сочетанное воздействие нескольких терапевтических факторов. Работа посвящена созданию физико-химической базы предложенного авторами совместного применения сонодинамической (СДТ) и радионуклидной терапии (РНТ) в лечении онкологических заболеваний.
Сущность метода СДТ заключается в комбинированном воздействии на опухоль ультразвука и химических соединений, усиливающих терапевтический эффект – соносенсибилизаторов. В качестве соносенсибилизаторов используются наночастицы различных соединений и их агрегаты. Для создания радиофармпрепарата в методе РНТ необходимо наличие носителя, обеспечивающего доставку

радионуклида в очаг поражения Твердофазные, биосовместимые носители радиофармпрепаратов в определённых условиях могут играть роль соносенсибилизаторов. Это обстоятельство определяет возможность комбинированного применения методов РНТ и СДТ.
Успех совместного применения этих методов во многом определяется выбором твердофазного носителя. Перспективными материалом является гидроксиапатит (ГАП), препараты на основе которого давно используются в медицине. Поэтому особое внимание в работе уделено разработке новых методов синтеза ГАП, которые позволяют адаптировать его характеристики к задачам, определяемым совместными требованиями СДТ и РНТ. Этими методами являются оригинальные ферментативный и ультразвуковой способы синтеза ГАП.
Суть метода ферментативного фазообразования заключается в образовании ГАП путём ферментативного гидролиза растворимых фосфатов. В качестве растворимой формы использовался глицерофосфат кальция, который в результате ферментативного гидролиза переходит в гидроксиапатит. В качестве фермента была выбрана щелочная фосфатазы, осуществляющая гидролиз органических фосфатов в щелочной области pH. Метод обеспечивает заданную локализацию фазообразования, определяемую локализацией фермента и позволяет управлять формой, размером, степенью кристалличности и кинетикой образования ГАП. Исследовано влияние ультразвука на дисперсность ГАП на разных стадиях синтеза. Показана возможность минерализации ферментативным способом моделей биологических структур – гидрогелевых матриц. Ультразвуковой метод заключается в низкоинтенсивном высокочастотном воздействии ультразвука на начальные стадии синтеза, позволяющем получить высокодисперсный ГАП с высокой соносенсибилизирующей активностью. Предложен механизм влияния низкоинтенсивного высокочастотного акустического воздействия на структурные характеристики ГАП.
Установлено, что синтезированный этими способами ГАП является хорошим сорбентом для радия-223 с зависимой от текстуры кинетикой десорбции радионуклида.
Дальнейшее развитие работ в этом направлении имеет своей целью оптимизацию структурных и морфологических характеристик ГАП по эффективности комбинированной СДТ и РНТ терапии онкологических заболеваний.

FORMATION OF *NANO*-SIZED CRYSTALS OF (*dd*)HETEROBINUCLEARIC METALHEXACYANOFERRATES(II) IN GELATIN MATRIX

Mikhailov O.V.
Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
olegmkhlv@gmail.com

Biopolymer-immobilized matrix system on the basis of polypeptides or polysaccharides, in particular thin-film gelatin-immobilized matrix implants, are known to be suitable medium for realization of a number of chemical processes that do not occur quite often in “traditional” conditions of their implementation (and namely, in solution or solid phase) [1-7]. Such matrix systems contain intermolecular cavities that are peculiar “molecular *nano*-reactors”. Owing to this characteristic of gelatin-immobilized matrix systems, extremely various chemical reactions accompanied by formation of objects with *nano*-sized scale, may be realized in these systems. By using such specific reactionary mediums, it may be to obtain extremely specific phases containing *nano*-sized crystals of variety of metal complexes or products of their further transformations (metal oxides, metal sulfides, elemental metals etc.). The formation of chemical compounds containing of *nano*-particles, is at the present time one of “key” directions of so-called molecular nanotechnology.
In the present review lecture, physico-chemical aspects of formation of nanocrystal phases of gelatin-immobilized (*dd*)heterobinuclearic metalhexacyanoferrates(II) with general formula **I** arising as a result of electrophilic substitution reactions according to general scheme

$$\frac{(m+n)}{2}\{\mathbf{M_2}[Fe(CN)_6]\text{-}Gel\} + n\,MCl_2 \longrightarrow \underset{\mathbf{I}}{\{\mathbf{M}_m M_n[Fe(CN)_6]_{(m+n)/2}\text{-}Gel\}} + n\,\mathbf{M}Cl_2$$

proceeding under a contact of corresponding (*d*)mononuclearic gelatin-immobilized metal hexacyanoferrates(II) $\{\mathbf{M}_2[Fe(CN)_6]\text{-}Gel\}$ with aqueous solutions of *d*-element chlorides MCl_2 (where **M**, M – Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). The basic regularities of chemical reactions accompanied by formation of indicated phases, and, also, structure peculiarities of nanocrystals contained in these phases, have been revealed. In this connection, it has been noted that:

- chemical compositions of all these coordination compounds are extremely unusual in the chemistry of inorganic cyanocomplexes;

- a formation of *only single* (*dd*)heteronuclearic metalhexacyanoferrate(II) takes place in the each of {$\mathbf{M}_2$[Fe(CN)$_6$]-*Gel*}- MCl_2 system indicated above;
- chemical compositions of (*dd*)heteronuclearic metalhexacyanoferrate(II) formed in the {$\mathbf{M}_2$[Fe(CN)$_6$]-*Gel*}-MCl_2 and {M_2[Fe(CN)$_6$]-*Gel*}- $\mathbf{M}Cl_2$ conjugate systems almost never coincide with each other.

1. O.V. Mikhailov. *Russ. Chem. Revs.*, 1995, **64**, 657-671.
2. O.V. Mikhailov. *J. Coord. Chem.,* 2008, **61**, 1333-1384.
3. O.V. Mikhailov. *Nanotechnologies in Russia*, 2010, **5**, 18-34.
4. O.V. Mikhailov. *Revs. Inorg. Chem.,* 2010, **30**, 199-273.
5. O.V. Mikhailov. *Inorg. Chim. Acta,* 2013, **394**, 664-684.
6. O.V. Mikhailov. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2014, **72**, 314-327.
7. O.V. Mikhailov, M.A. Kazymova, D.V. Chachkov. *Russ. Chem. Bull.*, 2015, **64**, 1757-1771.

INJECTABLE SOL-GEL DERIVED MATERIALS: SYNTHESIS, PROPERTIES, BIOMEDICAL APPLICATIONS

Vinogradov V.V.
ITMO University, St. Petersburg, Russia
vinogradoffs@mail.ru

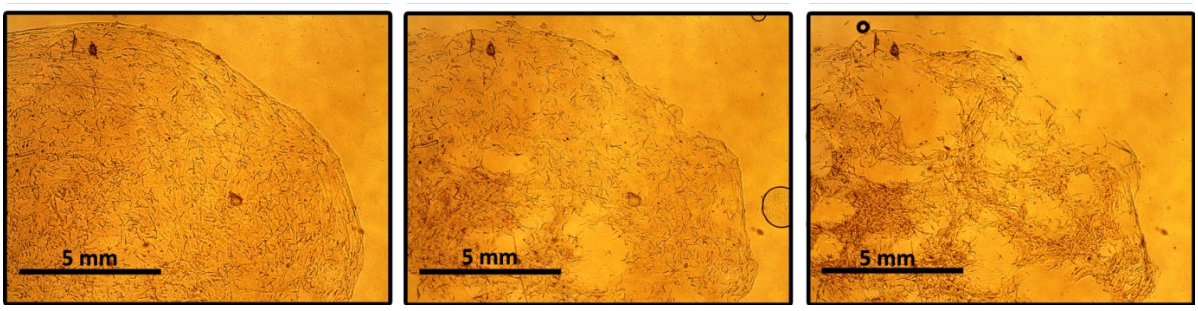


Fig. Demonstration of thrombolysis under magnetic thrombolytic sol-gel materials.

This study has been motivated by a major obstacle in the use of glassy and ceramic materials as injectable biocompatible carriers: Despite the fact that the vast majority of oxide-based biomaterials studies have been carried out on silica, no major pharmaceutical company has “raised the glove” to get the FDA and the other regulatory agencies approval for this material as an injectable carrier of therapeutical components. We have identified a potential solution to this hurdle, namely to shift the focus from silicas to other sol-gels, such as crystalline alumina, ferria and hafnia.

Having this in mind we organized a systematic study of the use of mentioned parenteral sol-gels as general potentially-injectable carriers of active biologicals, both for sustained release and for long-term intra-body protectability. The project was started from the search and optimization of the current procedures for preparation of alumina, ferria and hafnia hydrosols without any stabilizing agents and denaturants at neutral pH, study of their toxicity and coagulant/anticoagulant activity, with following development methodology of entrapment of bioactive molecules such as small drugs for slow release, peptides and enzymes. Entrapment of series of proteins revealed a thermal stability shift to higher temperatures, amounting to more than 50°C compared to solution. This observation was subsequently extended to therapeutical enzymes: asparaginase, horseradish peroxidase and acid phosphatase. The thermal stability was studied using DSC, CD and enzymatic kinetic measurements *in-vitro*. The results indicated that the enzymes not only retain their structure at elevated temperatures, but also demonstrate remarkable stability with no practical change in activity under prolonged heating up to 60°C. Based on these results, new biomaterials were synthesized providing high thrombolytic and wound healing properties. Particularly, magnetic thrombolytical hydrosol shows 4500! more efficiency comparing with urokinase in a solution (Fig.1). Last but not least, starting from the proof of conception the methodology was further expanded to inkjet printing of enzyme-based biosensors, sol-gel -assisted protein renaturation and injectable hydrosols for bioimaging and phototherapy. All will be represented in the framework of lecture.

PREDICTION OF CRYSTALLIZATION TENDENCIES OF MODEL PHARMACEUTICAL MATERIALS FROM MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

F. Affouard
Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR CNRS 8207,
UFR de physique – BAT P5
Université Lille 1, 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. 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 having a pharmaceutical interest. These investigations enabled us to analyze the crystallization tendency of these materials and especially emphasis the role of the crystal-liquid interfacial free energy. The overlap of the nucleation and growth zones, which are accurately reproduced, was studied. This analyse allowed to clarify the preferential crystallization of certain metastable polymorphs. This work is a rational step towards the development of a numerical tool in order to predict the phase transformation of complex pharmaceutical materials.

ДИНАМИЧЕСКАЯ СОРБЦИЯ ПАРОВ - СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДА

Лермонтов А.С.
ООО «СокТрейд Ко», Москва, Россия,
asl@soctrade.com

Метод динамической адсорбции паров в настоящее время широко применяется для изучения поведения веществ и материалов в условиях переменной влажности и переменного содержания паров различных органических веществ при различной температуре окружающей среды. С помощью данного метода возможно определение параметров адсорбции/десорбции, основных характеристик пористых материалов, поверхностной энергии, стехиометрии сольватов и других характеристик веществ, важных для последующего прогнозирования их характеристик 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 по динамической сорбции паров.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ПОЛЕЙ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ДИСПЕРСНОСТЬ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНЫХ ТВЕРДЫХ ФАЗ

Бердоносов С.С., Твердохлеб Д.А., Мелихов И.В.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, 119991 Москва,
E-mail: *berd@radio.chem.msu.ru*

Проанализированы накопленные в лаборатории гетерогенных процессов химического факультета МГУ и опубликованные в литературе данные других авторов о влиянии на фазовый состав, дисперсность и некоторые физико-химические характеристики твердых фаз внешних полей: УЗ-, микроволнового, радиационного и гравитационного.
Влияние УЗ-поля рассмотрено на примере УЗ-воздействия частотой 22 кГц и 2,64 МГц на кристаллизацию в водной среде оксалатов магния, кальция и стронция. Влияние МВ-поля – на примере воздействия излучения на кристаллизацию, дегидратацию и разложение ряда кристаллогидратов, влияние радиационного поля – на примере воздействия излучения серы-35 на кристаллизацию сульфата бария, содержащего этот радионуклид, и влияние гравитационного поля – на примере изучения кристаллизации пентагидрата сульфата меди в космическом эксперименте «Эрденет». Обсуждение указанных примеров полевого воздействия на кристаллизацию проведено с привлечением литературных данных, опубликованных в последние годы.

ПЕРОКСОСОЛЬВАТЫ: КРИТЕРИИ ОБРАЗОВАНИЯ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ H_2O_2/H_2O

Чернышов И.Ю.[1], Венер М.В.[1], Приходченко П.В.[2], Чураков А.В.[2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*
[2]*Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва*
mikhail.vener@gmail.com

За последние 10 лет было получено и структурно охарактеризовано около 30 «истинных» пероксосольватов (без связей металл-перекись), что составляет ~ 45% от общего количества таких пероксосольватов [1]. Это было вызвано было использованием высококонцентрированной перекиси, которая ранее была малодоступной. В лаборатории пероксидных соединений ИОНХ РАН был разработан относительно простой и безопасный метод ее получения [2]. Использование концентрированных (>80%) растворов перекиси позволило получить пероксосольваты тех соединений, которые не образуются в разбавленных растворах [3], например, пероксосольваты аминокислот [4]. Одной из проблем, ограничивающих возможность синтеза новых пероксосольватов, является изоморфное замещение перекиси на воду, приводящее к низкой стабильности получаемых кристаллов из-за взаимодействия с влагой воздуха. В случае малых процентов замещения и/или недостаточно точного эксперимента РСА эти эффекты могут быть незаметны, поэтому представляется важной разработка структурных критериев изоморфного замещения H_2O_2/H_2O. Цель данной работы заключалась в формулировке условий и количественных критериев, позволяющих сделать вывод о возможности образования пероксосольвата исходя из химического строения коформера и вероятности изоморфного замещения H_2O_2 на H_2O при наличии CIF файла кристаллогидрата исследуемого коформера.
Анализ баз структурных данных и квантово-химические расчеты модельных соединений позволили прийти к следующим выводам: (i) молекула H_2O_2 в пероксосольватах всегда образует две водородные связи (H-связи) как донор протона (DH-связи) и до четырёх H-связей как акцептор протона (AH-связи); (ii) изоморфное замещение возможно, если изменение количества AH-связей при переходе от H_2O_2 к H_2O остаётся неизменным и (iii) если расстояние между акцепторами протона X и Y во фрагменте X···HOOH···Y меньше некой критической «дистанции разрыва», зависящей от природы акцепторов протона X и Y.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-01031).

1. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward. *Acta Cryst.*, 2016, **B72**, 171-179.
2. Y. Wolanov, O.Lev, A.V. Churakov, A.G. Medvedev, V.M. Novotortsev, P.V. Prikhodchenko. *Tetrahedron*, 2010, **66**, 5130-5133.
3. A.V. Churakov, P.V. Prikhodchenko, J.A.K. Howard. *Cryst. Eng. Comm.,* 2005, **7**, 664-669.
4. M.V. Vener, A.G. Medvedev, A.V. Churakov, P.V. Prikhodchenko, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 13657-13663.

РЕГУЛЯЦИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ СВАРКЕ

Зарембо В.И.[1], Гилев Д.С.[2], Зарембо Д.В.[1], Ильичева Т.Л.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технологический университет), Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Федеральное государственное унитарное предприятие «ПО «Октябрь», Каменск-Уральский, Россия*
zarembo@technolog.edu.ru

Процесс сварки плавлением протекает в жестких условиях: перегрев металла в сварной ванне до 500 К, градиенты температур в зоне кристаллизации до 200000 К/м, скорости кристаллизации и охлаждения в 2-3 раза выше, чем при литье. Такие условия кристаллизации приводят к ликвации – химический состав и структуры сварного шва сплавов зачастую не соответствуют их положению на равновесных диаграммах плавления и кристаллизации. Химической неоднородности предшествует физическая. Возникающие внутренние напряжения приводят к дефектам, переходящим в линейную дислокацию, пору, «горячую» или «холодную» трещину. Развитие физических несовершенств сопровождается сложным скачкообразным движением. Тип микроструктуры сварного соединения определяет работоспособность и надежность изделия. Размер зерна и формы структурных составляющих определяют пластичность, остаточные напряжения. Структура с мелким зерном обладает более высокими механическими свойствами и коррозионной стойкостью. Процесс сварки является примером сложных открытых систем, которые описываются макрокинетикой, подразумевающих их регуляцию внешним слабым периодическим воздействием для изменения структуры с учетом существующей естественной периодичности кристаллизации.

В производственных условиях исследовали влияние слабых тензоимпульсов (средняя амплитуда давления в антенне 150 Па) частотой от 100 до 2000 кГц на процесс автоматической лазерной сварки встык листов нержавеющей стали аустенитного класса 12Х18Н10Т толщиной 0,5 мм. Режим работы лазера: импульсный, частота импульсов 10 Гц, длительность 4 мс, мощность 300 Вт, скорость движения луча 200 мм/с. Металлографические, электронно-микроскопические и механические исследования сварных швов показали, что при определенных частотах регуляции наблюдается отсутствие трещин, измельчение зерна и значительное снижение напряжений в зоне сварного шва. На рисунке приведены результаты одного из таких исследований.

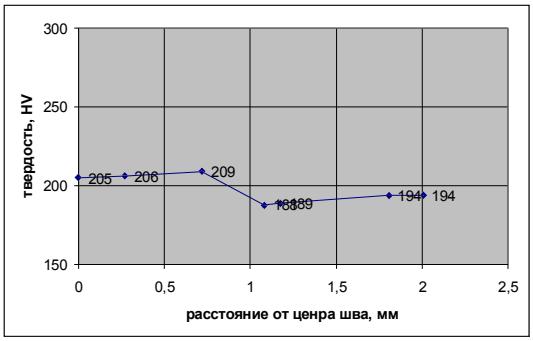


Рис. График изменения микротвердости стали в зоне сварного шва:
слева – штатный, справа – регулятивный режим

О ВЛИЯНИИ ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛА НА РАЗМЕРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ-ЖИДКОСТЬ

Магомедов М.Н.
ФГБУН институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия, 367030, пр-т Шамиля 39-а, E-mail: mahmag4@mail.ru

В работе [1] была экспериментально получена зависимость T_m – температуры фазового перехода кристалл-жидкость (ФПК-Ж) от диаметра (d) для нанокристалла кремния. Оказалось, что ни одна из существующих теоретических моделей с фиксированной формой кристалла (сфера, цилиндр, куб, пластина, тетраэдр) не может описать полученную в [1] зависимость $T_m(d)$.

В данной работе для описания зависимости $T_m(d)$ из [1] была применена модель нанокристалла с варьируемой формой поверхности, которая была предложена нами в [2, 3] (RP-модель). В RP-модели предполагается, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограненный гранями (100). Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po}. Для стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, для пластинчатой формы $f < 1$.

Число атомов в нанокристалле, равное: $N = fN_{po}^3/\alpha$, изменяется в пределах: $2^3/\alpha \le N \le \infty$, где $\alpha = \pi/(6\ k_p)$ – параметр структуры, k_p – коэффициент упаковки структуры кристалла.
Было показано, что форма нанокристаллов кремния при ФПК-Ж с уменьшением их размеров изменяется, и поэтому зависимость $T_m(d)$ для кремния из [1] нельзя описать в предположении о фиксированной форме нанокристалла при ФПК-Ж. Расчеты показали, что большие нанокристаллы кремния при ФПК-Ж имеют либо стержневидную (отношение высоты к длине ребра квадратного основания стержня: f(rod) = 11.814), либо пластинчатую форму: отношение толщины к длине ребра квадратного основания пластины: f(plate) = 0.1463. При уменьшении размера параметр формы (f) уменьшается и достигает минимально-возможной величины $f = 1$ при $d = 1.457$ nm, т.е. при $d/c = 6.197$, где c – среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов $c = [6\ k_p\ V/(\pi\ N)]^{1/3}$, для кремния c(Si) = 0.2351 nm. То есть при уменьшении размера пластинчатые и стержневидные нанокристаллы кремния трансформируются, и их форма приближается к наиболее оптимальной форме (для RP–модели – их форма приближается к форме куба, где параметр формы равен: f(cube) = 1).
Так как зависимость температуры ФПК-Ж $T_m(d)$ является одной из наиболее легко (а потому и наиболее точно) измеримой размерной зависимостью, то предложен метод для изучения зависимости формы нанокристаллов от их размера исходя из полученной в эксперименте зависимости $T_m(d)$.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и Программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).

1. *Goldstein A.N.* The Melting of Silicon Nanocrystals: Submicron Thin-Film Structures Derived from Nanocrystal Precursors // Applied Physics A. – 1996. – V. **62**, № 1. – P. 33 – 37.
2. *Магомедов М.Н.* О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // Физика Твердого Тела. – 2004. – Т. **46**, № 5. – С. 924 – 937.
3. *М.Н. Магомедов.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.

АНАЛИЗ РАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВОЙНОЙ ЭВТЕКТИКИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

Сидоров Е.В.[1], Баженов В.Е.[2]
[1]*Владимирский государственный университет, Владимир, Российская Федерация*
[2]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Российская Федерация*
sidorov.ev@mail.ru

В работе исследован механизм равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов в трехкомпонентной системе с моновариантным эвтектическим равновесием. Установлены новые особенности равновесной кристаллизации двойных эвтектик в трехкомпонентных системах. Показано, что равновесная кристаллизация двойных эвтектик в трехкомпонентных системах происходит за счет диффузионного распада жидкой фазы ($M_{РАСП}$) и изменения составов прежде выпавших твердых фаз до нового равновесного за счет диффузионного взаимодействия с жидкой фазой ($M_{ВЗ}$). Предложен новый метод графического изображения фазового равновесия компонентов в трехкомпонентной системе с эвтектическим равновесием. Выведены аналитические зависимости определения основных показателей равновесной кристаллизации сплавов двойных эвтектик в трехкомпонентных системах $M_{РАСП}$, $M_{ВЗ}$, i (dm/dt) – темпа кристаллизации на ликвидусе и на солидусе. С помощью программы Thermo-Calc выполнены расчеты равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов в системе Al-Si-Ge и проведены экспериментальные исследования сплавов из данной системы.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АГРЕССИВНОЙ СРЕДЫ (ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ) НА ПРИРОДНЫЙ ЦЕОЛИТ НАХЧЫВАНА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Мамедова Г.А.
Нахчыванское отделение национальной академии наук Азербайджана
Институт природных ресурсов, Нахчыван, Азербайджан
chinashka89@yahoo.com

Анализ научной литературы показал, что ионообменная способность природных цеолитов повышается за счет их модифицирования. К наиболее эффективному методу модифицирования относится химическая активация, осуществляемая кислотами, щелочами и другими реагентами [1, 2].
Изучалась кислотная обработка (выщелачивание) цеолита Нахчывана (при комнатной температуре), относительно которой в литературе не найдено никаких сведений. Модифицирование цеолита

Нахчыванской Автономной Республики производилось в соляной, серной и азотной кислотах при комнатной температуре. Исходный образец и продукты обработки анализировали рентгенофазовым, электронно-микроскопическим, элементным и ИК-спектроскопическими методами анализа. Кислотную обработку вели при различной концентрации кислот, в N: 1; 2; 2,5; 3; 4; 5. Эффективность обработки возрастает с увеличением концентрации кислоты.

Если сравнить дифрактограммы природного и обработанного кислотами цеолита, то можно увидеть, что по внешнему виду они аналогичны дифрактограмме морденита в исходном состоянии.

При сравнении спектров не обнаружено ни сдвигов интерференционных максимумов, ни искажений их формы. Замеченные различия в дифрактограммах, связаны только с изменением интенсивности линий некоторых базистых отражений. Отметим, что во всех случаях (при различных концентрациях кислот) неизменной оставалась интенсивность самого сильного базистого отражения морденита при d = 13,56 Å.

Проведенный рентгенофазовый анализ образцов исходного цеолита до и после кислотообработки (до концентрации кислоты 5 N) не приводит к изменению углов рассеивания, а оказывает влияние только на интенсивность характеристических линий, причем снижение интенсивности различных характеристических линий происходит неравномерно. Это свидетельствует о том, что наряду с возможным частичным разрушением кристаллической структуры решетка морденита становится более дефектной.

Обнаруженные изменения интенсивностей линий в дифрактограммах кислотообработанного морденита является, на наш взгляд, следствием выщелачивания.

В дифрактограмме природного цеолита, обработанного 5 N кислотой (не зависимо от природы кислоты) обнаруживается исчезновение пиков, характерных для морденита и появление пиков характерных для анортита, который в свою очередь является исходным компонентом в гидротермальной кристаллизации других структурных типов цеолитов. Это говорит, о том, что структура природного минерала разрушена.

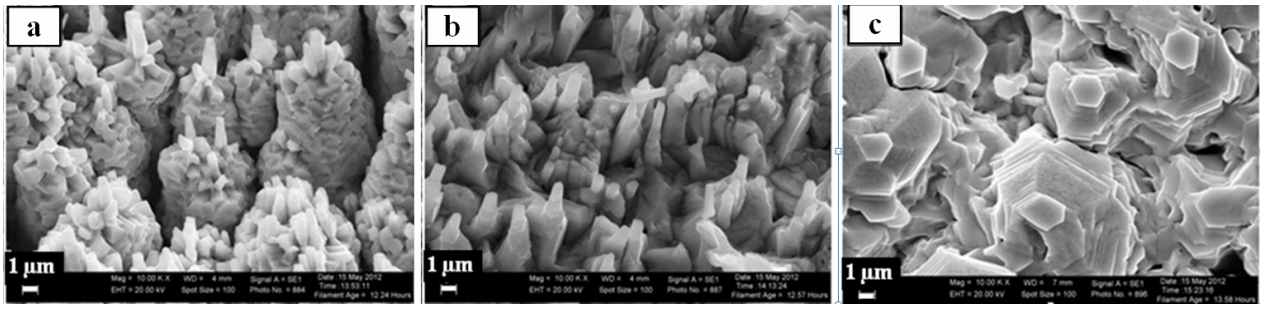
1. Ф.М. Бобонич, К.И. Патриляк, Н.Н. Левчук, И.Н. Цупрык, В.Н. Соломаха. *Катализ и нефтехимия*, 2001, **9–10**, 98-102.
2. Л.М. Величкина, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмериков, В.И. Радомская. *Журнал физической химии*, 2007, **81**, 10, 1814-1819.

ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ «ГОРЯЧЕЙ» МИШЕНИ ZnO ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ

Исмаилов А.М., Гамматаев С.Л. Эмирасланова Л.Л., Алиев И.Ш.
Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
egdada@mail.ru

Распыление мишеней в магнетронных источниках происходит под действием интенсивной ионной бомбардировки, поэтому до 95% поступающей мощности превращается в тепло. При этом температура мишени, не охлаждаемой непосредственно или косвенно, повышается и существенно влияет на процессы распыления и формирования топографии ее поверхности. В настоящее время разработки и исследования магнетронных распылительных систем (МРС) с неохлаждаемыми самонагревающимися мишенями проводятся только с металлическими мишенями [1,2].

В данной работе впервые представлены результаты магнетронного распыления неохлаждаемой керамической мишени ZnO в атмосфере кислорода. При высоких плотностях разрядного тока распыления (j>60 мА/см^2) мишень разогревается до температуры более 1000 ^{0}С. Температуру мишени измеряли в момент выключения разряда через смотровое окошко (кварц) вакуумной камеры инфракрасным термометром «Кельвин Арто» (ЗАО «ЕВРОМИКС», Россия).



Морфология поверхности не припаянной мишени ZnO после 5 часов распыления при плотности тока j=120 мА/см^2, давлении p=2·10^{-3}мм.рт.ст., температуре мишени ~1000 ^{0}С
(a- край мишени, b-зона эрозии, c- центр мишени).

На рисунке даны РЭМ-изображения рельефа поверхности мишени оксида цинка. В зоне эрозии (b) мишени формируется характерная морфология, а в областях, примыкающих к ней (край (a) и центр мишени (c)) наблюдается формирование рельефа в виде специфических кристаллических структур, форма и размеры которых зависят от давления рабочего газа в системе. Предполагается, что к процессам каскадного распыления, характерным для распыления охлаждаемых мишеней, при распылении «горячих» мишеней добавляются радиационно-ускоренные процессы диффузии и испарения.
Морфология поверхности не припаянной мишени ZnO после 5 часов распыления при плотности тока j=120 мА/см^2, давлении p=2·10^{-3}мм.рт.ст., температуре мишени ~1000 ^{0}C (a- край мишени, b-зона эрозии, c- центр мишени).
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-02-00227.

1. G.A. Bleykher et al. *Vacuum*. 2016, **124**, 11-17.
2. А.В. Тумаркин, Г.В. Ходаченко, А.В. Казиев, И.А. Щелканов, Т.В. Степанова. *Успехи прикладной физики*, 2013, том 1, **№ 3**, 276-282.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $EuLn_2S_2F_4$ (Ln = La, Ce)

Денисенко Ю.Г., Андреев О.В.
Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
quimica-de-espana@yandex.ru

Соединения $ALn_2S_2F_4$ (A = Sr, Ca) перспективны в приборостроении как компоненты датчиков оптических сигналов, могут использоваться как цветовые пигменты [1]. В литературе не обнаружено сведений о соединениях состава $EuLn_2S_2F_4$, несмотря на то, что ионный радиус европия даже меньше такового для стронция, что говорит о возможности не только образовывать подобные соединения, но и благодаря комбинации двух редкоземельных элементов проявлять совершенно неожиданные свойства.
В представленных системах при соотношении исходных компонентов $1EuF_2$ - 2LnSF образуются новые сложные соединения $EuLa_2S_2F_4$ и $EuCe_2S_2F_4$ плавящиеся инконгруэнтно, о чем свидетельствует многофазность образцов полученных кристаллизацией из расплава.
Образцы полученные кристаллизацией из расплава отожжены при температуре 900°C в течении 5000 часов. После отжига образцы являются гомогенными.

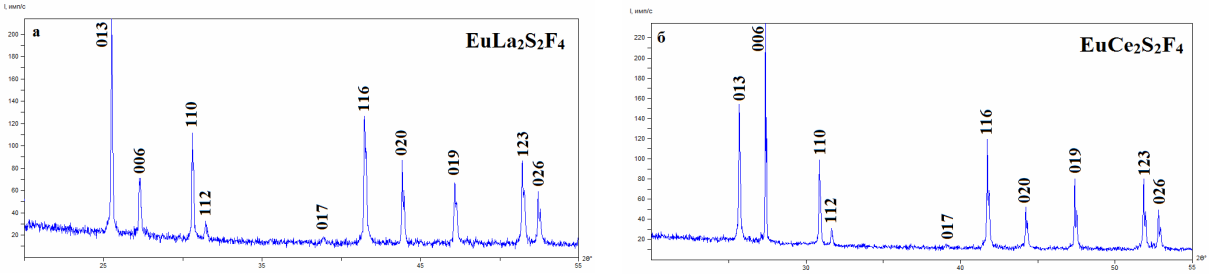
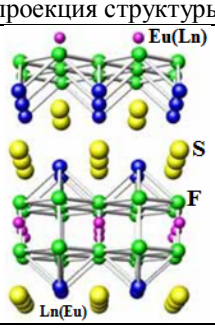


Рис. 1 Дифрактограммы соединений $EuLn_2S_2F_4$: а)$EuLa_2S_2F_4$, б)$EuCe_2S_2F_4$.

Методом РСА установлено что соединения $EuLn_2S_2F_4$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пространственная группа I4/mmm, СТ PbFCl. Структура соединений имеет сложное слоисто-блочное строение. Слои $[Ln_2EuF_4]^{4+}$ разделены двойным слоем атомов серы $[S_2^{4-}]$. Кристаллографические позиции Eu и Ln частично смешаны. С изменением ионного радиуса при переходе от La к Ce, происходит закономерное уменьшение параметров элементарной ячейки.

Таблица. Кристаллографические параметры соединений $EuLn_2S_2F_4$

Соединение	$EuLa_2S_2F_4$	$EuCe_2S_2F_4$	Перспективная проекция структуры
Симметрия	Тетрагональная		
Пространственная группа	I4/mmm		
Структурный тип	PbFCl		
Параметры ЭЯ	a = 4.11 Å c = 19.70 Å V = 332.57 Å	a = 4.01 Å c = 19.49 Å V = 313.94 Å	
Плотность	4.69	5.19	

1. F. Goubin, X. Rocquefelte, D. Pauwels et al. J. *of Solid State Chem*, 2004, **177**, 2833-2840

К ВОПРОСУ О СПОСОБАХ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСОФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ LnOF

Денисенко Ю.Г.
Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
quimica-de-espana@yandex.ru

Поиск люминесцентных материалов, перспективных для использования в источниках света, устройствах отображения информации и других приборах остается одной их актуальных задач химиков, физиков и технологов в России и за рубежом. Особый интерес представляет изучение химии образования оксофторидов РЗЭ и разработка на базе этих исследований методов получения материалов для вакуумного напыления [1].

Для синтеза оксофторидов РЗЭ в настоящее время используют, в основном, два способа: твердофазное взаимодействие оксидов со фторидами (1) и неполный пирогидролиз трифторидов (2).

$$LnF_3 + Ln_2O_3 \rightarrow 3LnOF \quad (1)$$

$$LnF_3 + H_2O \rightarrow LnOF + 2HF \quad (2)$$

К недостаткам первого метода стоит отнести тот факт, что твердофазные реакции между двумя тугоплавкими веществами протекают очень медленно, с числом большого количества фазовых равновесий и образованием оксофторидных фаз иного состава ($Ln_{17}O_{14}F_{23}$, $Ln_6O_5F_8$ и т.д.). Недостатком второго метода является высокая вероятность полного гидролиза фторида.

Перспективно использовать оксисульфиды РЗЭ Ln_2O_2S в качестве прекурсоров для получения оксофторидов. Взаимодействие Ln_2O_2S с водными растворами фтороводородной кислоты (3) в определенном интервале концентраций HF, должны приводить к получению оксофторидов LnOF не содержащих примесей посторонних фаз, а так же в наноразмерном состоянии.

$$Ln_2O_2S + 2HF \rightarrow 2LnOF + H_2S\uparrow$$

К преимуществам оксисульфидов как прекурсоров следует отнести то, что стехиометричные образцы оксиульфидов редкоземельных элементов легко синтезировать методом восстановления сульфатов РЗЭ водородом, сероводородом, а образующиеся порошки при этом имеют подходящие, воспроизводимые размерные характеристики. Удобным инструментом для определения синтеза оксисульфидов и образцов заданных составов с их участием являются кинетические диаграммы восстановления [2]. Вид диаграмм, а так же условия синтеза соединений Ln_2O_2S определены для всего ряда РЗЭ [3, 4].

Данные экспериментальной работы показали, что взаимодействие порошков Ln_2O_2S (Ln = Pr, Nd) с водными растворами фтороводородной кислоты, во всем интервале концентраций приводит к образванию наноразмерных порошков LnOF. Согласно РФА образцы оксофторидов представлены смесью трех модификаций: гексагональной, орторомбической и кубической. Отжиг полученных образцов отксофторидов в инертной атмосфере приводит к переходу всех фаз в кубическую сингонию.

1. И.Ю. Уклеина. Дисс. канд. хим. наук. Ставрополь: Став. гос. ун-т, 2005, 158 с.
2. О.В. Андреев, Ю.Г. Денисенко, Е.И. Сальникова и др. *Ж. неорг. химии*, 2016, **61**, 312-317.
3. П.О. Андреев, Е.И. Сальникова, И.М. Ковенский. *Неорг. матер,* 2014, **50**, 1102-1107
4. Е.И. Сальникова, Д.И. Калиев, П.О. Андреев. *Ж. физ. химии*, 2011, **85**, 2273-2277

РАЗРАБОТКА ТЕОРИИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПРОЦЕССЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Балакин Ю.А.
Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского, 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. Создание наукоемких и энергосберегающих технологий на основе новой теории ВнВ на литейные процессы позволит получить качественную металлопродукцию и успешно конкурировать на рынках сбыта.

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 отражение принципа структурной наследственности в рассматриваемой теоретической концепции.
Автором творчески развита методика описания влияния ВнВ на процессы подготовки расплава, разливки 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]. Вот некоторые из них.
Впервые выявлена взаимосвязь количества ВЭ, необходимого для устойчивой кристаллизации единицы объема расплава и структурой металла в твердом состоянии. В этой закономерности находит отражение явление структурной наследственности в системе «твердое-жидкое-твердое», если рассматривать наследственность в неорганической природе как высший комплекс свойств материи, приобретенный за счет воздействия на нее внешних факторов.
На основе синтеза методов квазиравновесной термодинамики и механики автором впервые получена обобщенная формулировка второго закона Лапласа, учитывающая влияние угла наклона вектора силы ВВ на поверхностные процессы при гомогенной и гетерогенной кристаллизации металлов.
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.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛА ОБЪЕМНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ С ВНЕШНИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВИБРАЦИИ ГРАФО-АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Балакин Ю.А.[1], Захаров С.Л.[2]
[1]*Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского, Москва, Россия*
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия*
ur.balakin@mail.ru

Проблема изучения начальной стадии объемной кристаллизации при внешнем воздействии (ВнВ) вибрации на затвердевающий металл является актуальной, в связи с необходимостью исследования кинетики начальной стадии кристаллизации при виброобработке расплава для разработки технологических рекомендаций по эффективному ВнВ на расплавленный металл.
Цель работы – краткое описание графо-аналитического способа исследования ВнВ вибрации на начальный период объемной кристаллизации чистого железа. Проанализирован начальный участок кинетических кривых объемной кристаллизации железа при обычном затвердевании (без ВнВ) и по оригинальной модели ВнВ вибрацией на кристаллизующийся расплав, разработанной на основе феноменологического метода термодинамики необратимых процессов. Построены графики объемной кристаллизации железа (без ВнВ) и по оригинальной модели ВнВ вибрацией на расплав.
Анализ кривых показал резкое увеличение количества твердой фазы в начале кристаллизации с ВнВ, что объяснено выделением некоторого количества метастабильной твердой фазы. При кристаллизации без ВнВ такого эффекта не происходит. Следовательно, энергия ВнВ приводит к формированию из дозародышей кристаллизации, имеющихся в расплаве и неустойчивых, термодинамически метастабильных при обычном затвердевании, центров кристаллизации устойчивых к росту под влиянием виброобработки расплава.
Графическим методом проведена оценка периода нестационарности начального участка кривых объемной кристаллизации с ВнВ вибрацией расплава. Отмечено увеличение периода нестационарности при повышении скорости вибрации по амплитуде, т.е. интенсивности ВнВ, что подтверждает необратимость этого процесса.
Таким образом, применение новой графо-аналитической методики, основанной на термодинамике необратимых процессов, при математическом моделировании ВнВ на кристаллизацию металлов, позволяет:
-во-первых, исследовать и оценить период нестационарности начала процесса формирования кристаллической структуры железа при виброобработке расплава;

-во-вторых, сформулировать новую гипотезу механизма возникновения начального периода затвердевания, как результата активации энергией упругих колебаний кластеров, имеющихся в расплаве и образования из них устойчивых к росту центров кристаллизации, выделяющихся из расплава в виде частиц твердой фазы.
Результаты работы способствуют развитию теории и практики ВнВ на жидкие и кристаллизующиеся металлы и сплавы, открывая новые перспективы применения различных физико-химических влияний на технологические процессы химии, металлургии и литейного производства.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ $MgO-SiO_2-TiO_2-H_2O$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Масленникова Т.П.[1], Гатина Э.Н.[1], Корыткова Э.Н.[1], Кириленко Д.А.[2]
[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*
maslennikova.tp@iscras.ru

Синтез и исследование свойств наноразмерных структур является важной задачей направленной на решение проблем создания новых материалов с уникальными свойствами. Ранее в ИХС РАН были синтезированы нанотрубки составов $Met_3Si_2O_5(OH)_4$, где Met= Mg, Ni, Co, Fe и установлено, что в зависимости от исходного состояния реагентов формирование гидросиликатных нанотрубок различного состава со структурой хризотила идет в гидротермальных условиях по различному механизму и с разной скоростью [1]. Интерес представляет возможность внедрение атомов других элементов в кристаллическую структуру гидросиликатных нанотрубок. В литературе имеются работы по синтезу Mg-хризотилов, содержащих в своей кристаллической структуре титан [2].
Целью настоящей работы является исследование кристаллизации наночастиц в системе $MgO-SiO_2-TiO_2-H_2O$, изучение влияния температуры гидротермальной реакции на образование и морфологию частиц с выявлением параметров и возможностью синтеза гидросиликатных нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, содержащих в своей структуре титан.
Гидротермальную обработку образцов проводили в течение 24-48 ч при температурах от 300 до 400 °С, давление в автоклаве варьировалось от 30 до 70 МПа. В качестве гидротермальной среды использовали гидроксиды и фториды щелочных металлов.
По данным РФА было установлено, что образование трубчатой фазы синтетического хризотила происходило в каждом из синтезов, причем данная фаза являлась преимущественной в продуктах реакции. При добавлении в исходные смеси оксида титана (IV) обнаружено увеличение межплоскостного расстояния (d/n) в нанотрубках, что является подтверждением изменения кристаллической структуры гидросиликата, возможно вследствие частичного внедрения атомом титана в структуру хризотила. По данным СЭМ и ПЭМ обнаружено, что синтезированные образцы имеют трубчатую морфологию. Помимо волокон, наблюдаются примесные частицы неправильной или же близкой к округлой формы. Размер этих частиц от 50 до 100 нм.
В результате работы установлено, что добавление диоксида титана в исходную реакционную смесь не препятствует образованию нанотрубок хризотила, однако полностью монофазный продукт в данных условиях получен не был. Помимо гидросиликатных нанотрубок, в качестве примесей в продуктах синтеза при температуре 300 °С наблюдались остатки непрореагировавшего оксида - TiO_2 количество которого резко уменьшалось при температуре 350 °С. Повышение температуры синтеза до 400 °С приводило к химическим реакциям с образование наночастиц $MgTiO_3$ и $MgTi_2O_5$.
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60201 мол_а_дк.

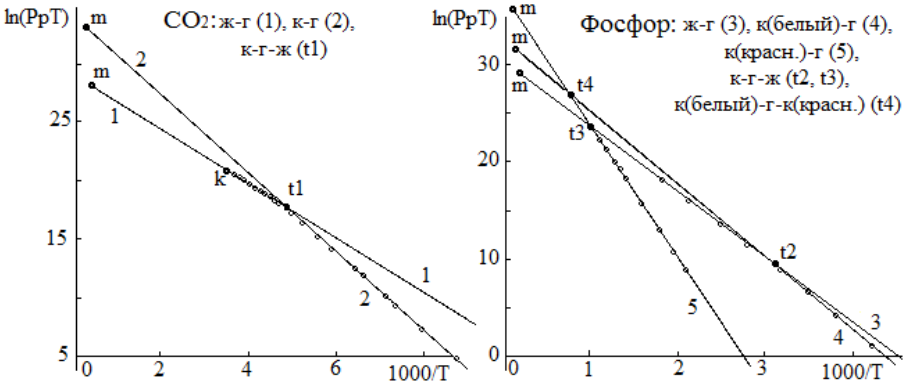
1. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н. Физ. и хим. стекла, 2010, **36**, 69-78.
2. Bloise A., Barrese E., Apollaro C. Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen, 2009, **185/3**, 972-304.

ДВУХФАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Витвицкий А.И.
Санкт-Петербург, Россия,
avitvitskiy@mail.ru

При одинаковых условиях, то есть при температуре Т (К) и давлении Р (Па), равновесное двухфазное состояние индивидуальных веществ в системах жидкость-газ (ж-г) и кристалл-газ (к-г) характеризуют равновесным давлением P_p (давлением насыщенного пара), которое связано с величиной Р равенством $P_p = \alpha P$, где α – объёмная, мольная или молекулярная доля исследуемого вещества в газовой фазе. Если

параметры P_p и T равновесных систем ж-г и к-г представить графически в координатах $\ln(P_pT) - 1/T$, то получают прямолинейные зависимости, показанные (см. рисунки) на примерах CO_2 по данным из [1] и фосфора (кристаллы модификации β и γ) по данным из [2]. В точках пересечения прямых реализуется трёхфазное состояние веществ (в t1, t2, t3 - к-г-ж для CO_2 и фосфора, в t4 для фосфора - кβ-г-кγ).



Прямолинейным логарифмическим зависимостям рисунков соответствуют [1] экспоненциальные зависимости величины P_p от T по уравнению типа

$P_p = (P_mT_m/T)\exp(1 - T_m/T)$,

где T_m и P_m – индивидуальные параметры в предельных точках m рисунка. Уравнение применимо в интервале температур от 0 К (при $T \rightarrow 0$ $P_p \rightarrow 0$) до $T = T_m$ и $P_p = P_m$.

Данные рисунков наглядно показывают, что самопроизвольный рост зародышей кристаллического вещества из газовой фазы того же вещества равновесной системы ж-г возможен только при $T < T_{t1}$, T_{t2}, T_{t3}, где $P_{p(ж\text{-}г)} > P_{p(к\text{-}г)}$. Для фосфора самопроизвольный рост зародышей кристаллов γ возможен из газовой фазы равновесной системы кβ-г при $T > T_{t4}$, где $P_{p(кβ)} > P_{p(кγ)}$, а самопроизвольный рост зародышей кристаллов β возможен из газовой фазы равновесной системы кγ-г при $T < T_{t4}$, где $P_{p(кβ)} < P_{p(кγ)}$.

1. А.И.Витвицкий. *Журнал прикладной химии*, 2011, **84**, 2063-2064.
2. Новый справочник химика и технолога. Общие сведения … / Под ред. А.В.Москвина. СПб.: НПО «Профессионал», 2006. 1464 с.

СТРУКТУРНЫЙ БЕСПОРЯДОК И ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3$:Zn И $LiNbO_3$:B

Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Титов Р.А.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. Тананаева И.В. Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
tepl_na@chemy.kolasc.net.ru

По спектрам КРС исследованы структурные перестройки в серии монокристаллов $LiNbO_3$:Zn (0.04÷5.84 мол. %) и $LiNbO_3$:B (0.08÷0.18 мол. %), при изменении концентрации легирующей добавки, в сравнении с $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3конг}$. Оптическая и структурная однородность кристаллов исследована методами фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии.

В настоящее время актуальны исследования, направленные на оптимизацию структуры и свойств кристалла ниобата лития, на создание оптически высокосовершенных монокристаллов с предельно низкими эффектом фоторефракции и величиной коэрцитивного поля. Легирование конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ (Li/Nb=0.946) “нефоторефрактивными” катионами Zn^{2+}, Mg^{2+}, Gd^{3+} и др. существенно снижает фоторефрактивный эффект и величину коэрцитивного поля в кристалле, но приводит к его высокой структурной неоднородности. Наиболее сильное снижение эффекта фоторефракции (почти на два порядка) наблюдается при превышении в кристалле концентрации “нефоторефрактивных” катионов выше “пороговых”, при которых кардинально меняются структура расплава и характер вхождения легирующих катионов в структуру кристалла. При этом при изменении состава кристалла в пределах области гомогенности изменяется преимущественно вторичная структура кристалла $LiNbO_3$. Исследование изменений вторичной структуры кристалла $LiNbO_3$ представляет несомненный интерес, поскольку именно ее состояние часто определяет особенности фоторефрактивных, нелинейно-оптических и других характеристик кристалла. Монокристаллы $LiNbO_3$:Zn (0.04÷5.84 мол. %) и $LiNbO_3$:B (0.08÷0.18 мол. %) интересны в качестве оптических материалов для преобразования излучения на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров.

Установлено, что наибольшие изменения в спектрах КРС при изменении состава кристалла $LiNbO_3$:Zn наблюдаются в области колебаний катионов (200÷300 см$^{-1}$), находящихся в кислородных октаэдрах BO_6 (B-Nb, Li, легирующий катион) и в области колебаний кислородных октаэдров (500÷900 см$^{-1}$), что свидетельствует об изменении порядка чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла и о незначительной деформации октаэдров при изменении его состава. По концентрационной зависимости ширин и интенсивностей линий обнаружено неравномерное вхождение катионов Zn^{2+} в структуру кристалла $LiNbO_3$, приводящее к скачкообразному анизотропному расширению кислородных октаэдров преимущественно вдоль полярной оси при увеличении концентрации Zn^{2+}. При этом количество изломов в концентрационном поведении ширин линий (для «запрещенной» линии с частотой 630 см$^{-1}$ A_1(TO) – пять изломов) существенно превышает количество порогов (два), известных из литературных данных. Показано, что элемент B^{3+} практически не входит в катионную подрешетку кристалла $LiNbO_3$, но определенным образом структурирует расплав так, что кристаллы $LiNbO_3$:B характеризуется высокой структурной и оптической однородностью. Выяснение природы этого факта представляет несомненный интерес. По спектрам КРС и динамике угла раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС показано, что кристалл $LiNbO_3$:B(0.18 мол. % B_2O_3) характеризуется низким эффектом фоторефракции.

PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS OF THE $TlGaS_2$–$TlFeS_2$ SYSTEM

Mustafaeva S.N.[1], Asadov M.M.[2]
[1]*Institute of Physics, ANAS, pr. H. Javid 131, Baku AZ1143, Azerbaijan*
[2]*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS, pr. H. Javid 113, Baku AZ1143, Azerbaijan*
mirasadov@gmail.com

The objectives of this work were to perform thermodynamic calculations and construct the phase diagram of the system $TlGaS_2$–$TlFeS_2$. The liquidus in the *T–x* phase diagram of the system under consideration comprises two primary crystallization regions: those of the solid solutions based on the endmembers $TlGaS_2$ and $TlFeS_2$. Its solidus includes one eutectic horizontal, situated at 953 K. The melting point of the $TlGaS_2$ compound, which has a structure made up of layers of chains, is 1165 K, and that of $TlFeS_2$, which has a chain structure, is 900 K. The phase diagram has one eutectic, with a melting point of 953 K. The eutectic composition is 80 mol % $TlFeS_2$ + 20 mol % $TlGaS_2$. We calculated the boundaries of the solid solutions in the *T–x* phase diagram of the system $TlGaS_2$–$TlFeS_2$ by the thermodynamic method. We obtained single crystals of solid solutions and to study their physical properties. The unit cell parameters of $TlGaS_2$ crystals (monoclinic symmetry, sp. gr. *C*2/*c*) are *a* =10.772, *b* = 10.772, *c* = 15.638 E, and в = 100.06°, and their density is c = 5.560 g/cm^3. The ternary compound $TlFeS_2$ is a magnetic semiconductor. $TlFeS_2$ crystals have a chain structure (monoclinic symmetry, sp. gr. $C2/m = C_2^3{}_h$) with the following unit cell parameters: *a* = 11.643, *b* = 5.306, *c* = 6.802 E, в = 116.75°, *Z* = 16.

ТЕПЛОВОЙ ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС – ПРИЧИНА ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПЛЁНОК

Шабловский О.Н.
Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого
e-mail: shablovsky-on@yandex.ru

Взрывная кристаллизация (ВК) наблюдается в пленках аморфных веществ, напыленных на подложку. Этот процесс инициируется локальным внешним воздействием – механическим или тепловым. Экспериментальные наблюдения показывают, что фронт кристаллизации движется скачкообразно, с периодическими остановками. Скорость фронта кристаллизации различных веществ достигает значений от 3 до 30 м/с, что в несколько раз превышает максимальную линейную скорость роста. В экспериментальной работе [1] указано, что для объяснения данного явления нужно учесть распределенные в объеме аморфной фазы зародышевые («горячие») центры кристаллизации. В данном докладе построена модель взаимодействия фазовой границы с центрами кристаллизации и определены условия возникновения тепловой неустойчивости в аморфной фазе. Теоретический анализ основан на уравнении теплопроводности с объемным источником энергии специального вида. Для случая стационарно возбужденных «горячих» центров показано, что на конечном удалении от фазовой границы, в окрестности координаты $x = x_*$ возникает тепловой параметрический резонанс, который и является причиной большой эффективной скорости распространения фронта ВК. Действительно, наличие

резонансной ситуации означает, что новый фронт кристаллизации формируется спонтанно впереди исходного фронта. Значит, новый фронт начинает распространяться при $x > x_*$ раньше, чем исходный фронт достигнет значения $x = x_*$. После появления нового фронта кристаллизации процесс периодически повторяется. Именно этим объясняется пульсационный характер распространения фазовой границы ВК. Дано аналитическое описание теплового поля между фазовой границей и бегущей перед ней волной возбуждения «горячих» центров. Вычислено пороговое (критическое) значение частоты расположения этих центров. Для сверхкритических частот процесс возбуждения устойчив. В интервале докритических частот фазовая граница обгоняет волну возбуждения, и происходит накачка энергии «горячих» центров в аморфную фазу – процесс неустойчивый. Вычислена нижняя граница производства энтропии для устойчивого волнового режима возбуждения «горячих» центров. Данная работа является продолжением исследований [2, 3].

1. Н.М.Богданов, В.П.Коверда, В.Н.Скоков, А.А.Дик, В.П.Скрипов. *Доклады АН СССР*,1987, **293**, № 3, 595 – 598.
2. O.N.Shablovsky. *Crystallography Reports*, 2005, **50**, № 1, 62 – 67.
3. О.Н.Шабловский, Д.Г.Кроль. Неравновесные тепловые структуры в средах с источниками энергии. Гомель: ГГТУ им. П.О.Сухого, 2013, 208 с.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПЕРОВСКИТА И МЕЛИЛИТА В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

Сычева Г.А.
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия
Sycheva_galina@mail.ru

Фундаментальными характеристиками зарождения кристаллов в стеклообразующих расплавах являются: стационарная скорость зарождения кристаллов, I_{cm}, стационарная скорость их роста, U_{cm}, время нестационарного зарождения, τ, его мерой на опыте является время индукционного периода $t_{инд}$ $(t_{инд} = \tau\pi^2/6)$, и температурные зависимости этих величин. В работе исследованы фундаментальные характеристики зарождения кристаллов катализирующей фазы перовскита ($CaO{\cdot}TiO_2$), на котором затем происходит зарождение основной фазы – мелилита (твердого раствора геленита $2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ в окерманите $2CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$) [1] и получены температурные зависимости стационарных скоростей зарождения и роста катализирующей и катализируемой фаз. Определение I_{cm} проводилось методом проявления: предварительной термообработки стекла при низкой температуре *T*, с последующим проявлением при более высокой температуре проявления $T_{пр}>T$ до размеров, фиксируемых оптическим микроскопом. Значение I_{cm} определялось из экспериментально найденных зависимостей числа кристаллов *n(t)* как тангенс угла наклона стационарного участка этих зависимостей от времени выдержки стекла при каждой температуре выдержки. Скорость роста кристаллов определялась методом закалки образцов. С помощью электронного микроскопа для кристаллов перовскита и оптического микроскопа Jenaval для кристаллов мелилита в объеме образца находили кристаллы максимального размера и измеряли их размеры. В случае сферических частиц мелилита скорость их роста *U* определялась из соотношения $U=dR_{max}/dt'$, где t'- время выдержки стекла при температуре проявления. В случае кубических кристаллов перовскита *U* определялась по изменению среднего размера, определяемого как полусумма радиусов описывающего кубический кристалл перовскита и вписанного в него. $t_{инд}$ для каждой температуры *T* находились пересечением продолжения линейного участка зависимостей $n(t)$ с осью времени *t*.
Параметры зарождения и роста кристаллов перовскита и мелилита приведены в таблице.

перовскит				мелилит			
зарождение		рост		зарождение		рост	
$I_{ст}(T_m)$, мм$^{-3}$мин$^{-1}$	T_m,°C	$I_{ст}(T_m)$,мм$^{-3}$мин$^{-1}$	T_m,°C	$I_{ст}(T_m)$, мм$^{-3}$мин$^{-1}$	T_m, °C	$I_{ст}(T_m)$, мм$^{-3}$мин$^{-1}$	T_m, °C
2000	740	2.27	860	0.33	915	11.1	950

1. Г.А. Сычева, И.Г. Полякова. *Ж. физ. и хим. стекла*, 2013, **39**, 370-386.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЁНОК ОКСИДНЫХ НАТРИЙ-ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ

Смыков И.Т.
Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия г. Углич, Россия
i_smykov@mail.ru

Оксидные бронзы переходных металлов обычно получают электрокристаллизацией из расплавов солей [1], в результате чего получаются отдельные кристаллы и/или их агрегаты, использование которых в производстве проблематично. Нами был предложен метод получения плёночных покрытий оксидных натрий-вольфрамовых бронз Na_xWO_3 (НВБ) на поверхности стекла, ситалла и алюминия и проведены исследования некоторых свойств этих плёнок.
Цель работы – установление закономерностей формирования кристаллической структуры и свойств плёнок НВБ.
Электронно-микроскопические исследования показали, что полученные пленки имеют поликристаллический характер (рис.1*а*), со средними размерами кристаллитов от 200 до 900 нм, в зависимости от состава (*x*) плёнок и режима их кристаллизации. По данным электронографии (рис.1*б*) кристаллиты плёнок имели тетрагональную структуру.
Цвет плёнок зависел от содержания натрия в НВБ: для $x = 0,8 – 0,9$ золотисто-желтый, для $x = 0,6 – 0,7$ красно-фиолетовый. Все полученные плёночные покрытия обладали ярко выраженным обратимым электрохромным эффектом в различных электролитах при высокой коррозионной устойчивости.

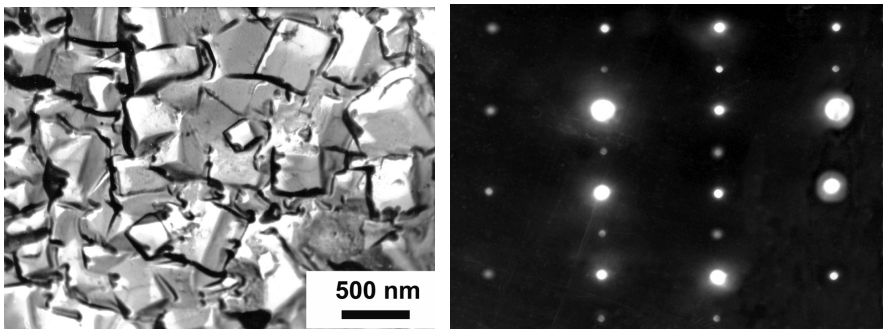


Рис.1. ПЭМ- изображение структуры НВБ (а); фрагмент электронограммы НВБ (б)

Характер проводимости НВБ пленочных покрытий – металлический, их потенциал в электролитах относительно электрода сравнения зависел от pH и имел значения от 10 до 50 мВ/ед.pH в зависимости от состава НВБ.
Полученные результаты позволяют предположить перспективность использования пленочных покрытий НВБ в различных технических приложениях.

1. S. Yue et al.: *J. Mater. Sci. Technol.,* 2012*,* **28(6***),* 569–571.

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ НА ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Bi-Sb СУБМИКРОННОГО РАЗМЕРА

Федосеев В.Б.[1,2], Шишулин А.В.[2]
[1]*ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
Chichouline_Alex@live.ru

В [1] показано, что фазовая диаграмма наноразмерной системы зависит от размера и взаимного расположения фаз. Полученный эффект был объяснен ростом вклада поверхностной энергии в полную энергию системы. Поскольку при фиксированном количестве вещества в системе разным геометрическим конфигурациям соответствует разная площадь межфазных границ, а значит и разная поверхностная энергия, то для систем ограниченного объема представляет интерес моделирование фазовых равновесий в зависимости от формы границ раздела фаз, в частности, от формы поверхности, ограничивающей систему.
В работе методами равновесной химической термодинамики смоделировано влияние формы внешней границы системы на состав сосуществующих фаз в расслаивающейся системе Bi-Sb. Рассматриваются фазовые равновесия при температуре 298 K в сферической частице радиуса 200 нм эквимолярного состава и частицах того же объёма и состава, имеющих форму октаэдра, куба, тетраэдра и звездчатого

икосаэдра. Предполагается, что в частице образуется единичное включение сферической формы (*core*-фаза внутри *shell*-фазы).
В качестве критерия поиска равновесного фазового состава системы принят минимум функции Гиббса с учетом поверхностной энергии всех границ раздела. При этом функция Гиббса имеет два минимума. Стабильному состоянию (глобальный минимум) соответствует core-фаза, образованная твердым раствором Sb в Bi, в метастабильном состоянии (локальный минимум) core-фаза образована раствором Bi в Sb. Показано, что составы и относительный объем сосуществующих фаз зависят от формы системы. При этом метастабильная *core*-фаза содержит тем большее количество вещества (относительный объем *core*-фазы тем больше), чем ближе к сферической форма частицы.

Форма частицы	V_{core}/V_{shell}	Концентрация Sb в метастабильной core-фазе, мол. %
сфера	0,779	81,4990
октаэдр	0,755	81,1071
куб	0,747	81,0909
тетраэдр	0,709	81,0044
звездчатый икосаэдр	метастабильное состояние подавлено	

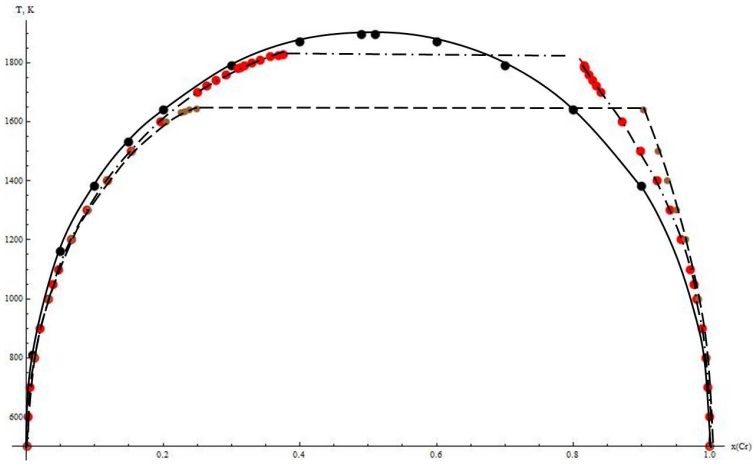
При метастабильном состоянии с ростом площади поверхности системы растет растворимость Bi core-фазе (см. табл.). Кроме того, с увеличением поверхности системы возрастает разность энергии между стабильным и метастабильным состояниями; В частицах с достаточно большой площадью поверхности (например, в форме звездчатого икосаэдра) метастабильная *core*-фаза не образуются.
Полученные результаты представляют интерес при моделировании влияния параметров зеренной структуры при фазовых превращениях в наноматериалах.
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РНФ (проект № 15-13-00137).

1. Федосеев В.Б. Физика твердого тела, **57**, 3 (2015).

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТАВА НА ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Cr-W НАНОМЕТРОВОГО РАЗМЕРА

Федосеев В.Б.[1,2], Шишулин А.В.[2]
[1]*ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
Chichouline_Alex@live.ru

В связи с ростом интереса к моделированию процессов, происходящих в наноструктурных материалах, представляет важность анализ влияния размерных эффектов на фазовые равновесия, их отображение на фазовых диаграммах и выявление факторов, определяющих эти эффекты. Изменение фазовых диаграмм в наносистемах связаны с ростом вклада поверхностной энергии в полной энергии системы. Ранее нами был продемонстрирован эффект формы, состоящий в том, что изменение геометрической конфигурации системы при неизменном ее объеме сопровождается изменением фазовой диаграммы. В данной работе показано как на фазовые диаграммы систем малого объёма может влиять состав системы.



В работе смоделированы фазовые превращения в частицах сплава Cr-W диаметром 40 нм с разным содержанием Cr. Данные металлы образуют непрерывные твердые растворы лишь при температур выше 1906 К. Предполагается, что при фазовом равновесии в рассматриваемых частицах образуется конфигурация типа *core-shell*.. Равновесный состав определяется минимизацией функции Гиббса системы с учетом всех границ раздела. При этом у конфигурации *core-shell* есть два равновесных состояния. На рис. представлены фазовые диаграммы для равновесного состояния, имеющего меньшую энергию Гиббса (*core*-фаза на

основе W), Пунктир соответствует диаграмме для частиц с $x_{Cr} = 0{,}3$ (мольная доля), штрихпунктир – $x_{Cr} = 0{,}5$. Сплошная линия соответствует фазовой диаграмме Cr-W для макроскопической системы.
Согласно термодинамическим оценкам, в системах малого объёма верхняя критическая температура растворения (ВКТР) зависит от концентрации системы. Максимальное значение ВКТР достигается при эквимолярном составе. Полученные закономерности представляют интерес при моделировании взаимной растворимости компонентов в наноразмерных системах.
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РНФ (проект № 15-13-00137).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВОДНО-ГЛИЦЕРИНОВЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Вшивков С.А., Жернов И.В., Надольский А.Л.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
zhernov.ilya@gmail.com

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) – кристаллизующийся гибкоцепный полимер с кристаллической решеткой симметрии $P2_1/a$ моноклинной сингонии [1]. Однако известно, что при растяжении ПЭГ образуется триклинная модификация в форме плоского зигзага (пространственная группа $\bar{P}_1$), исчезающая сразу после снятия напряжения [2]. В настоящей работе было обнаружено, что часть ПЭГ из образцов, закристаллизованных из смеси глицерин-вода (80:20) в магнитном поле, переходит в моноклинной в триклинную модификацию.
Исследовали ПЭГ с молекулярной массой M_η = 4x10^4 марки Ferak Berlin. В качестве растворителя использовали смесь глицерина с водой с массовым соотношением компонентов 80:20, чистоту которых определяли рефрактометрическим методом с помощью рефрактометре Аббе NAR-2T. Готовили две серии растворов с концентрациями 85, 90 и 95 % в стеклянных ампулах в течение 10 суток при температуру 353 К. Магнитное поле создавали с помощью постоянного магнита с напряженностью магнитного поля 7 кЭ. Изменение кристаллической структуры образцов фиксировали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D8 Advance Bruker. Обработка дифрактограмм осуществлялось в программном пакете Fulprof.
На рис. 1 приведены дифратограммы образцов ПЭГ, выделенных из 90 % растворов. Было установлено, что рефлекс при 2θ = 14.52 принадлежит к ПЭГ с кристаллической решеткой симметрии $\bar{P}_1$, что соответствует триклинной модификации обнаруженной при растяжении [2]. Рассчитанные массовые доли триклинной модификации ПЭГ в образцах и составили 0.28 % в необработанном и 15.31 % в обработанном магнитным полем образце.

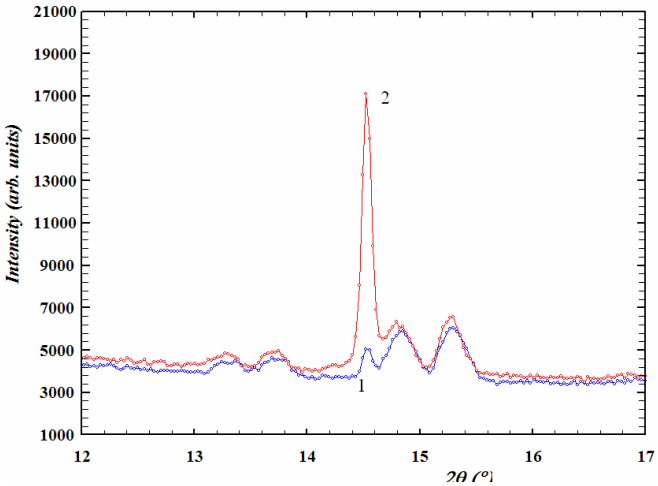


Рис. 1 – Дифрактограмма ПЭГ, выделенного из 90 % раствора. 1 – образец закристаллизованный в отсутствие магнитного поля, 2 – образец закристаллизованный в магнитном поле. Излучение CuK_α

1. Y. Takahashi, H. Tadokoro. Structural Studies of Polyethers, (-(CH2)m-O-)n. X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide).Macromolecules, 1973, **6**, 672–675.
2. Y. Takahashi, I. Sumita, H. Tadokoro. Structural studies of polyethers. IX. Planar zigzag modification of poly(ethylene oxide). J. Polym. Sci. B Polym. Phys, 1973, **11**, 2113–2122.

PHASE TRANSITIONS IN GRAPHITE OXIDE–ACETONITRILE SYSTEM

Avramenko N.V., Rebrikova A.T., Shilyaeva E.A., Parfenova A.M., Ivanova N.I., Senyavin V.M., Korobov M.V.
Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
natali@td.chem.msu.ru

Swelling and delamination of graphite oxide (GO) had attracted recently substantial attention as a simple way to produce graphene oxides which can then be reduced to graphene or re-stacked to make GO papers, molecular selective membranes, or nanostructured GO based materials.

Hummers graphite oxide (H-GO) immersed in excess amounts of acetonitrile can be delaminated into an amorphous jelly phase by simple cooling. The jelly phase exists in the temperature range from 196 K up to 260 K., while the crystalline phase is recovered outside this temperature interval. Immersion of H-GO sample in excess of liquid acetonitrile at room temperature resulted in swelling and an increase of the interlayer distance, d(001), from 7.5Å (solvent free state) to 14.09Å. However, cooling of H-GO/acetonitrile resulted in a set of phase transformations distinctly different compared to previously studied GO/solvent systems.
In contrast, cooling Brodie graphite oxide (B-GO) in acetonitrile results in a well-defined phase transition between a low temperature two layer solvate and an ambient temperature single layer solvate. The difference is assigned to the more homogeneous distribution of oxidized regions in B-GO, which results in crystalline swelling, and strongly inhomogeneous oxidation of H-GO, leading to the deformation of the individual GO sheets shape under conditions of solvation at low temperatures, as confirmed by direct SFM imaging.
To gain further insight onto the nature of this transition we compared it with the swelling transition observed in the Brodie GO/acetonitrile system. The inter-layer distance of B-GO increases from 6.9Å to 8.9Å after immersion into liquid acetonitrile, to be compared with 14.09Å for H-GO. Upon cooling the B-GO/acetonitrile, a phase transition is observed around 279-269K, as evidenced by the appearance of a new set of (00ℓ) peaks with d(001)=12.45Å. The phase transition corresponds to a reversible insertion of an additional monolayer of acetonitrile into the B-GO structure. Very similar phase transitions between one-layer solvates at ambient temperature and two-layer solvates at low temperatures were observed in our previous studies of B-GO in several other polar solvents (methanol, ethanol, dimethylformamide, acetone). Note that acetonitrile freezing results only in a rather minor downshift of d(001) of B-GO by ~ 0.2Å. It is concluded that H-GO and B-GO exhibit a strikingly different set of swelling transitions in acetonitrile.
The thickness of an acetonitrile layer evaluated from the B-GO phase transition is about 3.5Å. Assuming a similar thickness for the H-GO structure, the maximal interlayer distance of d(001) = 16.6Å as observed at ~ 260K would correspond approximately to the insertion of three acetonitrile layers These observations are confirmed also using differential scanning calorimetry (DSC-30 Mettler, scanning rate of 5K/min). A well defined transition from low temperature solvate to high temperature B-GO/acetonitrile solvate phases (which could be described as an incongruent melting was observed by DSC at 294±3K with $\Delta Hm=9\pm3$ J/g. No specific features were observed in the DSC traces of H-GO in the regions of the transition into the disordered phase, which reflects a rather gradual transformation in this system. DSC allows also to evaluate the composition of B-GO and H-GO solvates near the temperature of acetonitrile melting, whereas isopiestic measurements were used to evaluate the sorption of acetonitrile by graphite oxides at ambient temperature. Equilibration of GO with CH_3CN vapor persisted until the mass of GO saturated with CH_3CN became constant (5-10 days).
This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (No.15-03-02168).

СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЙ МОТИВ МАЛЕАТОВ АМИНОКИСЛОТ. ПРИМЕР КИСЛОГО МАЛЕАТА L-ВАЛИНИЯ

Архипов С.Г.[1,2], Рычков Д.А.[1,2], Болдырева Е.В.[2]
[1]*Новосибирский государственный университет*
[2] *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН*
arksergey@gmail.com

Большое количество научных работ последних десяти лет посвящены кристаллизации различных солей аминокислот. Например, различными авторами было обнаружено и изучено более двадцати малеатов аминокислот [1]. С точки зрения инженерии кристаллов необходимо понять, ввиду каких особенностей малеиновая кислота является столь удобным коформером для образования смешанных кристаллов аминокислот. Сокристаллизация аминокислот с малеиновой кислотой становится еще более удивительной, учитывая тот факт, что разница в растворимости компонентов может достигать нескольких порядков [1].
Для исследования данного вопроса в работе была выбрана новая система, ранее не исследованная в литературе – малеиновая кислота и L-валин. В работе впервые получена новая соль - кислый малеат L-валиния, охарактеризована рядом физико-химических методов, а также подробно проанализированы межмолекулярные взаимодействия путём сопоставления кристаллографических мотивов и сравнения их энергий.
Целью данной работы было установление «традиционных» мотивов в структурах всех малеатов аминокислот и оценка их вклада в энергию межмолекулярных взаимодействий в кристаллической структуре. В работе использовались как современные методы теории функционала плотности (ТФП), так и проверенные полуэмпирические методы (AA-CLP, PIXEL). Была получена и расшифрована новая структура – кислый малеат L-валиния. Была проведена оценка межмолекулярных взаимодействий в

данной структуре, а также оценен вклад каждого кристаллографического мотива в энергию решетки кристалла. Кроме того, была показана термодинамическая стабильность полученной соли в сравнении с исходными компонентами. В работе продемонстрирован подход, позволяющий понять, какие структурные мотивы будут характерны для данного класса веществ, а также приведены энергетические оценки образования межмолекулярных связей и всей кристаллической решетки.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 1828) и Российской академии наук.

1. S. G. Arkhipov, D. A. Rychkov, A. M. Pugachev,. E.V. Boldyreva. *Acta Cryst. Sect C.*, 2015, C71, 584–592.
2. A. Gavezzotti. *New J. Chem.*, 2011 35, 1360-1368.
3. D. A. Rychkov, S. G. Arkhipov and E. V. Boldyreva., *Acta Crystallographica Section B*, 2016, 72, 160 – 163.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АМОРФИЗАЦИИ ЧК ПОЛИМЕРА В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ ДСК. СИСТЕМА ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ – ПАРА-КСИЛОЛ

Лебедева Т.Н., Антина Л.А., Ильясова А.Н., Почивалов К.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
pkv@isc-ras.ru

Для изучения процесса аморфизации частично кристаллических полимеров в присутствии низкомолекулярных веществ широко применяется метод ДСК в предположении, что температуре плавления ($T_{пл}$) отвечает максимум эндотермы вне зависимости от того, относится ли она к плавлению чистого полимера или к плавлению его в присутствии низкомолекулярного компонента. Для оценки справедливости этого допущения были сопоставлены результаты обработки термограмм смесей ПЭНП с п-ксилолом с диаграммой состояния (рис.), полученной оптическим методом, который в отличие от ДСК не является кинетическим.

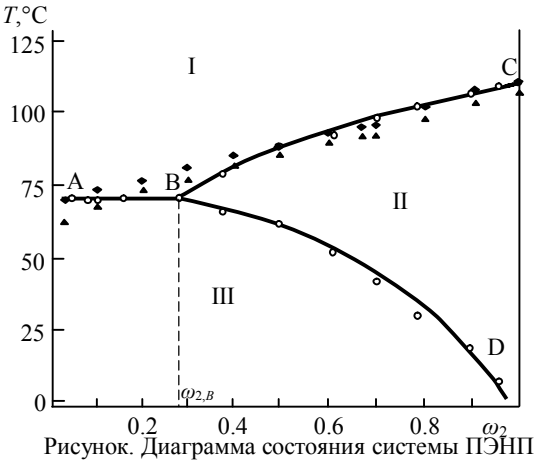


Рисунок. Диаграмма состояния системы ПЭНП - п-ксилол. Светлые точки получены оптическим методом, темные – по данным ДСК. Треугольники и ромбы соответствуют максимуму и концу пика плавления полимера.

Диаграмма включает в себя пограничную линию ABC, характеризующую температурную границу полной аморфизации полимера в присутствии жидкости и фазовую линию ABD, отражающую температурную зависимость растворимости п-ксилола в аморфных областях ПЭНП. Эти линии делят диаграмму на три области:

- область I – однофазная гомогенная на молекулярном уровне смесь компонентов;
- область II – однофазная микрогетерогенная смесь – раствор п-ксилола в аморфных областях ПЭНП;
- область III – двухфазная смесь, состоящая из чистого п-ксилола (который может содержать фракции макромолекул ПЭНП, не участвующих в образовании кристаллитов) и его раствора в аморфных областях полимера.

Из рисунка следует, что при нагревании исходной смеси в области составов $\omega_2 > \omega_{2B}$, сначала образуется микрогетерогенная однофазная система вследствие растворения в полимере всей жидкости, имевшейся в исходной системе, а затем происходит ее гомогенизация в результате постепенного исчезновения кристаллов полимера. В области составов, отвечающих условию $\omega_2 < \omega_{2B}$ при T = 72 °C возникает жидкая двухфазная оптически прозрачная система (раствор п-ксилола в полностью аморфизованном ПЭНП и избыток п-ксилола), которая очень медленно (в течение нескольких суток) становится однофазной без дополнительного нагревания.

Анализ полученных термограмм показал, что метод ДСК не позволяет разделить тепловые эффекты указанных процессов и, следовательно, построить кривую BD, позволяющую оценить специфику процесса аморфизации полимера в присутствии жидкости, и предсказать значение интервала температуры, в котором он реализуется. Что касается оценки температуры завершения этого процесса, то, как видно из рисунка, для смесей близкого к ω_{2B} состава лучшее согласие с данными оптического метода достигается, если принять за температуру полной аморфизации значение максимума пика плавления полимера, а для остальных смесей значение, отвечающее концу этого пика.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ АМОРФИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В ПРИСУТСТВИИ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Лебедева Т.Н.[1], Ильясова А.Н.[1], Флягина Ю.А.[2], Левашова И.В.[2], Антина Л.А.[1], Почивалов К.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
ltn@isc-ras.ru

Согласно концепции [1] частично кристаллические полимеры являются пространственно-структурированной, внутренне напряженной жидкостью с узлами сетки межмолекулярных связей в виде кристаллитов. В рамках такого подхода к фазовому состоянию частично кристаллических полимеров их аморфизация является непрерывным термомеханическим процессом, реализующимся в результате действия двух факторов: повышения температуры и растворения жидкости в полимере (набухания), вызывающего изменение энтропии проходных цепей.
Оптическим методом построены полные диаграммы состояния смесей полиэтилена низкой плотности с различными алкилбензолами. Эти диаграммы в отличие от имеющихся в литературе, содержат еще одну пограничную линию. Данная линия отражает температурную зависимость растворимости находящегося в исходной смеси низкомолекулярного компонента в полимере и, следовательно, температурную границу превращения двухфазной системы полимер – низкомолекулярный компонент в однофазную – раствор низкомолекулярного компонента в частично кристаллическом полимере.
Полученная на диаграммах фигуративная точка характеризует минимальную температуру полной аморфизации полимера в присутствии растворенного в нем жидкого низкомолекулярного компонента. С использованием полученных диаграмм состояния в докладе детально обсуждаются особенности аморфизации полиэтилена низкой плотности в присутствии толуола, пара- и мета-ксилола.

1. Л.Н. Мизеровский, К.В. Почивалов, В.В. Афанасьева. *Высокомол. Соед. Сер. А,* 2010, **52,** № 10, 1715 -1727.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ 4-АМИНОБЕНЗАМИДА С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Манин А.Н., Дрозд К.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
alexnmanin@gmail.com

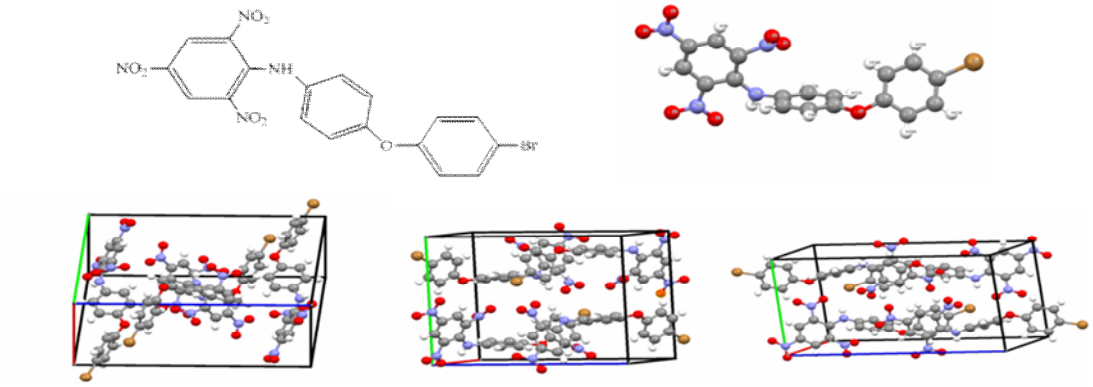
Сокристалл - это многокомпонентный молекулярный кристалл, образованный двумя или более нейтральными молекулярными компонентами, которые присутствуют в сокристалле в четком стехиометрическом соотношении и связаны между собой посредством нековалентных взаимодействий. Движущей силой процесса сокристаллизации является образование супрамолекулярных гетеросинтонов (сильных водородных связей). Ключевым элементом в использовании теории синтонов для дизайна более сложных структур является изоляция определенных функциональных групп компонентов. При выборе коформеров необходимо учитывать, что в любой многокомпонентной системе при сокристаллизации неизбежно появление нескольких конкурирующих доноров и акцепторов водородной связи, которые приводят к образованию посторонних синтонов. Для разработки стратегии проектирования/дизайна сокристаллов необходимо исследовать новые системы с водородными связями, для которых в целом ряде соединений сохраняется высокая степень структурной верности. Правильное понимание того, каким образом ведут себя функциональные группы в присутствии других (конкурирующих) функциональных групп компонентов необходимо для рационального выбора коформеров при получении новых сокристаллов. [1]
В данной работе исследовались сокристаллы 4-аминобензамида с рядом дикарбоновых кислот. Выбор 4-аминобензамида в качестве объекта исследования был обусловлен тем, что данное соединение мало изучено в контексте дизайна сокристаллов. Наличие амидной (4-аминобензамид) и кислотной (дикарбоновые кислоты) функциональных групп у объектов исследования позволяет предположить, что образование сокристаллов пойдет за счет формирования кислотно-амидного гетеросинтона.
В результате скрининга были обнаружено семь новых сокристаллов, соль и гидрат соли 4-аминобензамида. Проведена оценка влияния pKa компонентов и их структурных особенностей на способность образовывать сокристаллы. Кроме этого, нами были выращены монокристаллы и уточнены параметры кристаллической решетки 4-аминобензамида.
Благодарим «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований за помощь в проведении рентгеноструктурных экспериментов.

1. S.Tothadi, G.R. Desiraju. *Cryst. Growth Des*, 2012, 12, 6188-6198

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ФОРМ N-[4-(4-БРОМФЕНОКСИ)ФЕНИЛ-2,4,6-ТРИНИТРОАНИЛИНА

Михалёв О.В.[1], Федянин И.В.[2], Милаева Е.Р.[1]
[1] *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия,*
mov@med.chem.msu.ru

Изучение самоорганизации молекул органических соединений в твёрдой фазе на современном этапе развития науки является весьма актуальной задачей, посколькупротекающие при этом процессы тесно связаны с изменением различных физико-химических характеристик веществ на молекулярном уровне. Данная область наукислужит предметом пристального внимания, бурно развивается в последние годы, связана снанотехнологией и направлена на получение материалов с новыми физико-химическими свойствами и фармацевтических препаратов и [1]. Исследование явления полиморфизма имеет фундаментальное значение для понимания общих принципов строения органических соединений. Склонностью к полиморфизму обладают, в частности, органические соединения с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ). В настоящей работе синтезированы и охарактеризованы новые полиморфы на основе N-[4-(4-бромфенокси)фенил-2,4,6-тринитроанилина **(1).** Так, оказалось, что соединение **1,** относящееся к типу мостиковых структур пикрильного ряда с ВПЗ или автокомплексам, может быть выделено в зависимости от условий кристаллизации (растворитель, температура) в виде трёх различно окрашенных полиморфных форм: **красной**, триклинной, *P-1*; **желтой**, моноклинной, *C* $2_1/c$ и **оранжевой**, моноклинной,
C $2_1/c$. Полученные соединения охарактеризованы стандартным набором физико-химических методов, элементным и рентгеноструктурным анализом (РСА).



P-1, красная, триклинная — *C2₁/C*, желтая, моноклинная — *C2₁/L*, оранжевая, моноклинная

Методом РСА показано, что молекула **1** имеет во всех формах близкую конформацию, а разная окраска обусловлена различиями в организации межмолекулярных взаимодействий, в частности, водородных и донорно-акцепторных связей при упаковке молекул в элементарной ячейке.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00611, 15-03-03057.

1. S. Leininger, B. Olenyuk, P.J. Stang. *Chem. Rev.,* 2000, **100 (3)**, 853-908.

MORHOLOGICAL STABILY OF SOLID-LIQUID INTERFACE DURING CRYSTAL GROWTH OF FLUORIDES UNDER HIGH-FREQUENCY HEATING

Fedorov P.P.[1], Ushakov S.N.[2], Uslamina M.A.[2], Kuznetsov S.V.[1], Nishchev K.N.[2], Osiko V.V.[1]
[1]*Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
[2]*Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia*

Single crystals of fluorite-type $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ solid solutions, formed in the MF_2-RF_3 systems (M = alkaline earth, and R = rare earth elements), are very important photonics materials. Growing these crystals from the corresponding melts requires prevention from their pyrohydrolysis and overcoming formation of concentration inhomogeneities (Fig. 1), i.e., dissipative structures related to the loss of the crystallization front stability due to concentration undercooling. Generalized criterion of crystallization front stability can be characterized as follows: $DG/V>m\Delta x$, where D is a diffusivity, G is a temperature gradient, V is a rate of crystallization, m is a

liquidus slope, and Δx is a concentration jump at the solid-liquid interface. Right hand part of this expression (stability function) may be calculated from the phase diagram (Fig. 2). Increase of the temperature gradient and decrease of the crystallization rate are the main venues of overcoming the formation of the honeycomb substructures and improvement of the optical quality of the crystals.

Conventional equipment for Bridgman method crystal growth utilizes resistance heaters and graphite crucibles, so it becomes a challenge to create temperature gradients higher than 70 K/cm in the system. Thus, we have used the NIKA-3 installation for the fluoride crystal growth (direct inductive heating, ca. 300 K/cm gradient), which allowed us to expand solid solution concentration ranges for growing optical quality single crystals, including honeycomb substructure-free $Sr_{1-x}Ca_xF_2$ solid solution single crystals for the whole x = 0-1 range. The latter $Sr_{1-x}Ca_xF_2$ crystals were doped with varied amounts of YbF_3 in order to obtain novel laser materials.

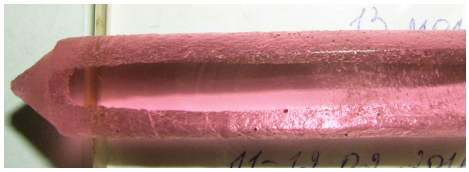


Fig. 1. The crystal $Ca_{1-x}Er_xF_{2+x}$, x~0.13: loss of interface stability

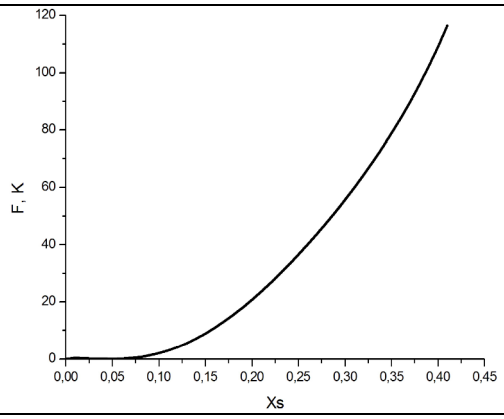


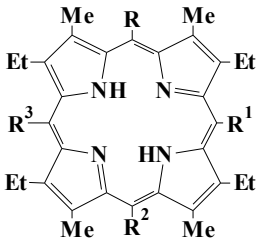
Fig. 2. Stability function for $Ca_{1-x}Er_xF_{2+x}$ solid solution.

1. P.P.Fedorov, V.V.Osiko. Crystal Growth of Fluorides. In: Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials. Ed. P.Capper. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. John Wiley & Son, Ltd. 2005. P. 339-356.

КИНЕТИКА ДИССОЦИАЦИИ CU^{2+} И CO^{2+} КОМПЛЕКСОВ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ 5,15-ДИФЕНИЛТЕТРАМЕТИЛТЕТРАЭТИЛПОРФИНА В ПРОТОНОДОНОРНЫХ СРЕДАХ

Кувшинова Е.М., Сырбу С.А., Голубчиков О.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
kuvshinovae@isuct.ru

Синтезированы медные и кобальтовые комплексы нитропроизводных 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина (**1-4**) и исследована их устойчивость в протонодонорных средах.



1: R = R^2 = Ph, R^1 = R^3 = H
2: R = R^2 = 4-NO_2Ph, R^1 = R^3 = H
3: R = R^2 = Ph, R^1 = R^3 = NO_2
4: R = Ph, R^2 = 4-NO_2Ph, R^1 = R^3 = NO_2

Установлено, что кинетические параметры реакций диссоциации медных и кобальтовых комплексов порфиринов (**1-4**) зависят от степени деформации порфиринового макроцикла и акцепторных свойств NO_2 групп. Так, самыми реакционноспособными в реакции диссоциации оказались медный и кобальтовый комплексы 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-дифенилпорфина (**1**), которые имеют плоское строение порфиринового макроцикла. Металлокомплексы 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)порфина (**2**) имеют некоторое нарушение плоскостного строения макроцикла с образованием седлообразной конформации, из-за введения в *п*-положения фенильных заместителей одной нитрогруппы, что привело к незначительному изменению устойчивости металлокомплексов. Включение двух нитрогрупп в *мезо*-положения порфирина (**3,4**) ведет к резкому искажению структуры макроциклического ядра. В этом случае эффект искажения должен способствовать уменьшению стерических помех взаимодействию сольватированного протона с атомами

азота реакционного центра металлопорфирина и увеличивать скорость реакции диссоциации. Однако, менее искаженные порфирины **1,2** оказались значительно активнее в реакции диссоциации, чем порфирины **3,4.** Уменьшение устойчивости металлокомплексов при переходе **4** к **1,** по-видимому, связано с тем, что эффект искажения, –I, -C-эффекты NO_2- групп в фенильных кольцах и мезо-положениях макроцикла оказывают противоположное влияние на скорость реакции диссоциации металлопорфиринов.

Более высокая устойчивость медных комплексов порфиринов по сравнению с кобальтовыми обусловлена склонностью d^9 – катиона Cu^{2+} к образованию плоскоквадратных комплексов, типичных для порфириновых лигандов. d^7 –Катион Co^{2+} склонен к образованию октаэдрической конфигурации. Повидимому, при атаке связей

Co-N сольватированным протоном освобождающиеся молекулы уксусной кислоты сольватируют катион кобальта, благоприятствуя диссоциации.

Работа выполнена в рамках государственного задания министерства образования и науки РФ.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКТАКАЛЬЦИЙ ФОСФАТА

Цыганова А.А., Чиканова Е.С.
ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»
a.a.tsyganova1993@yandex.ru

Одним из наиболее перспективных остеопластических материалов для заполнения костных дефектов является октакальций фосфат (ОКФ), однако его свойства и влияние различных факторов на формирование его структуры недостаточно изучены [1].

Целью данной работы является термодинамическое и экспериментальное моделирование процесса кристаллизации ОКФ.

Для построения модели был взят раствор с начальными концентрациями осадкообразующих ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} 50,0 мМ и 37,5 мМ соответственно (соли $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ и $Na_2HPO_4 \cdot 3H_2O$). Расчеты проводились для разных значений pH в интервале 6,0-7,0, соответствующих области существования ОКФ в водном растворе. Были рассчитаны значения индексов пересыщения (SI) и условные произведения растворимости малорастворимых соединений (K□s) [2]. При этом учитывали влияние ионной силы и процесса гидролиза. Сравнение SI и K□s позволило установить, что в исследуемой области pH термодинамически вероятно образование следующих соединений: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (брушит); $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ (октакальций фосфат, ОКФ); β-$Ca_3(PO_4)_2$ (β-трикальция фосфат, β-ТКФ); α-$Ca_3(PO_4)_2$ (α-трикальция фосфат, α-ТКФ); $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (гидроксилапатит, ГА). Согласно результатам расчетов наибольшую степень пересыщения имеет ГА. По убыванию значений SI исследуемые фосфаты кальция можно расположить в следующий ряд: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 > Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O > \beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2 > \alpha\text{-}Ca_3(PO_4)_2 > CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Зависимость индексов пересыщения от pH представлена на рис. 1.

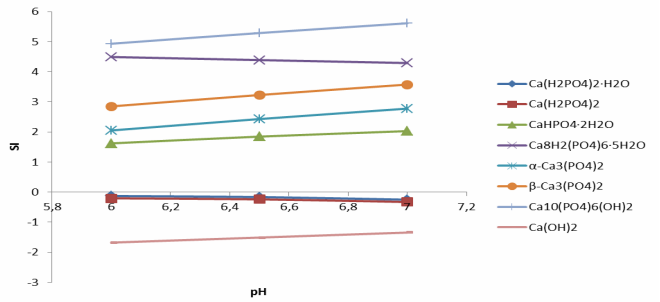


Рис. 1. Зависимость индексов пересыщения от pH

На основе полученных данных был проведен эксперимент, в результате которого установлено, что полученные осадки представлены фазами ГА, ОКФ и брушита, причем при pH=6,5 образуется преимущественно фаза ОКФ, при pH=7 - Ca-дефицитный ГА, а при pH=6 образуется фаза брушита. Что свидетельствует о том, что в данных условиях ОКФ и брушит следует считать метастабильными фазами по отношению к ГА. Следовательно, процессы кристаллизации данных фосфатов кальция будут характеризоваться меньшими значениями ΔG при более низком уровне пересыщения системы (SI).

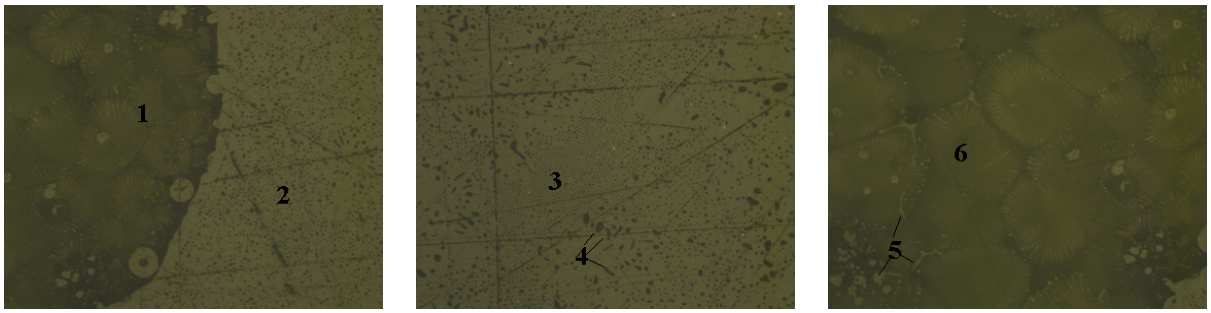
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00684

1. Suzuki O., Kamakura S., Katagiri T. *Biomaterials,* 2006, 2671-2678.
2. Вершинин В.И., Уфимцев В.Ю. *Расчеты равновесий комплексообразования и осаждения*, 1992, 44.

СИСТЕМА MnS – LaF_3

Монина Л.Н., Рябоволова Д.А.
Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
monina83@yandex.ru

В системе MnS – LaF_3 изучены образцы различного состава, полученные при быстрой кристаллизации из расплава. Полученные образцы легко крошились и внутри сплава наблюдалось явное разделение на 2 части: одна металлического оттенка, другая – более светлая. По данным микроструктурного анализа (МСА) расслоение сплава проявляется во всех образцах в различной мере в зависимости от содержания 2-го компонента. Полного расслоения сплава на 2 компонента не происходит. На рис. 1 приведены фотографии микроструктуры образца состава 66.6(6) мол. % LaF_3. Сплав четко по границе разделяется на две части – богатую LaF_3 (1) и богатую MnS (2) (рис 1а). Характер расположения зерен фаз в этих частях несколько отличается. В части, богатой MnS (рис. 1б) микроструктура представлена мелкодисперсной эвтектической смесью (3) фаз LaF_3 и MnS, а также чуть более крупными кристаллами фазы LaF_3 (4). В части сплава, обогащенной LaF_3 (рис. 1в), эвтектическая смесь кристаллов фаз имеет ярко выраженный центр кристаллизации (6), в котором эвтектика точечная и расходящаяся более продолговатыми кристаллами к периферии. Также просматриваются зерна фазы MnS светлого оттенка (5). Характер кристаллизации образцов в системе MnS – LaF_3 подобен и для ранее изученных систем с участием гадолиния [1] и эрбия [2].



а б в

Рис. 1. Фотографии микроструктуры образца состава 33.3(3) мол. % MnS – 66.6(6) мол. % LaF_3. а – часть образца с границей разделения; б – микроструктура части образца, обогащенной MnS; в – микроструктура части образца, обогащенной LaF_3. Условные обозначения: 1 – часть сплава, богатая LaF_3; 2 – часть сплава, богатая MnS; 3 – мелкодисперсная эвтектическая смесь между фазами MnS и LaF_3 (точечная); 4 – зерна фазы LaF_3; 5 – зерна фазы MnS; 6 – центр кристаллизации эвтектических кристаллов

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания №2014/228 НИР №996.

1. L.N. Monina, M.N. Koroleva. *Int. Symposium on inorganic Fluorides: Chemistry and Technology*, 2014, 80.
2. Л.Н. Монина, М.А. Абрамова, А.С. Митрясова. *Мат. VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН – 2015)»*, 2015, 372.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦА СОСТАВА 1BaS:1MnS:1Sm_2S_3

Монина Л.Н., Якубин А.А.
Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
monina83@yandex.ru

По литературным данным известно об образовании сложных сульфидов состава $BaLn_2MnS_5$ (Ln = La – Nd) [1, 2]. Данных о существовании фазы с участием самария не обнаружено. В [3] сообщается о получении при температуре 900-950 °С соединения $BaSm_2FeS_5$. В работах [4, 5] не подтверждено образование фазы $BaSm_2FeS_5$ и установлено отсутствие $BaGd_2FeS_5$. Методами рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов изучен образец, содержащий 33.3(3) мол. % BaS – 33.3(3) мол. % Sm_2S_3 – 33.3(3) мол. % MnS, полученный при различных температурных режимах. В системе BaS – Sm_2S_3 образуется соединение $BaSm_2S_4$ [6]. Состав 1BaS:1MnS:1Sm_2S_3 принадлежит разрезу MnS – $BaSm_2S_4$ тройной системы BaS – MnS – Sm_2S_3. На дифрактограмме образца, охлажденного из расплава,

присутствуют рефлексы характерные для MnS (СТ NaCl) и ромбической структуры $BaSm_2S_4$ (СТ $CaFe_2S_4$). Сторонних рефлексов, на дифрактограмме не обнаружено. По данным микроструктурного анализа в образце присутствуют 2 фазы, большую часть занимают овально-круглые первично кристаллизованные зерна $BaSm_2S_4$, обнаруживаются следы эвтектической смеси. Отжиг литого образца в течение 1 ч при температуре 1470 К и 2250 ч при 1270 К не привел к изменению фазового состава. Дифрактограммы образцов качественно подобны рентгенограмме образца, охлажденного из расплава: идентифицированы рефлексы, характерные для $BaSm_2S_4$ и MnS. Микроструктура отожженных образцов качественно не изменилась. При спекании смеси исходных компонентов в соотношении 1:1:1 в течение 300-330 ч при 1270 К и 1490 ч при 1170 К получены плотно спеченные порошки. По данным рентгенофазового анализа, на рентгенограмме присутствуют только рефлексы, характерные для $BaSm_2S_4$ и MnS.

Исследование проб образца состава 1:1:1 показали отсутствие сложного сульфида состава $BaSm_2MnS_5$ в указанных условиях синтеза. Отсутствие фаз для редкоземельных элементов (РЗЭ) самария и гадолиния [7] согласуется с проявлением в ряду РЗЭ тетрадного эффекта, что обуславливает периодичность в изменении свойств в сульфидных системах [8].

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания №2014/228 НИР №996.

1. M. Wakeshima, Y. Hinatsu. *J. Solid State Chem.*, 2000, **153**, 330-335.
2. H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, K.-S. Lee. *J. Solid State Chem.*, 2002, **169**, 143-148.
3. K. Ino, Wakeshima M., Hinatsu Y. *Mat. Research Bull.*, 2001, **36**, 2207-2213.
4. Т.М. Бурханова, А.В. Соловьёва, О.В. Андреев. *Вестн. ТюмГУ*, 2011, **5**, 168-173.
5. А.В. Соловьева. *Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04*, 2012.
6. О.В. Андреев, А.В. Кертман, Н.Н. Паршуков. *Ж. неорган. химии*, 1999, **44**, 825-827.
7. Л.Н. Монина, А.А. Якубин Мат. Всерос. научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум», 2015, **2**, 87-88.
8. Б.Ф. Джуринский. *Ж. неорган. химии*, 1980, **25**, 79-86.

KINETICS OF FORMATIONS OF MINERAL DEPOSITS FROM WATER SOLUTIONS ON CATHODIC POLARIZABLE SURFACE

Chernov B.B., Nugmanov A.M.
Maritime State University. adm. G.I.Nevelskoy, Vladivostok, Verkhneportovaya str. 50A;
Far Eastern Federal University, Vladivostok;
chernov@msun.ru

Mineral deposits on metals in sea water, basically consisting of $CaCO_3$ and $Mg(OH)_2$, determine speed of their self-dissolution, profitability of cathodic protection of sea constructions and an efficience of the heat exchanging equipment [1-5].

The quantitative model describing processes and speeds of crystallization of inorganic salts from water solutions at various oversaturation and conditions of mixing in view of homogeneous balance $HCO_3^- + OH^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O$ is offered. Check by the example of crystallization $CaCO_3$ and $Mg(OH)_2$ which has shown, that the received laws is carried are complied with theoretical representations of model. At joint crystallization ions Mg^{2+} brake crystallization $CaCO_3$ because of possible formation of connections $MgOH^+$ and $MgCO_3$, reducing a degree of oversaturation $CaCO_3$ at a surface of a growing deposit. The conclusion about suitability of model to consideration of laws of precipitation of products of corrosion on the metals determining speeds of their self-dissolution and problems of search effective antiscale compositions is made.

In the work it is established, that the speed of movement of sea water, temperature, density of a cathodic current, potential and the nature of metal influence quantity, structure and protective properties of such adjournment, that till at present time it was not taken into account. Expressions for currents of external polarization with which processes of crystallization $Mg(OH)_2$ and $CaCO_3$ begin are received:

$$i_{Mg(OH)_2} = \frac{D_2 \cdot C_2^o \cdot F}{\delta \cdot \left(1 + \frac{D_2 \cdot K}{D_3 \cdot C_1^o}\right)} + \frac{D_1 \cdot C_1^0 \cdot F}{\delta} \text{ и } i_{CaCO_3} = \frac{D_1 \cdot C_3^o \cdot F \cdot K}{\delta \cdot \left(C_2^o - \frac{D_3}{D_2} \cdot C_3^o\right)} + \frac{D_3 \cdot C_3^o \cdot F}{\delta},$$

where D_1, D_2, D_3 and C_1^o, C_2^o, C_3^o are accordingly diffusion coefficients and concentration of ions hydroxide, bicarbonate and carbonate, K is a constant carbonate balance, δ is thickness of diffusive layer, F is Faraday's constant.

The received laws of formation of salt deposits can be a theoretical substantiation for the directed reception of coverings from poorly soluble connections on conducting surfaces and to underlie difficult and for the present not explained dependences of formation of products of corrosion on the metals determining speeds of their self-dissolution. Besides change of speed of formation of cathodic deposits of a carbonate of calcium can be used as an express train - method at an estimation of efficiency various antiscale compositions, used in water-preparation that has been confirmed with corresponding experiments.

1. B.B. Chernov. *Protection of metals*, 1985, **21**, 129-132.
2. B.B. Chernov. *Protection of metals*, 1989, **25**, 506-512.
3. G.P. Shchetinina, B.B. Chernov. *The bulletin of Kamchatka gov. tech. university*, 2004, **3**, 73-77.
4. B.B. Chernov, S.A. Ponomarenko. *Physical chemistry of surfaces and protection of materials*, 2010, **46**, 28-35.
5. B.B. Chernov. *Asia-Pasific J. of marine science and education*, 2011, **1**, 81-87.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТИТАНО-АЛЮМИНИЕВОГО ДУБИТЕЛЯ

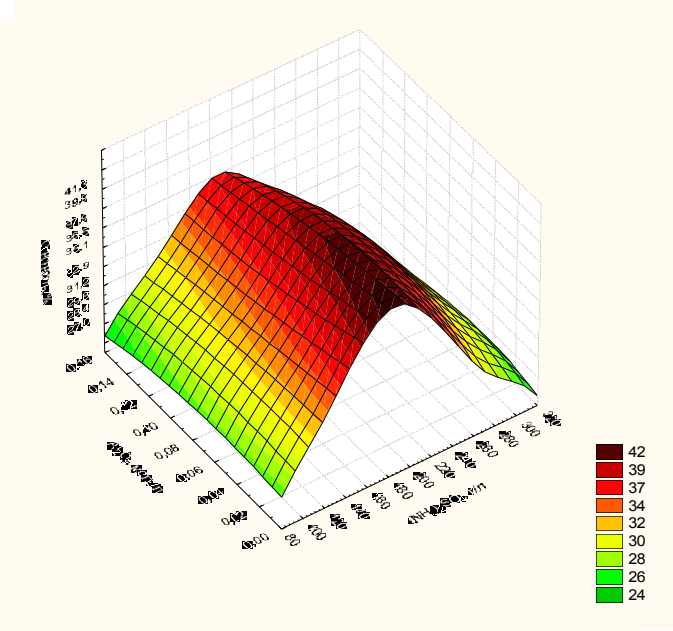
Щукина Е.С., Герасимова Л.Г.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г Апатиты, Россия

shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Сульфатные соединения титана широко используются в кожевенном производстве в качестве нетоксичных и эффективных дубителей. Особенно хорошие дубящие свойства проявляют комплексные соли, содержащие помимо титана(IV) другие компоненты, например, алюминий. Преимущество многокомпонентных дубителей по сравнению с однокомпонентными состоит в их способности к взаимодействию одновременно с несколькими активными группами белка кожи – коллагена и достижении лучшего формирования материала при дублении. Мягкость кож, присущая алюминиевому дублению, наполняемость и прочность благодаря действию соединений титана делают возможным получение кожевенной продукции различного вида.

На основании результатов, полученных при изучении фазообразования в одном из разрезов системы TiO_2-Al_2O_3-H_2SO_4-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O, реализуемой без выдерживания её до состояния равновесия, при фиксированной концентрации свободной серной кислоты ($H_2SO_{4своб.}$-400 г·л$^{-1}$) с получением композиционного титано-алюминиевого соединения, построена диаграмма в координатах «состав-свойство», устанавливающая зависимость между её составом и регламентируемым показателем свойств дубителя – основность (рис.1).



На диаграмме изображена поверхность изолиний основностей композиций, полученных из растворов сульфата титана(IV), содержащих алюминий, при введении в него сульфата аммония в количестве от 110-270 г·л$^{-1}$ $(NH_4)_2SO_{4своб.}$ Концентрация титана(IV) в растворе оставалась постоянной (TiO_2 = 70 г·л$^{-1}$), в пределах 3-20 г·л$^{-1}$ варьировалось содержание Al_2O_3. Анализ данных, представленных на диаграмме, позволил выбрать область по содержанию в ней $(NH_4)_2SO_{4своб.}$=150-200 г·л$^{-1}$ и Al_2O_3=3-6 г·л$^{-1}$, в которой получается композиционный титано-алюминиевый продукт с основностью от 38 до 40%, что удовлетворяет требования на дубитель.

Рис. 1. Основность титано-алюминиевой твердой фазы, выделенной по разрезу системы TiO_2-Al_2O_3-H_2SO_4-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O при концентрации $H_2SO_{4своб.}$ – 400 г·л$^{-1}$, TiO_2 – 70 г·л$^{-1}$

ФОРМИРОВАНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТНОГО ПРЕКУРСОРА В СИСТЕМЕ ГИДРОКСИД ТИТАНА-КРЕМНЕЗЕМ-НАТРИЕВАЯ ЩЕЛОЧЬ В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Герасимова Л.Г., Кузьмич Ю.В., Щукина Е.С., Маслова М.В.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия
gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

Проведение механической активации в высокоэнергетических мельницах является наиболее распространённой операцией в механохимии. При механоактивации смесей веществ, в ходе воздействия стенок сосуда и мелющих тел на обрабатываемый материал смесей происходят значительные изменения крупности частиц, пластической деформации зерен и даже кристаллов веществ, а за счет образования новой поверхности ускоряется перемешивание, и массоперенос компонентов смеси. Образование локальных зон повышенного выделения энергии приводит к повышению температуры в точках соударения мелющих тел. Все перечисленные аспекты изменения твердофазной системы повышают вероятность химического взаимодействия между её компонентами. Немаловажное значение для интенсификации процессов преобразования в системе имеет правильный подбор измельчительного оборудования, обеспечивающий условия к образованию, как большого числа ультрадисперсных частиц, так значительного увеличения числа контактов ультрадисперсных активных частиц реагентов друг с другом за счет многократного повторения циклов, в ходе которых протекает твердофазная реакция.
Вопросы, связанные с изучением внешних и внутренних превращений в системе гидроксид титана(IV)-кремнезем-натриевая щелочь, изменением размера кристаллитов в зависимости от подведенной к материалу энергии явились предметом данных исследований. Предполагалось твердофазным синтезом получить натрийсодержащий титаносиликатный продукт, который является прекурсором в процессе гидротермального синтеза минералоподобного титаносиликата каркасного типа.
Показано, что механическая активация смеси (TiO_2,SiO_2,NaOH) при заданных параметрах процесса приводит к образованию кристаллитов размером 10-12 нм. Размер кристаллитов был рассчитан с использованием функции псевдо-Фойгта. Микронапряжения, возникающие в частицах при механоактивации, приводят к искажению кристаллической решётки. Характер этого искажения имеет разнонаправленное значение, что в настоящее время трудно объяснить из-за недостаточности данных о причинах этих процессов. 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 при правильном выборе дозировки компонентов(TiO_2, SiO_2, NaOH), в процессе ультратонкого измельчения достаточно быстро (в течение 1ч) достигается такая степень активации частиц исходных компонентов, которая обеспечивает значительное ускорение химических превращений при автоклавном синтезе натрийсодержащих титаносиликатов (зорит), которые используются в качестве эффективных ионообменных материалов.

THE CITATION OF RESEARCHERS AND SCIENTIFIC JOURNALS IN THE FIELD OF THEORY AND PRACTICE OF CRYSTALLIZATION

Mikhailov O.V. Glukhov V.V.
Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
olegmkhlv@gmail.com

In the given report, the data concerning modern bibliometric indicators of scientific journals in the field of the physical chemistry of crystallization processes, have been presented and analyzed. Besides, it has been found that citation level (the quantitative characteristics of which, impact-factor is considered now) of many international scientific journals with wide topic that publish articles connected with processes of crystallization, and which are published by most authoritative scientific Publishing Houses as *Wiley*, *Elsevier, ACS, RCS* (for example, Journal of Physical Chemistry, Journal of Materials Chemistry), at the whole, is extremely high. At the same time, this bibliometric parameter of special journals on the theory and practice of crystallization (in particular, Journal of Crystal Growth, Crystal Research and Technology, Crystallographic Reports), as a rule, is significantly lower. In this connection, it has been ascertained that impact-factors I_F (and, accordingly, citation) of Russian scientific journals on the above-mentioned profile are considerably lower than ones of corresponding foreign (“western”) journals. This fact should be connected, first of all, with such an important circumstance that even English versions of our articles in Russian journals (which are published by Pleading Publisher or Springer, for example, Russian Journal of Physical Chemistry, Russian Journal of General Chemistry etc.) for a variety of reasons (including political) do not use with any

considerable attention among researchers of leading scientifically western countries (USA, Germany, UK, France etc.). And, accordingly, the articles in these journals are not studied and not cited. On the other hand, Russian researchers cited and, unfortunately, continue to cite the publications of western researchers essentially more often (in average, about in 60% cases) than on works of our compatriots. It should be noted that western scientists, and, first of all, American ones, cited publications of our Russian colleagues only not more than in 5% cases [1,2]. In this connection, a series of steps directed to rise of citing of Russian scientific journals at all and in the field of physical chemistry and the crystallization processes, specifically, have been proposed.

Also, the information about total citation and *h*-indexes (Hirsch indexes) of a series of well-known Russian researchers who work in the field of the theory and practice of crystallization processes and in related field of knowledge, according to data of *Russian Index of Scientific Citation* (RISC) and, also, according to basis international databases of citing, namely *Web of Science* (WoS) and *Scopus*, has been given. Along with these data, the dynamics of change of I_F values of the some journals that publish articles in the field science about of crystallization, has been shown over the past 15 years.

The given research has been supported from Russian Foundation of Basic Researches (RFBR) (grant No. 14-06-00044).

1. V.A. Markusova. *Vestnik Ross. Akad. Nauk*, 2003, **73**, 291-298 (in rus.)
2. O.V. Mikhailov. *Herald Russ. Acad. Sci*., 2004, **74**, 627-631.

РАСТВОРЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРЕ. СИСТЕМА ПЭНП – 1,2,4,5-ТЕТРАХЛОРБЕНЗОЛ

Баско А.В.[1], Антина Л.А.[2], Лебедева Т.Н.[2], Голованов Р.Ю.[2],
Юров М.Ю.[2], Ильясова А.Н.[2], Почивалов К.В.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
pkv@isc-ras.ru

Цель работы: выяснение механизма растворения кристаллического 1,2,4,5 - тетрахлорбензола (ТХБ) в полиэтилене низкой плотности (ПЭНП). Для достижения этой цели с помощью разработанного нами оптического метода [1] была построена диаграмма состояния смеси указанных компонентов (рис.). Оптические эксперименты проводили как при непосредственном контакте компонентов, так и при его отсутствии. Впервые полученная диаграмма состояния содержит две пограничные кривые:

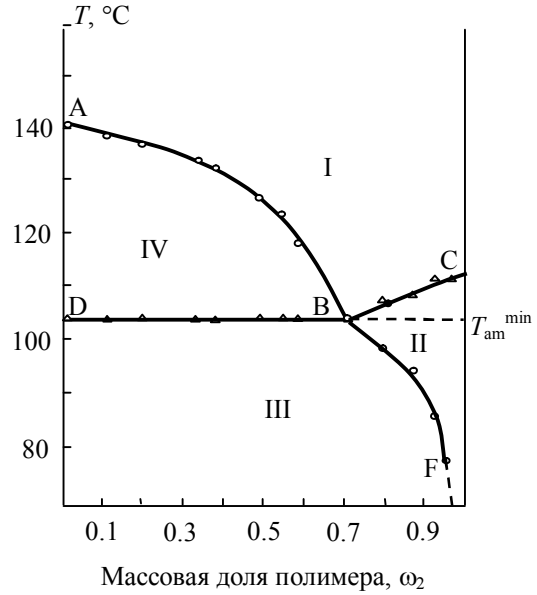


Рис. Диаграмма состояния системы ПЭНП – ТХБ.

ABF – ликвидус низкомолекулярного компонента, выкристаллизовывающегося из раствора в расплаве ПЭНП (фрагмент AB) и из раствора в аморфных областях частично кристаллического полимера (фрагмент BF);

DBC – зависимость температуры плавления последних кристаллов ПЭНП от количества растворенного в нем ТХБ.

Эти пограничные линии делят диаграмму на четыре области:

Область I – однофазная область молекулярной смеси жидких компонентов.

Область II – однофазная микрогетерогенная система: раствор кристаллов ТХБ в аморфных областях полимера, которая по физическому смыслу является гелем.

Область III – двухфазная система: раствор кристаллов ТХБ в аморфных областях ЧК полимера и кристаллы ТХБ.

Область IV – двухфазная система: раствор кристаллов ТХБ в расплаве полимера и кристаллы ТХБ.

Из анализа полученных данных следует, что в области III растворение низкомолекулярного компонента в ПЭНП реализуется исключительно по парофазному механизму, а в области IV реализуется механизм прямого растворения кристаллов ТХБ в жидкости.

1. Почивалов К.В., Вялова А.Н., Голованов Р.Ю., Мизеровский Л.Н. *Журнал прикладной химии*, 2012, **т.85**, с.160-162.

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИ-3,3-БИС-(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА

Юров М.Ю.[1], Лебедева Т.Н.[1], Голованов Р.Ю.[1], Голубев А.Е.[2], Почивалов К.В.[1]
[1]*Институт химии растворов Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Научно-исследовательский институт полимерных материалов, Пермь, Россия*
pkv@isc-ras.ru

Методом гидростатического взвешивания получены температурные зависимости плотности (рис.1) двух образцов поли-3,3-бис-(азидометил)оксетана (ПБАМО-1 и ПБАМО-2) с различной молекулярной массой (26000 и 125000 соответственно). Видно, что они состоят из двух участков: нелинейного, отражающего термическое расширение твердого полимера и его постепенную аморфизацию за счет термомеханического разрушения кристаллитов, и линейного, отвечающего изменению плотности расплавленного полимера только в результате его термического расширения.
В результате математической обработки этих зависимостей были определены температуры плавления (T_m) ПБАМО-1 и ПБАМО-2, которые равны 90.4 ^{0}C и 81.9 ^{0}C, соответственно.

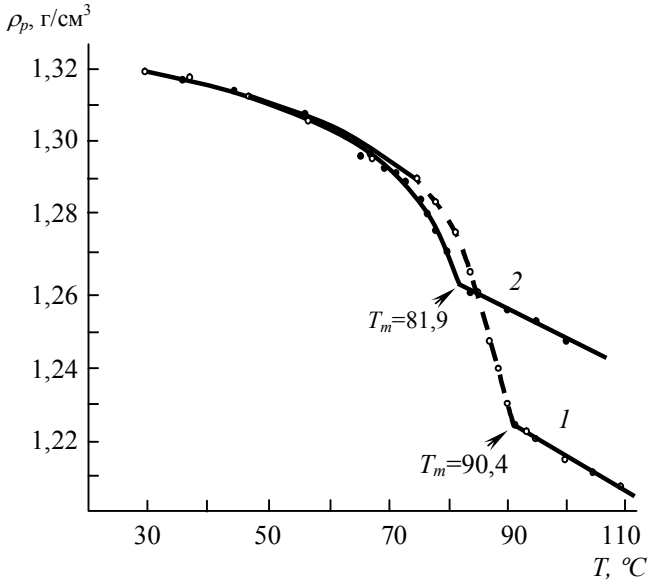


Рис.1 Температурные зависимости плотности образцов ПБАМО-1 (1) и ПБАМО-2 (2).

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что картина рассеяния рентгеновских лучей и угловое положение дифракционных максимумов для этих образцов идентичны. Это означает, что изменение средней ММ в высокомолекулярном ПБАМО не сопровождается изменением типа кристаллической решётки в нем и само по себе не может быть причиной, приводящей к различным значениям T_m.
Методом гельпроникающей хроматографии (Agilent 1200) обнаружено, что снижение этой температуры у образца, имеющего большую молекулярную массу, обусловлено наличием в нем олигомерной фракции, фиксируемой на хроматограмме в виде отдельного пика. Методом ДСК установлено, что аморфизация данного полимера протекает в основном за счет термомеханического разрушения кристаллитов и лишь крайне незначительная их часть плавится чисто термически при T_m.

Показано, что при оценке T_m методом дифференциальной сканирующей калориметрии следует ориентироваться не на температуру максимума, а конца эндотермического пика.
Таким образом, гидростатическое взвешивание частично кристаллических полимеров в инертных по отношению к ним жидкостях является надёжным, в отличие от ДСК, методом определения температуры плавления и, в целом, изучения структурных превращений, протекающих в полимере при изменении температуры.

ОСЦИЛЛЯЦИИ СОВМЕСТНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КРИСТАЛЛ–РАСТВОР, ЖИДКОСТЬ–ПАР ДЛЯ РАСТВОРОВ С ОДНИМ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИМСЯ КОМПОНЕНТОМ 163

Федосеев В.Б.
Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
vbfedoseev@yandex.ru

В работе [1] впервые описан эффект осциллирующих фазовых превращений, заключающийся в долговременных, апериодических, несинхронных совместных фазовых превращений кристалл–раствор и раствор–пар в трехкомпонентной трёхфазной системе H_2O – NaCl – KCl. Осцилляции наблюдаются в виде продолжительного многократного и самопроизвольного повторения процесса испарения капель

раствора до образования кристалла с последующей конденсацией растворителя на этом же кристалле и восстановлением размера капель.

В сообщении представлены эксперименты демонстрирующие, что подобные осциллирующие фазовые превращения возникают и в более простых системах – каплях раствора с одним кристаллизующимся компонентом. Осцилляции разной интенсивности и длительности по описанной в докладе методике удалось воспроизвести с растворами ряда водорастворимых веществ (NaCl, KCl, $NaNO_3$, карбамида). Представленные наблюдения позволяют утверждать, что описанные в [1] осцилляции не являются уникальным эффектом и могут быть характерны для других многофазных дисперсных систем иного химического и фазового состава.

Осциллирующие фазовые превращения в системах с одним кристаллизующимся компонентом позволяют принципиально упростить ранее предложенную теоретическую интерпретацию явления и основные соотношения кинетической модели, на основе которых может быть смоделирован подобный осциллирующий режим совместных фазовых превращений.

Обсуждается кинетическая модель процесса массо- и теплопереноса при испарении–конденсации сферической капли раствора нелетучего ограниченно растворимого компонента, Описаны особенности поведения химического потенциала летучего компонента при совместных фазовых переходах жидкость–пар и раствор–кристалл, в окрестности которых может возникнуть бифуркционное поведение системы. Модель позволяет связать изменения направления массопереноса растворителя в газовой фазе с присутствием в системе кристаллической фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 15-13-00137)

1. В.Б. Федосеев, М.В. Максимов, *Письма в ЖЭТФ*, 2015, **101**, 424-427.

УРАВНЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ ФРОНТА РЕАКЦИИ ПРИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ 165

Власов В.А.
Институт криосферы Земли СО РАН, Тюмень, Россия
vlasov.ikz@gmail.com

Рассмотрим поверхность, на которой идет одна из следующих химических реакций:

$$н_A A(тв.) + н_B B(г.) \leftrightarrow н_C C(тв.) + н_D D(г.),$$

$$н_A A(тв.) + н_B B(г.) \leftrightarrow н_C C(тв.),$$

где A и B – реагенты; C и D – продукты реакции; $н_A$, $н_B$, $н_C$ и $н_D$ – стехиометрические коэффициенты. В рамках формальной химической кинетики можно показать, что скорость изменения количества вещества A на рассматриваемой поверхности можно представить для соответствующих реакций в виде

$$r_A = \frac{dn_A}{Sdt} = н_A\left(k_r[C]^{н_C}[D]^{н_D} - k_f[A]^{н_A}[B]^{н_B}\right),$$

$$r_A = \frac{dn_A}{Sdt} = н_A k_f[A]^{н_A}\left([B]_{eq}^{н_B} - [B]^{н_B}\right),$$

где n_A – количество вещества A; S – площадь поверхности, на которой идет реакция; t – время; k_f и k_r – константа скорости прямой и обратной реакции соответственно; $[A]$, $[B]$, $[C]$ и $[D]$ – молярная концентрация вещества A, B, C и D соответственно вблизи поверхности, на которой идет реакция; $[B]_{eq}$ – равновесная молярная концентрация вещества B вблизи поверхности, на которой идет реакция.

Из балансового соотношения для количества вещества A можно получить уравнение движения фронта соответствующих реакций:

$$\frac{dо}{dt} = \pm\frac{|r_A|}{[A]} = \pm\frac{н_A}{[A]}\left(k_f[A]^{н_A}[B]^{н_B} - k_r[C]^{н_C}[D]^{н_D}\right),$$

$$\frac{dо}{dt} = \pm\frac{|r_A|}{[A]} = \pm н_A k_f[A]^{н_A - 1}\left([B]^{н_B} - [B]_{eq}^{н_B}\right),$$

где $о$ – обобщенная координата фронта реакции; знак “$\pm$” выбирается исходя из геометрии конкретной задачи. Основная сложность при вычислении скорости $dо/dt$ заключается в нахождении значений

величин $[B]$ и $[D]$ (значения величин $[A]$ и $[C]$ можно считать постоянными). Для нахождения значений этих величин, как правило, нужно решать диффузионную задачу [1].
Уравнения движения фронта реакции, полученные в данной работе, можно использовать при моделировании кинетики развитых топохимических реакций, когда положение фронта реакции можно характеризовать лишь одной изменяющейся координатой. При этом данные уравнения движения будут применимы как в случае плоской геометрии задачи, так и в случае сферической геометрии задачи. В последнем случае полученные уравнения движения могут быть использованы в модели сжимающегося ядра (*shrinking core model*) [2].

1. V.A. Vlasov. *Heat Mass Transfer*, 2016, **52**, 531–537.
2. O. Levenspiel. Chemical Reaction Engineering. 3rd Edition. New York: John Wiley & Sons, 1999.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В АППАРАТАХ НИЗКОЙ ЭНЕРГОНАПРЯЖЕННОСТИ

Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Бабайкин Д.В., Дремин М.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
ilyin@isuct.ru

Одним из наиболее простых методов получения нанокристаллических материалов является механоактивация (МА). Преимущество данного метода заключается в том, что с его помощью легко достигается предельная степень измельчения кристаллитов, кроме того, изменяя режимы и среду МА, можно получать новые материалы и фазы, в том числе и неравновесные. В данной работе исследован процесс механохимического окисления порошка алюминия в ролико-кольцевой вибромельнице и определен состав продуктов реакции. При этом основным критерием оценки достижения цели являлось содержание остаточного алюминия в продуктах реакции, которое в свою очередь не должно превышать 1ч2 мас.%, а также максимальная скорость выделения водорода, не приводящая к агрегированию алюминия в воде. В задачи исследования входило изучение особенностей формирования фазового состава гидроксидов и оксидов алюминия. При обработке вещества в измельчительном аппарате на начальных этапах протекает процесс измельчения и по достижении некоторого минимального размера частиц процесс измельчения прекращается и частицы только пластически деформируются. Именно в ходе пластической деформации протекают процессы дефектообразования. По результатам лазерного анализа распределения частиц по радиусу показано, что наряду с процессами измельчения протекают и процессы вторичного агрегирования. В процессе совместной механохимической обработки порошка металлического алюминия в присутствии воды наблюдается интенсивное выделение водорода. Как показывает анализ рентгенограмм в процессе МА, вследствие процессов окисления и аморфизации, происходит постепенное исчезновение характерных рефлексов металлического алюминия и образуется рентгеноаморфный продукт. Дополнительная гидротермальная обработка при температуре 100°С сопровождается выделением водорода, что связано с доокислением порошка металлического алюминия. Рентгенофазовый анализ свидетельствует о наличии двух полиморфных модификаций $Al(OH)_3$ – байерита и гиббсита. Рентгеновским методом независимых эталонов установлено, что соотношение между этими продуктами составляет байерит – 93%, гиббсит – 7 %. Экспериментально доказано, что оптимальное мольное соотношение H_2O и порошка А1 составило 6:1. При данном соотношении процесс окисления происходит интенсивнее и степень окисления алюминия составляет 80% за 90 мин. МА. Следует отметить, что полученные оксиды и гидроксиды алюминия отличает высокая удельная поверхность. Так, для б-Al_2O_3 она составляет 25 $м^2$/г, г-Al_2O_3 – 650 $м^2$/г, AlO(OH) – 450 $м^2$/г.
Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (2016-2018 г) №СП-3477.2016.1.

1. А.А. Ильин, Р.Н. Румянцев, В.В. Вейсгайм, А.П. Ильин. *Журнал физической химии. 2016, **Т.90**, № 4, С. 542-548.*

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФЕРРИТА МЕДИ

Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Волкова А.В., Ильин А.П.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
rnr86@ya.ru

Ферриты представляют большой интерес для промышленности и могут применяться в качестве катализаторов для процессов высокотемпературного окисления, причем соединения данного класса не уступают по своим свойствам катализаторам, содержащим в своем составе благородные металлы [1].

Соединения типа перовскита и шпинели проявляют магнитные свойства и широко применяются в электроники. Методы их получения основываются на соосаждении из растворов солей и керамическом синтезе. Альтернативой этих способов является метод механохимического синтеза (МХС). В последнее время наметились некоторые новые тенденции в развитии МХС, направленные на более эффективное использование дорогой механической энергии для ускорения химических процессов - это выбор химических реакций с низкой энергией активации [2]. К ним относятся взаимодействия между твердыми кислотами и основаниями, гидратированными соединениями, солями и другими веществами, которые протекают при относительно слабых механических воздействиях, а метод, основанный на этих реакциях назван «Мягким МХС» [2,3].

Целью работы является исследование процесса формирования фазы феррита меди ($CuFe_2O_4$) в условиях механической активации (МА) и дальнейшей термической обработки оксалатов железа ($FeC_2O_4{\cdot}2H_2O$) и меди ($CuC_2O_4{\cdot}H_2O$). Рентгеновские дифрактограммы показывают, что в процессе совместной МА $FeC_2O_4{\cdot}2H_2O$ и $CuC_2O_4{\cdot}H_2O$ происходит их аморфизация. Из анализа рентгенограмм прокаленных образцов видно, что при температуре 300-400°С происходит образование и кристаллизация фазы маггемита г-Fe_2O_3. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания приводит к переходу г-Fe_2O_3 в б-Fe_2O_3 и появлению рефлексов характерных для феррита меди. Увеличение температуры прокаливания приводит к совершенствованию кристаллической структуры и снижению удельной поверхности вследствие протекающих процессов агрегирования (средний размер кристаллитов увеличивается с 80 до 330 Å). Удельная поверхность образца прокаленного при 400°С составляет 190 $м^2/г$ и при повышении температуры до 900°С снижается до 16 $м^2/г$, что в 5 превышает поверхность образцов полученных по керамической технологии.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (2016-2018 г) №СП-3477.2016.1.

1. Л.А. Исупова, С.В. Цыбуля, Г.Н. Крюкова, А.А. Буднева и др. *Кинетика и катализ. 2002, **Т.43**, № 1, С. 132-139.*
2. Е.Г. Аввакумов, Н.В. Косова, М.В. Чайкина. *Сборник докладов Международного научного семинара: Механохимия и механическая активация, С.-Пб.1995, С.82- 83.*
3. В.В. Болдырев, Е.Г. Аввакумов,. Е.В. Болдырева и др. *Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий Изд. Новосибирск, СО РАН, 2009, 343 с.*

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ) ЦИНКА(II) С БЕНЗОЛОМ И ТОЛУОЛОМ

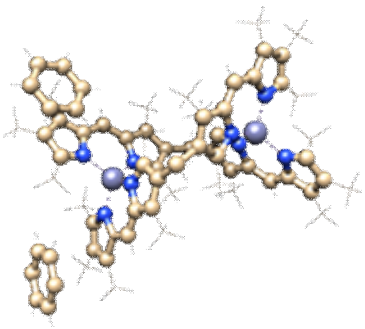
Ксенофонтов А.А., Гусева Г.Б., Антина Е.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
ivalex.09@mail.ru

Ранее было показано, что бис(дипиррометенаты) цинка(II) ($[Zn_2L_2]$) способны образовывать супрамолекулярные комплексы с различными молекулярными лигандами. На примере электроно-донорных сред (ацетон, ДМФА, ДМСО, амины), нами было установлено, что причиной тушения флуоресценции $[Zn_2L_2]$ является образование устойчивых супрамолекулярных комплексов за счет дополнительной координации электроно-донорных лигандов комплексообразователем. При спектрофлуориметрическом исследовании $[Zn_2L_2]$ в среде бензола и толуола, также наблюдается понижение квантового выхода флуоресценции ($ц$). Сделано предположение, что причиной тушения флуоресценции $[Zn_2L_2]$ является образование молекулярных комплексов $[Zn_2L_2(\mathbf{X})_n]$ посредством многоцентровых *p-p*-стекинговых взаимодействий ароматических *p*-систем растворителя и геликата. В связи с этим, целью работы стало теоретическое (квантово-химическое моделирование) и экспериментальное исследование состава, структурной организации и устойчивости молекулярных комплексов бис(дипиррометената) цинка(II) $[Zn_2L_2]$ с бензолом и толуолом (**X**).

Путем медленной выкристаллизации из насыщенных растворов в бензоле и толуоле были получены кристаллосольваты $[Zn_2L_2(\mathbf{X})_n]$, проведен их РФА, ИК, спектрофлуориметрический, термогравиметрический, масс-спектральный и квантово-химический анализ. Спектрофлуориметрические исследования показали, что квантовый выход $[Zn_2L_2(\mathbf{X})_n]$ по сравнению с $[Zn_2L_2]$ ($ц$ = 91%) уменьшается в 1–4 раза.

Для исследования состава и стабильности образующихся $[Zn_2L_2(\mathbf{X})_n]$, проведены термогравиметрический и масс-спектральный анализ. Анализ показал, что кристаллосольваты образованы достаточно устойчивыми до ~ 85°С молекулярными комплексами состава $[Zn_2L_2(\mathbf{X})_2]$.

Полученные результаты исследований подтверждены данными квантово-химического моделирования (PCM/B3LYP/6-31G (d,p)) геометрии и механизмов образования сольватов $[Zn_2L_2(\mathbf{X})_n]$. Компьютерное моделирование показало, что геликат с молекулами бензола образует *p-p*-комплексы с характерным параллельным расположением плоскости ароматического кольца над плоскостью одного из пиррольных колец дипиррометенового домена молекулы $[Zn_2L_2]$. Наиболее энергетически выгодным оказалось образование комплексов состава 1:2. Полученные результаты создают предпосылки для разработок на основе $[Zn_2L_2]$ флуоресцентных сенсоров ароматических соединений.

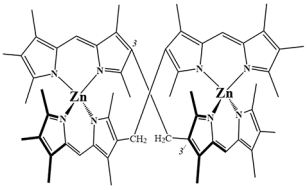


Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 16-33-00852 мол_а. Выражаем благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (г. Москва) за предоставленные ресурсы на кластере МВС 100К.

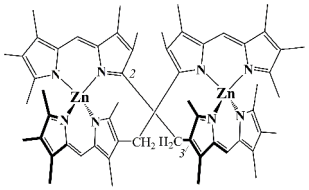
СОСТАВ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ) ЦИНКА(II) С АМИНАМИ

Ксенофонтов А.А., Гусева Г.Б., Антина Е.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
ivalex.09@mail.ru

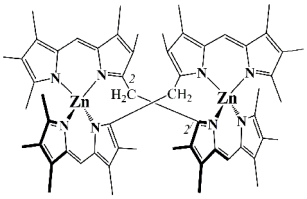
Среди открытоцепных олигопиррородов биядерные гомолептические геликаты цинка(II) с тетрадентатными бис(дипиррометеновыми) лигандами (H_2L) состава $[Zn_2\mathbf{L}_2]$ продемонстрировали наиболее практически значимые свойства. Например, в растворах предельных углеводородов (циклогексан, бензол) квантовый выход флуоресценции геликатов $[Zn_2\mathbf{L}_2]$ достигает 70–100%, а в электроно-донорных растворителях (амины, ДМФА) флуоресценция комплексов тушится почти полностью, что может найти применение во флуоресцентном анализе состава и свойств среды. Однако, для использования $[Zn_2\mathbf{L}_2]$ геликатов как флуоресцентных сенсоров необходимы экспериментальные обоснования механизмов тушения их флуоресценции, стабильности и эффективности флуоресцентного отклика на N- и O –содержащие аналиты. В связи с этим, целью работы стало получение и изучение состава, термо- и энергетической стабильности молекулярных комплексов бис(дипиррометенатов) цинка(II) с диметилформамидом (ДМФА), пиридином (Py), диэтиламином (ДЭА) и триэтиламином (ТЭА) в зависимости от структуры $[Zn_2\mathbf{L}_2]$ и свойств электроно-донорных молекул (**X**) В качестве люминофоров выбраны геликаты **1**, **2**, **3** с декаметилзамещенными бис(дипиррометенами), различающимися 2,2′-, 2,3′- и 3,3′-позициями присоединения центрального метиленового спейсера к проксимальным пиррольным ядрам лигандов.



1



2



3

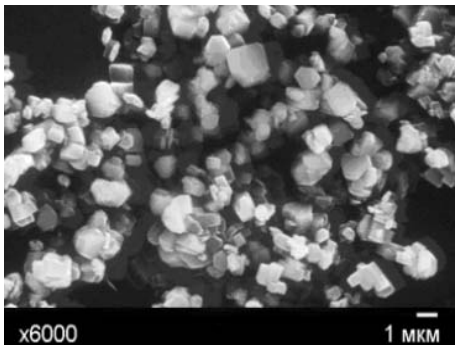
Кристаллосольваты $[Zn_2\mathbf{L}_2]$ с ДМФА, Py, ДЭА и ТЭА получены медленным испарением растворителя из насыщенных растворов при комнатной температуре. Проведен их ИК-, РФА, масс-спектральный, спектрофлуориметрический и термогравиметрический анализ. Было установлено, что 3,3′-, 2,3′ и 2,2′-бис(дипиррометенаты) цинка(II) образуют с ароматическим и предельными аминами (Py, ДМФА, ДЭА, ТЭА) стабильные кристаллосольваты состава $[Zn_2L_2(\mathbf{X})_n]$, где n = 1, 2, 4. Квантовый выход флуоресценции (*ц*) кристаллосольватов $[Zn_2L_2(\mathbf{X})_n]$ в циклогексане заметно ниже (до ~ 1.8-4.6 раза), чем *ц* для геликатов. Процессы термической диссоциации образцов исследованы в атмосфере аргона. Кристаллосольваты стабильны до температуры ~ 93.0–154.4°C. Термическая стабильность $[Zn_2L_2(\mathbf{X})_n]$ сольватов уменьшается при замене 2,2′- на 2,3′- и 3,3′-изомер. Показано, что высокие энергии межмолекулярных взаимодействий (35–90 кДж/моль) в комплексах $[Zn_2L_2(\mathbf{X})_n]$ являются основной причиной тушения флуоресценции $[Zn_2L_2]$ геликатов в присутствии токсичных аминов. Полученные результаты представляют интерес для разработки на основе $[Zn_2L_2]$ новых флуоресцентных сенсоров для детектирования токсичных аминов.

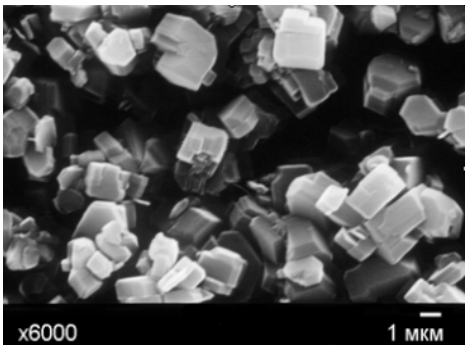
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-43-03081-р-центр-а).

РЕГУЛЯЦИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИББСИТА

Панков С.А., Зарембо Д.В.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
pankov28_37@mail.ru

Тензоимпульсная регуляция (ТИР) [1] позволяет воздействовать на процессы, происходящие в конденсированных гетерогенных средах. Ранее было обнаружено и описано влияние слабых импульсов давления на электрокристализацию хрома, цинка из кислых и цинкатных растворов, никеля, меди, серебра и на электрохимический процесс анодирования алюминиевых сплавов [2]. Зафиксировано увеличение скорости кристаллизации из расплавов свинца и олова [3].
Гиббсит является промежуточным продуктом при производстве алюминия. В промышленности его получают из алюминатных растворов кристаллизацией на затравке из гиббсита. Стоит обратить внимание на низкую эффективность процесса: скорость кристаллизации небольшая и требует обязательного наличия затравки. При этом прибыль массы гиббсита не превышает массу затравки.
В лабораторных условиях была проведена серия опытов по регуляции процесса осаждения $Al(OH)_3$. Для приготовления модельных алюминатных растворов использовались соотношения реагентов типичные для производств. Сначала были проведены исследования в спонтанном режиме (без ТИР), затем с подачей регулятивного сигнала. Обнаружено изменение поведения системы. Зафиксировано увеличение средних размеров кристаллов в 2.5 раза и выхода по массе твердой фазы на 30 – 45%. Наблюдалось уменьшение количества агломератов в смеси. На рисунке показаны некоторые результаты исследований, полученных с помощью электронной сканирующей микроскопии, при 6000–кратном увеличении.





а *б*

Рис. Фотограммы полученных кристаллов:
а – спонтанный режим; *б* – регулятивный режим

1. А.А. Колесников, В.И. Зарембо. *Альтернативная энергетика и экология*, 2010, **10**, 172–178.
2. А.А. Колесников и др. *Альтернативная энергетика и экология*, 2011, **4**, 90–98.
3. А.А. Колесников, В.И. Зарембо. *Альтернативная энергетика и экология*, 2011, **4**, 95–102.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ МЕЖФАЗНОЙ КИНЕТИКИ И АНИЗОТРОПИИ МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИИ НА СКОРОСТЬ И ФОРМУ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ, МИГРИРУЮЩИХ В КРИСТАЛЛЕ В СТАЦИОНАРНЫХ ТЕПЛОВЫХ УСЛОВИЯХ

Гармашов С.И., Приходько Ю.В., Проценко В.В.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
garmashov@sfedu.ru

Миграция включений жидкой фазы в кристалле под действием градиента температуры происходит за счет протекания процессов кристаллизации и растворения на межфазных границах, а также диффузии атомов кристалла в объеме жидкого включения. Для того чтобы получить информацию о кинетике кристаллизации (растворения) по экспериментальным данным о скорости миграции включений и их форме в известных тепловых условиях возникает необходимость в адекватной математической модели этого процесса. В общем случае, жидкое включение в кристалле следует рассматривать как трехмерный объект. Однако построение трехмерной модели включения достаточно трудоёмко. Кроме того, точное определение формы такого включения из эксперимента также затруднительно. Поэтому более предпочтительным является исследование миграции цилиндрических включений, форма поперечного

сечения которых сравнительно легко определяется из эксперимента и допускает описание двумерной моделью.
В работе [1] была представлена одна из таких моделей, в которой межфазная граница аппроксимирована набором плоских граней [2], что позволяет задавать произвольную анизотропию межфазной кинетики и удельной межфазной энергии. С помощью этой модели авторами [1] подобран вид функции $\gamma(\varphi)$, характеризующей анизотропию удельной межфазной энергии γ (φ - угол наклона грани), при котором модель достаточно точно описывает полученные из эксперимента формы сечения цилиндрических включений состава Si-Al, мигрировавших в пластине Si в направлении <111>.

В настоящей работе для подобранного вида функции $\gamma(\varphi)$ предложена усовершенствованная версия методики расчета формы сечения включения, которая, в отличие от методики [1], обладает более высокой скоростью сходимости. С помощью компьютерной программы, разработанной на основе этой методики, рассчитаны зависимости скорости и формы сечения включения от его площади при разной степени анизотропии межфазной энергии и разной затрудненности межфазных процессов, проведен их анализ и сравнение с аналогичными зависимостями, рассчитанными согласно модели [3]. Выяснено, что с увеличением площади сечения включения его скорость и толщина стремятся к предельным значениям, которые определяются градиентом температуры, удельной межфазной энергией сингулярных участков границы и затрудненностью, главным образом, процесса растворения. В докладе приводятся соотношения, позволяющие рассчитать по геометрии формы сечения включения величины пересыщений и недосыщений на сингулярных участках межфазной границы.

1. С.И. Гармашов, В.И. Сурнин. Тезисы докладов VIII Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества", 24 - 27 июня 2014 г., г. Иваново, 40 - 41.
2. H.E. Cline, T.R. Anthony. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**, 5096-5104.
3. S.I. Garmashov, V.Yu. Gershanov. *J. Cryst. Growth*, 2009, **311**, 413–419.

МОРФОЛОГИЯ И КИНЕТИКА РОСТА КРИСТАЛЛОВ ЛЬДА В РАСТВОРАХ АНТИФРИЗ-ПРОТЕИНА AFP-III

Воронцов Д.А.[1], Титаева Е.К.[1], Сазаки Г.[2], Нагашима К.[2], Фурукава Ё.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт низких температур университета Хоккайдо, Саппоро, Япония*
vorontsovda@mail.ru

Применение молекул антифриз-протеинов (AFP) позволяет контролировать процессы образования и роста кристаллов льда. Замедление рекристаллизации и роста льда в присутствии AFP широко известно в природе, и помогает организмам (морские рыбы, бактерии, растения, насекомые) сохранять жизнедеятельность при отрицательных температурах. Высокий интерес к свойствам AFP обусловлен перспективами их применения в пищевой промышленности, медицине, биологии, микроэлектронике (покрытия, препятствующие образованию льда из конденсата на деталях приборов).
Цель данной работы - изучить как AFP-III изменяет морфологию и кинетику роста кристаллов льда и выяснить механизмы влияния AFP-III.
Затравочные кристаллы льда гексагональной модификации выращивались на кончике стеклянного капилляра в водных растворах AFP-III с концентрацией 0-800 мкг/мл. Скорости роста измерялись в интервале переохлаждений от 0 до 1.0 K с помощью оптического микроскопа и интерферометра Маха-Цандера. Было обнаружено, что AFP-III способен влиять на кристаллизацию льда в очень малых концентрациях: при 1 мкг/мл вместо округлой атомно-шероховатой поверхности, растущей в кристаллографическом направлении *a*, появляются грани призмы. AFP-III вызывает образование макроступеней на гранях пинакоида. При малых переохлаждениях молекулы AFP-III замедляют рост граней призмы до их полной остановки. Когда переохлаждение раствора AFP-III больше некоторого критического значения, пинакоид начинает расти быстрее, чем в чистой воде. При высоких переохлаждениях и концентрациях AFP-III форма роста монокристалла льда преобразуется от дисковой к планарным дендритам и скелетным формам, причем скорость роста дендритов вдоль продольной оси превышает их скорость роста в чистой воде. При содержании AFP-III 800 мкг/мл растут игольчатые кристаллы, вытянутые вдоль оси *c*. Установлено, что величина термогистерезиса нелинейно возрастает с повышением концентрации антифриз-протеина. Наблюдения методом конфокальной флуоресцентной микроскопии молекул AFP-III меченых флуоресцентным изоцианатом показали, что протеин адсорбируется на гранях призмы монокристалла льда. Из анализа интенсивности флуоресцентного сигнала для концентрации AFP-III равной 70 мкг/мл определено среднее расстояние между молекулами протеина в адсорбционном слое кристалла и на основе уравнения Гиббса-Томсона оценена величина

термогистерезиса. Обнаружено, что теоретическое значение понижения температуры замерзания в растворе AFP-III почти на порядок больше экспериментального. Данный факт дает основания полагать, что реальная способность молекул AFP-III блокировать рост кристалла льда оказывается слабее, чем это предсказывают существующие классические модели, описывающие замедляющее действие примеси на рост кристаллов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-32-00014).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ СУШКИ ТЕРМОЛАБИЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рудобашта С.П.[1], Зуева Г.А.[2], Кашменский Д.С.[1], Соболев А.М.[2]
[1]*Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева, Москва, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,*
zueva_galina15@mail.ru

Инфракрасная сушка (ИК-сушка) дисперсных материалов достаточно часто применяется в химической, пищевой и других отраслях промышленности, при этом для высушивания термолабильных материалов во избежание их перегрева необходимо применять осциллирующий по температуре режим. Проведенные нами исследования показали, что для высушивания семян овощных культур температура материала должна осциллировать в интервале от t_{min} = 34°C до t_{max} = 34°C, т.к. при этом температурном режиме посевные качества материала не только сохраняются, но и существенно улучшаются: увеличивается их энергия прорастания и всхожесть [1]. Были проведены исследования по изучению влияния начальной влажности семян, продолжительности ИК-сушки, температурного режима на эффект стимуляции, сохранности стимулирующего эффекта во времени, разработана математическая модель процесса, позволяющая рассчитывать динамику температурного поля и кинетику сушки, проведены численные эксперименты по изучению влияния скорости обдува семян потоком атмосферного воздуха на стадии охлаждения семян [2, 3].

Для определения габаритов аппарата с целью проведения в нем осциллирующей ИК-сушки, необходимы данные по коэффициенту массопроводности высушиваемого дисперсного материала и инженерная методика расчета процесса. Для уменьшения габаритов аппарата, обеспечивающего заданную производительность, осциллирующую ИК-сушку следует проводить не в монослое частиц, а в слое толщиной несколько миллиметров, состоящем из нескольких элементарных слоев частиц толщиной в одно зерно. В связи с этим возникает задача исследования массопроводных свойств при сушке плотного слоя дисперсных частиц, обдуваемого по поверхности.

В данной работе представлены опытные данные по массопроводным свойствам при сушке слоя семян лука репчатого, которые сопоставлены с данными по массопроводности единичных семян. Разработана инженерная методика расчета промышленного аппарата с использованием данных по массопроводности слоя и уравнения, описывающего динамику нагрева слоя, полученного в [2]. Путем сопоставления расчетной и опытной кривых сушки показана адекватность математической модели, лежащей в основе инженерной методики расчета кинетики, реальному процессу. Даны рекомендации по аппаратурному оформлению процесса.

1. С.П. Рудобашта, И.В. Григорьев. *Промышленная теплотехника*, 2011, 33(8), 85-90.
2. S.P. Rudobashta, E.M. Kartashov, N.A. Zuev. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2011, 45(6), 830-837.
3. S. Rudobashta, G. Zueva, N. Zuev. *Drying Technology*, 2014, 32(11), 1352-1359.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ KDP И DKDP

Мураева О.А., Панаетова Т.Д.
Харьковский национальный университет городского хозяйства им. А.Н. Бекетова, Харьков, Украина,
muraeva.olga@ukr.net

Сложность скоростного выращивания нелинейных и электрооптических водорастворимых монокристаллов KDP (KH_2PO_4) и DKDP (KD_2PO_4) состоит в том, что ширина метастабильной зоны, определяющей устойчивость пересыщенных растворов при определенной температуре роста, недостаточна. Попытка увеличения скорости роста за счет увеличения пересыщения раствора, как правило, приводит к спонтанной массовой кристаллизации.

Целью данной работы является выяснение роли и влияния органических добавок на устойчивость пересыщенных растворов KDP/DKDP. Исследования базировались на теории гидратации электролитов и неэлектролитов, которая была развита в работах [1-2].

За меру пересыщения раствора принималась величина $\Delta T = T_{\text{м}} - T$, (где $T_{\text{м}}$ – температура массовой кристаллизации KDP/DKDP с добавкой; T – температура массовой кристаллизации KDP/DKDP без добавки).

Принцип выбора добавок основывался на полученных в работе [2] представлениях о гидрофобном механизме гидратации неэлектролитов, который проявляется в том, что гидратация неэлектролита тем выше, чем больше объем его неполярных групп, а с ростом температуры и концентрации гидратация неэлектролитов ослабевает. В качестве добавок были выбраны: мочевина, ацетамид (сравнительно небольшие, слабогидратированные добавки), а также сильногидратированные добавки с длинными алифатическими цепями (капринат и додеканат натрия, стеариновая кислота). Добавки вводились после растворения соли. Было установлено, что очень малые добавки (мольная доля N меньше 10^{-5}) мочевины и ацетамида достаточно заметно снижают температуру массовой кристаллизации KDP, т.е. повышают стабильность раствора. Добавки каприната и додеканата натрия, стеариновой кислоты, напротив, приводят к повышению температуры массовой кристаллизации, т.е. понижают стабильность раствора. Из исследованных добавок наибольшим стабилизирующим действием обладает мочевина (концентрация $N = 5\cdot10^{-5}$). Было обнаружено, что порядок введения добавок (до или после растворения соли) существенным образом сказывается на устойчивости пересыщенных растворов, вплоть до изменения характера влияния на противоположное.

Характер влияния тех же добавок на пересыщение растворов при выращивании кристаллов DKDP оказался противоположным их влиянию при выращивании KDP, например, мочевина и ацетамид снижают стабильность растворов.

1. В.В. Кошкин, В.Д. Етушенко, О.А. Мураева. *Теорет. и эксперим. химия*, 1985, Т. **21,** № 5, 627-631.
2. 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), Иваново, 10-14 октября 2011, 66-67.

Н-ТЕОРЕМА ДЛЯ УРАВНЕНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ С ДИСКРЕТНЫМ ВРЕМЕНЕМ И ИХ ОБОБЩЕНИЙ

Аджиев С.З.[1], Веденяпин В.В.[2], Мелихов И.В.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт прикладной математики им. М.В.Келдыша, Москва, Россия*
adzhiev@nm.ru

H-теорема впервые была рассмотрена Больцманом в 1872 году. Доказательство H-теоремы не только обосновывает 2-е начало термодинамики, но и делает поведение решения уравнения понятным, так как позволяет узнать, куда сходится решение для данного уравнения при времени, стремящемся к бесконечности.

Пусть есть смесь из n физически или химически взаимодействующих веществ с пространственно однородными концентрациями. Обозначим через $f_i(t)$ концентрацию i-го вещества ($i = 1,2,\ldots,n$) в момент времени t. В общем виде уравнения для физико-химических процессов записываются в виде:

$$\frac{df_i}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{(\boldsymbol{\alpha},\boldsymbol{\beta})\in\Im}(\beta_i - \alpha_i)\left(K_{\boldsymbol{\beta}}^{\boldsymbol{\alpha}}\mathbf{f}^{\boldsymbol{\alpha}} - K_{\boldsymbol{\alpha}}^{\boldsymbol{\beta}}\mathbf{f}^{\boldsymbol{\beta}}\right),\ i = 1,2,\ldots,n.$$

Здесь через $\mathbf{f}^{\boldsymbol{\alpha}}$ обозначено произведение $\mathbf{f}^{\boldsymbol{\alpha}} = f_1^{\alpha_1} f_2^{\alpha_2}\ldots f_n^{\alpha_n}$, суммирование ведется по некоторому конечному множеству $\Im$ мультииндексов $(\boldsymbol{\alpha},\boldsymbol{\beta})$, $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_n)$ и $\boldsymbol{\beta} = (\beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_n)$ – векторы с целочисленными неотрицательными компонентами. $(\boldsymbol{\alpha},\boldsymbol{\beta})$ соответствует элементарному процессу $\alpha_1 S_1 + \alpha_2 S_2 + \ldots + \alpha_n S_n \xrightarrow{K_{\boldsymbol{\beta}}^{\boldsymbol{\alpha}}} \beta_1 S_1 + \beta_2 S_2 + \ldots + \beta_n S_n$, $(\boldsymbol{\alpha},\boldsymbol{\beta})\in\Im$, S_i – символы взаимодействующих веществ, $K_{\boldsymbol{\beta}}^{\boldsymbol{\alpha}} \geq 0$ – коэффициенты скоростей процессов. Коэффициенты α_i, β_i – стехиометрические коэффициенты. Без ограничения общности можно считать множество $\Im$ симметричным относительно перестановок $\boldsymbol{\alpha}$ и $\boldsymbol{\beta}$. Эти уравнения, в частности, включают в себя уравнения объединения-распада частиц.

Мы рассматриваем вопрос о переходе к дискретному времени. Дискретная модель должна наследовать свойства исходного уравнения. Поэтому в уравнениях типа физико-химической кинетики необходимым условием для адекватности такой дискретизации является и требование точной консервативности (т.е. чтобы в дискретной модели присутствовали те и только те законы сохранения, которые есть в исходном уравнении), и выполнение H - теоремы. Для каких дискретизаций по времени выполняется *H*-теорема? Оказывается, что для неявных дискретизаций по времени H - теорема справедлива. Она обеспечивает устойчивость стационарного решения. Мы рассматриваем обобщения уравнений физико-химической кинетики, включающие в себя классическую и квантовую химическую кинетику. Осуществляется переход к дискретному времени в этих уравнениях и доказывается *H*-теорема для полученных неявных дискретизаций по времени. Демонстрируется, что *H*-теорема для уравнений физико-химической кинетики в случае явной дискретизации по времени, вообще говоря, неверна. Исследуются случаи, когда доказательство *H*-теоремы для явной дискретизации по времени уравнений физико-химической кинетики сводится к её доказательству для марковских цепей.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДЕСУБЛИМАЦИЕЙ В АППАРАТЕ ОБЪЕМНОГО ТИПА

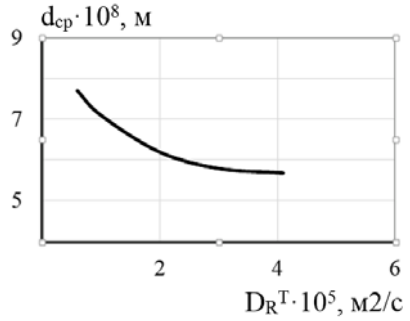
Гоголев Ю.Г., Сахно В.О.
Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново. Россия
yurij.gogolev.@yandex.ru

Мы рассматривали описание процесса получения мелкодисперсных и в том числе наночастиц десублимацией системой дифференциальных уравнений с допущением о том, что перенос образующихся при десублимации твердых частиц производится только за счет конвекции и скорость переноса равна скорости газового потока[1]. Такое допущение позволяло контролировать гранулометрический состав частиц, начиная с момента их образования в произвольной точке аппарата до их выноса из аппарата газовым потоком.

Недостаток такого подхода заключается в том, что мы не рассматриваем радиальный и осевой перенос частиц в аппарате за счет диффузионных эффектов. Диффузионный перенос частиц определяется соответствующим значением диффузионного переноса для газового потока. Роль диффузионного переноса будет возрастать в случае интенсивного движения газового потока в аппарате при получении частиц наноразмера.

Описание переноса твердых частиц по диффузионному механизму становится практически возможным, если мы будем оперировать со средним размером частиц, рассматривая изменение среднего размера частиц для каждой расчетной точки объема аппарата. С целью создания условий по применению высокоэффективных численных методов для решения уравнения, описывающего изменение плотности потока твердой фазы, запишем это уравнение формально в виде двух уравнений: первое будет описывать изменение концентрации образующихся твердых частиц, второе- изменение среднего размера частиц в объеме десублиматора.

Таким образом, описание процесса десублимации сводится к решению системы из четырех дифференциальных уравнений. Эту систему решаем численно с использованием локально-одномерного метода. Этот способ позволяет строить экономичные многомерные разностные схемы, используя промежуточные слои. Метод дает итоговую аппроксимацию после суммирования решения на промежуточных слоях.



Проводится расщепление уравнений по параметрам, определяющим перенос. Таким образом, имеем систему разностных уравнений, раздельно описывающих перенос за счет конвекции, осевой диффузии и диффузии в радиальном направлении. В результате появляется возможность оценить вклад отдельных параметров, определяющих перенос, и учесть изменение среднего размера за счет переноса частиц. На рисунке приведен результат численного решения системы уравнений описывающих процесс десублимации бензойной кислоты. С увеличением коэффициента радиальной диффузии десублимированных частиц происходит уменьшение их среднего размера на выходе из аппарата. Таким образом, для получения частиц заданного размера в конструкцию десублиматора должны быть заложены элементы, позволяющие регулировать гидродинамическую обстановку в аппарате.

1. А.Ю. Донченко, Ю.Г. Гоголев. Изв. вуз. Хим. и хим. техол.-2013.-Т.56.-N 6.-С.96-100.

ОПТИМИЗАЦИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ДЕСУБЛИМАЦИИ В ОБЪЕМЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Гоголев Ю.Г. Сахно В.О.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
Yurij.gogolev.@yandex.ru

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 сублимимата производилось воздухом с температурой (25-30)^{0}С. Десублимируемым веществом являлась бензойная кислота. 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 приведены зависимости температурного поля по сечению аппарата и условного диаметра образующихся частиц бензойной кислоты на высоте рабочей части объема десублиматора, при котором процесс перехода пара сублимата в твердую фазу завершен.

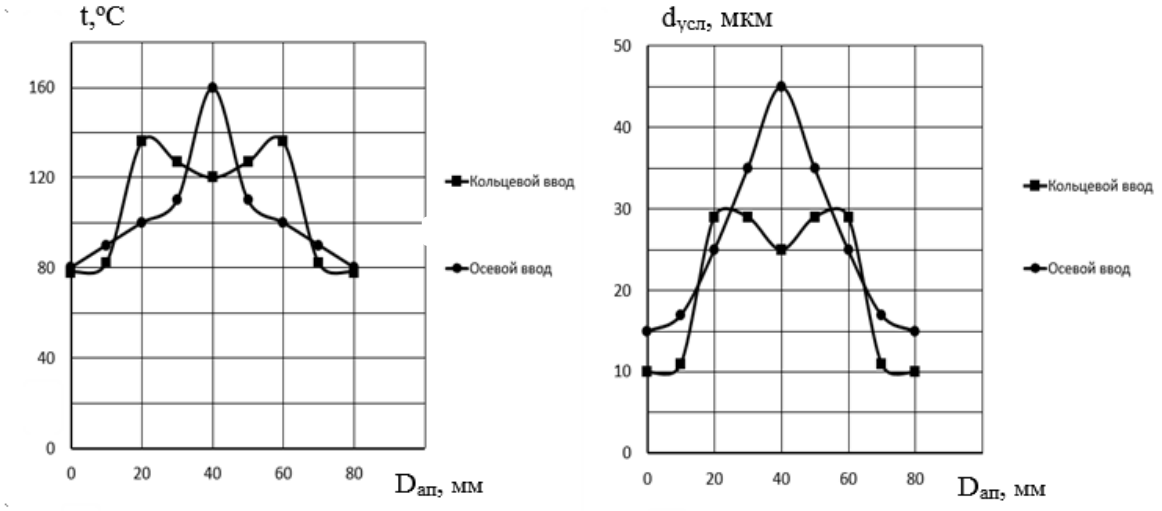


Рис.1 График: а) температурного поля; б) размера частиц по диаметру аппарата для осевого и кольцевого ввода сублимата.

Ввод пара сублимата в десублиматор осуществлялся двумя способами: через центральное отверстие и кольцевой канал. Из данных графика (рис.1(б)) видно, что в результате оптимизации процесса десублимации, спектр распределения частиц по размерам при кольцевом вводе удалось сузить более чем в 2 раза, по сравнению с осевым вводом.

РОЛЬ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ ПРИ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ КАТОДНОГО ТОКА

Юдина Н.С., Колесников А.А.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
electrolyzer@yandex.ru

В серии экспериментов с вариацией плотности катодного тока в процессе гальваностатического восстановления меди из стандартных сернокислых электролитов было обнаружено неописанное ранее явление. При некоторых высоких пороговых значениях катодной плотности тока ($j_к$) наблюдается

активное образование сернистого ангидрида в прикатодном слое. Причем электролиз чистого водного раствора сульфата меди таким процессом не сопровождается при любых $j_к$. Дополнительно был проведен эксперимент с заменой серной кислоты, входящей в рецептуру электролита, на иные кислоты, способные образовывать прочные комплексы с медью (II). Обмен SO_4^{2-} из сульфата меди на иной кислотный остаток возможен при условии меньшей константы устойчивости $CuSO_4$ по сравнению с образующимися комплексными соединениями меди (II). В случае выполнения этого условия в электролит поступает свободная серная кислота, и электролиз при высоких $j_к$ сопровождается образованием сернистого ангдрида. Следовательно, побочный процесс выделения SO_2 является продуктом восстановления серной кислоты, а не сульфата меди. Возможность его осуществления в прикатодном слое без нарушения закона Кулона позволяет гипотеза об образовании нейтральных пар по схеме: $H_2SO_4 + H_2O \xrightarrow{pK_1=-3.00} HSO_4^- + H_3O^+ \rightarrow \{HSO_4^-; H_3O^+\}$.

Восстановление серной кислоты начинается при определенном уровне $j_к$, когда электрокристаллизация меди осуществляется в режиме получения рыхлого осадка (отдельных мелких агрегатов кристаллов, слабо связанных между собой). Неизменная скорость восстановительного процесса поддерживается гальваностатом путем непрерывного увеличения отрицательного потенциала катода, т.е. ростом концентрации электронов. Из приведенного уравнения для электропроводности различных сред, связывающего плотность тока с концентрацией носителей тока, видно, что для обеспечения стационарности $\vec{j}$ необходимо постоянство значений концентрации не только восстановителя (электронов), но и окислителя:

$$\vec{j} = n_{(+)} q_{(+)} \left\langle \vec{\upsilon}_{(+)} \right\rangle + n_{(-)} q_{(-)} \left\langle \vec{\upsilon}_{(-)} \right\rangle ,$$

где $n_{(+)}$, $n_{(-)}$ – концентрация носителей тока, несущих подвижные точечные заряды $q_{(+)}$, $q_{(-)}$ со средними дрейфовыми скоростями $\left\langle \vec{\upsilon}_{(+)} \right\rangle$, $\left\langle \vec{\upsilon}_{(-)} \right\rangle$.

Из-за истощения реагентов (сульфата меди) концентрация окислителя не может поддерживаться на необходимом уровне. С ростом плотности тока и, следовательно, потенциала раствора, достигается термодинамический порог начала восстановления менее активных компонентов раствора, т.е. включения нового маршрута преобразования носителей тока – восстановления сульфатной серы из серной кислоты. Таким образом, компенсируется убыль концентрации окислителя за счет появления нового участника восстановительного процесса. Причем интенсивное газообразование в прикатодном слое обеспечивает макроконвекцию, что также способствует восполнению концентрации окислителя – сульфата меди в реакционной зоне.

ТЕТРАМЕРНАЯ СТРУКТУРА ТИОЦИАНАТНОГО КОМПЛЕКСА С КАТИОНАМИ ЛИТИЯ В ТРИЭТИЛАМИНЕ

Михайлов Г.П.
Уфимский государственный авиационный технический университет, Россия
E-mail: gpmihailov@mail.ru

Центры кристаллизации в пересыщенных растворах электролитов образуются самопроизвольно за счет образования ассоциации частиц при столкновении отдельных атомов, ионов или молекул растворенного вещества. В насыщенных растворах LiSCN в триэтиламине (Et_3N) реализуются практически только тетрамеры $[Li^+NCS^-]_4$ в результате димеризации контактных ионных пар. Остается открытым вопрос о структуре и характере сольватации $[Li^+NCS^-]_4$. Цель работы − исследование структуры $[Li^+NCS^-]_4$ в среде Et_3N методом теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31+G(d, p) в рамках дискретно-континуальной модели на основе анализа экспериментальных и рассчитанных проявлений ионной ассоциации в колебательном спектре аниона и топологического анализа распределения электронной плотности в КТ (3, □1). Учет неспецифической сольватации между растворенными соединениями и молекулами растворителя проводился в рамках модели непрерывного поляризуемого диэлектрика (IEFPCM). Расчеты показывают, что только одновременный учет неспецифической сольватации, обусловленной ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, и одной молекулы Et_3N позволяет получить удовлетворительное соответствие между экспериментальными и рассчитанными смещениями колебаний ν(CN) тиоцианат-ионов, входящих в состав $[Li^+NCS^-]_4$ с тридентатной координацией SCN-иона через атом азота с тремя Li^+. Локальная структура $[Li^+NCS^-]_4$ в комплексе $[Li^+NCS^-]_4Et_3N$ наиболее приближена к симметрии точечной группы T_d . Связи C-N отвечают взаимодействиям обобществленного типа (обычные ковалентные связи). Для связей S-C характерны электростатические взаимодействия связей со значительным вкладом ковалентности связей, т.к. отрицательное значение локальной электронной плотности носит стабилизирующий эффект на систему. Для связей Li-N, N-N

взаимодействия могут быть описаны как взаимодействия закрытых оболочек, которые можно отнести, соответственно, к средним и слабым нековалентным взаимодействиям. Низкие величины плотности потенциальной энергии электронов и высокие значения эллиптичности (ε) для контактов N-N свидетельствуют о их слабости и высокой динамической неустойчивости. С другой стороны, малые значения ε для Li-N указывают, что эти связи обладают высокой динамической устойчивостью. Заметный вклад в энергетику комплексов вносят четыре контакта N-N тиоцианат-ионов. Связи между анионами следует рассматривать как вынужденные, т.е. образованные вследствие сближения анионов за счет катион-анионных взаимодействий. Сделан вывод о слабой сольватации $[Li^{+}NCS^{-}]_4$ и о возможном существовании несольватируемых тетрамеров. Образование тетрамеров является, вероятнее всего, последним шагом ассоциации контактных ионных пар $Li^{+}NCS^{-}$ на пути формирования квазикристаллического тиоцианатного комплекса с катионами лития.

РАСПАД РАСТВОРА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Гуськов А.П.
Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия
guskov@issp.ac.ru

Эвтектические композиты представляют собой периодическое чередование твердых пластин, стержней или колоний одной фазы в объеме другой, матричной фазы, полученное путем направленной кристаллизацией из однородного жидкого раствора. Эвтектические композиты формируются путем самоорганизации в процессе фазового перехода раствора из жидкого состояния в твердое. В [1] экспериментально показано, что формирование такой структуры происходит путем спинодального распада неустойчивого слоя раствора перед межфазной границей. Однако нам неизвестны работы, в которых бы теоретически рассматривалась возможность перехода раствора в неустойчивое состояние перед его кристаллизацией, и были бы найдены параметры, изменение которых приводит раствор в неустойчивое состояние.

Попытаемся объяснить, каким образом раствор может перейти в неустойчивое состояние. Для этого используем простую локально-конфигурационную модель раствора. Смысл локально конфигурационной модели [2] следующий. Предполагается, что в кристаллической решетке раствора имеются позиции двух сортов частиц *A* и *B*. Причем ближайшими соседями позиций каждого сорта являются позиции другого сорта. В модели пренебрегается зависимостью взаимной потенциальной энергии от расстояния между атомами и предполагается, что она зависит только от их расположения. Локально – конфигурационная модель содержит параметр, который однозначно определяет границу спинодальной области, т.е. области, в которой раствор находится в неустойчивом состоянии. Этим параметром является энергия смешения.

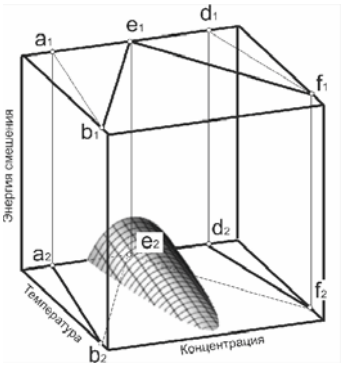


Рис. 1.

Используя энергию смешения, удалось построить наглядную диаграмму состояния раствора, дополнив равновесную фазовую диаграмму дополнительной координатой – энергией смешения. Такая диаграмма изображена на рисунке 1. В этих координатах линии ликвидус b_1e_1 и f_1e_1 находятся в плоскости, соответствующей значению энергии смешения в жидкой фазе. Линии солидус b_2a_2 и f_2d_2 находятся в плоскости, соответствующей значению энергии смешения в твердой фазе. Эти плоскости разделены пространством значений энергии смешения, как показано на рисунке. Условно двухфазная область представляет собой два объема. Объем, ограниченный плоскостями $a_1e_1b_1$, $a_2e_2b_2$, и объем $e_1d_1f_1$ и $e_2d_2f_2$. На графике построена граница области спинодального распада. Раствор распадается по спинодальному сценарию, если в процессе фазового перехода он попадает в эту область. Используя диаграмму рисунка, была поставлена задача диффузии с учетом спинодального распада раствора и найдено ее стационарное решение. Решение дает максимум концентрации компонент между твердым и жидким раствором. Такой максимум наблюдается в экспериментах по кристаллизации водных растворов красителей, аналогичных экспериментам работы [3].

1. A. Guskov, L. Nekrasova. *Journal of Crystallization Process and Technology*. 2013, N 3, pp. 170 - 174.
2. Б.Я. Пинес. *Очерки по металлофизике*. Харьков, 1961, 234 с.
3. А. П. Гуськов, Л. П. Некрасова. Спинодальный распад при кристаллизации красителей. VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации», 24-27 июня 2014 г. Иваново, Россия, тезися докладов, стр. 49.

ВКЛАД СОРАСТВОРИТЕЛЯ В РАСТВОРИМОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Голубев В.А., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново
vag@isc-ras.ru

Проведение процессов экстракции биологически активных веществ из сверхкритических растворителей непосредственно связано с данными по растворимости. Известно, что добавление сорастворителя к сверхкритическому диоксиду углерода приводит к увеличению растворимости в нем неэлектролитов [1-3]. Однако число выполненных к настоящему времени таких экспериментальных исследований в сверхкритических смесях весьма ограничено. В связи с чем, возникает необходимость в разработке теоретических методов расчета растворимости неэлектролитов в сверхкритических растворителях, которые могли бы не только описывать экспериментальные данные, но и обладали предсказательной способностью.

В настоящей работе представлены возможности модели ASL (Associated Solution + Lattice) рассчитывать и прогнозировать растворимость биологически активных соединений в сверхкритических бинарных растворителях. Выражение для логарифма коэффициента активности растворенного вещества S в данной модели представляет собой сумму трех вкладов: химического $\left(ln\,\gamma_S\right)_{chem}$, комбинаторного $\left(ln\,\gamma_S\right)_{comb}$ и остаточного $\left(ln\,\gamma_S\right)_{res}$,

$$\left(ln\,\gamma_S\right)=\left(ln\,\gamma_S\right)_{chem}+\left(ln\,\gamma_S\right)_{comb}+\left(ln\,\gamma_S\right)_{res}$$

Химический и комбинаторный вклады рассчитываются на основе теории ассоциативных равновесий. Для вычисления остаточного вклада использовался дырочный вариант решеточной модели Гуггенгейма. Параметрами теории являются константы равновесия реакции ассоциации, геометрические характеристики молекул компонентов и бинарные параметры взаимодействия.

Данная модель была использована при расчете растворимости биологически активных соединений в смешанных сверхкритических растворителях (диоксид углерода – сорастворитель), для которых в литературе имеются экспериментальные данные при различных температурах и давлениях. Расчеты показали удовлетворительное согласие с экспериментом. Установлена относительная роль вкладов влияющих на растворимость. Предложенная модель также позволяет прогнозировать (наличие) положение максимума на зависимости растворимости биологически активного соединения от состава смешанного сверхкритического растворителя, что имеет важное прикладное значение.

1. M. Johannsen, G. Brunner. *J. Chem. Eng. Data*, 1995, **40**, 431–434.
2. Z. Huang, Y.-C. Chiew, W.-D. Lu, S. Kawi. *Fluid Phase Equilib*, 2005, **237**, 9–15.
3. Z. Huang, Y.-C. Chiew, M. Feng, et. al. *J. Supercrit. Fluids*, 2007, **43**, 259–266.

РАСТВОРИМОСТЬ КОФЕИНА В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ МЕТАНОЛ – ТЕТРАХЛОРМЕТАН

Голубев В.А., Гурина Д.Л., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново
vag@isc-ras.ru

Исследованию влияния состава смешанного растворителя на растворимость в нем неэлектролитов посвящено множество экспериментальных работ. Установлено, что на кривой зависимости растворимости неэлектролитов от состава бинарного растворителя в некоторых случаях присутствует максимум [1]. При этом значение растворимости в максимуме на несколько порядков может превышать растворимость в индивидуальных растворителях [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования растворимости биологически активного соединения – кофеина (S) в бинарном растворителе самоассоцированный компонент (метанол) – инертный компонент (тетрахлорметан). Данный растворитель характеризуется большими отклонениями от идеальности, определяемыми высокой степенью самоассоциации метанола [3].

Зависимость растворимости кофеина от состава бинарного растворителя определяется самоассоциацией и гетероассоциацией молекул компонентов смеси, различием в размерах молекул и универсальными межмолекулярными взаимодействиями. Количественная оценка данных факторов проводилась в рамках модели, основанной на положениях теории молекулярной ассоциации. Логарифм коэффициента активности растворенного вещества S в данной модели представляет собой сумму химического

(учитывающего молекулярную ассоциацию) $\left(ln\,\gamma_S\right)_{chem}$, комбинаторного (учитывающего различия в размерах частиц компонентов раствора) $\left(ln\,\gamma_S\right)_{comb}$ и остаточного (учитывающего универсальные межмолекулярные взаимодействия) $\left(ln\,\gamma_S\right)_{res}$ вкладов:

$$\left(ln\,\gamma_S\right)=\left(ln\,\gamma_S\right)_{chem}+\left(ln\,\gamma_S\right)_{comb}+\left(ln\,\gamma_S\right)_{res}$$

Химический и комбинаторный вклады рассчитываются на основе теории ассоциативных равновесий. Для вычисления остаточного вклада использовалась простая решеточная модель. Параметрами модели являются константы реакций самоассоциации и гетероассоциации, геометрические характеристики молекул компонентов смеси и бинарные параметры взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-33-00248-мол_а.

1. E. Ruckenstein, I. Shulgin. *International Journal of Pharmaceutics*, 2003, **258**, 193–201.
2. М.Ю. Никифоров, В.А. Голубев, Г.М. Мамардашвили, Г.А. Альпер. *Журнал структурной химии*, 2011, **52**, 314-319.
3. V.A. Durov, I.Yu. Shilov *Journal of Molecular Liquids*, 2001, **92**, 165–184.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ AIn_2Se_4 (A-Ca, Sr, Ba) И НЕКОТОРЫЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ягубов Н.И.[1], Алиев И.И.[2], ИльяслыТ.М., Гусейнова Э.А.[1], Алиев О.А.[1] , Гасымов Э.А.[1], Пашаева А.К.[1]
[1]*Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан*
nagiyagubov@rambler.ru
[2]*Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана*

Монокристаллические AIn_2Se_4 (A-Ca, Sr, Ba) получены из расплава при скорости движения ампулы через зоны 1-2 мм/час и разности температур между зонами 80-90^{0}C. Температура верхней зоны составляет 1050-1080^{0}C. Монокристаллический слиток состоял из слабо скрепленных между собой мягких слоев, легко отделяющихся друг от друга. Зонная перекристаллизация соединения AIn_2Se_4 проводилась в графитизированных кварцевых ампулах. Ширина расплавленной зоны составляла 5мм, количество переходов 7, при длине слитка 7-8 см, скорости прохода зоны 2-3 мм/час. Также методом газотранспортной реакции в температурном интервале 1050-850^{0}C в течение 70 часов получены монокристаллы AIn_2Se_4. В качестве газотранспортёра использовали J_2 (1см^3-5мг). Монокристалличность была подтверждена лаограммами. Полученные монокристаллы были идентифицированы рентгенофазовым, термическим, химическим и спектральным анализом. Установлено, что данные соединения плавятся с открытым максимумом. Полученные монокристаллы хорошо растворяется в концентрированных HCl, HNO_3 и H_2SO_4 кислотах. Свойства полученных монокристаллов отличаются от свойств соответствующих поликристаллов, т.к, при измерении фотопроводимости было показано, что синтезированные монокристаллы являются более фоточувствительными. Исследования показали, что соединения AIn_2Se_4 являются фоточувствительными в области спектра 585-605нм и проявляют относительную фоточувствительность $R_т/R_с=2\cdot10^3$, $2{,}2\cdot10^3$, $2{,}34\cdot10^3$ при освещенности E=100 лк.

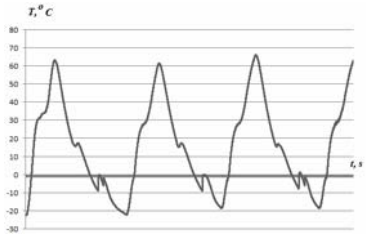
Температурная зависимость электропроводности соединений AIn_2Se_4 измерена в температурном интервале 246-670 К. Вычислили ширину запрещенной зоны в примесных и собственных областях

Также измерена вольт-амперная и люкс амперная характеристика этих соединений и зависимость силы тока от температуры. При увеличении температуры, сила тока возрастает. Также, исследованы фоторентгено- и электролюминесцентные свойства монокристаллов щелочноземельных халькогенидов, активированных Eu, Nd и Gd. Установлено, что с помощью косвенного метода при длительной реакции можно получить материалы состава $Ca(Sr,Ba)In_2Se_4$, которые обладают электролюминесцентными свойствами. При добавлении к этим сплавам Eu, Nd и Gd их электролюминесцентные свойства увеличиваются в 4-7 раз. Также, установлено, что интенсивность фотолюминесцентных тройных щелочноземельных соединений намного выше, чем интенсивность фотолюминесценции халькогенидов II группы. Температурная стабильность интенсивности фосфоролюминесценции (77-400 К) гораздо лучше, чем у стандартных люминофоров. Положение ионов Eu^{3+}, Nd^{3+}, Gd^{3+} в решетке точно неизвестно, но установлено, что передача энергии может происходить при хаотическом взаимном расположении ионов сенсибилизатора и активатора в кристалле. Материалы $Ca(Sr,Ba)In_2Se_4$: Eu, Nd, Gd и электролюминесцентные ячейки на их основе излучают насыщенный зеленый свет и практически не уступают аналогичным материалам, применяемым в промышленности. Тиогаллаты щелочноземельных металлов (AGa_2X_4 где X=S, Se) обладают более ярко выраженными электролюминесцентные свойствами, чем тиоиндаты щелочноземельных металлов (AIn_2X_4 где X=S, Se).

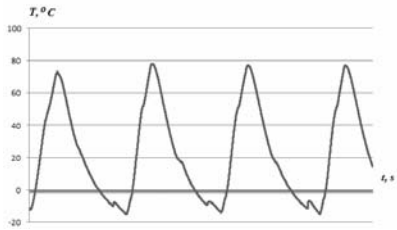
ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ КЛАССА СУЛЬФАТОВ

Александров В.Д., Соболь О.В., Соболев А.Ю.
ГОУ ВПО Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка
cluck@mail.ru

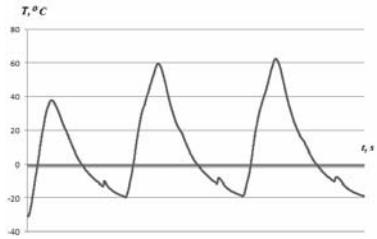
В работе методом циклического термического анализа изучены процессы плавления и кристаллизации кристаллогидратов с сульфат SO_4^{2-} -анионом и различными катионами.



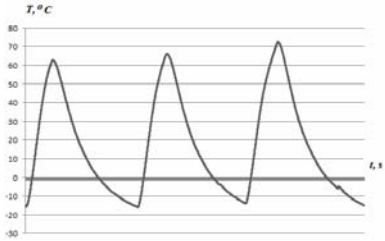
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$



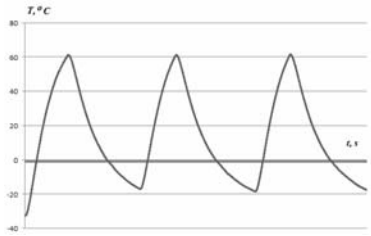
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$



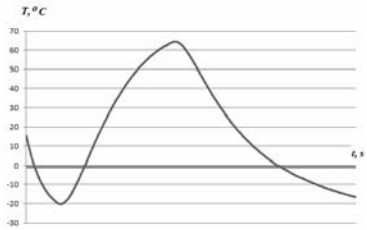
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$



$FeSO_4 \cdot 7H_2O$



$CaSO_4 \cdot 2H_2O$



$CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Установлено, что плавление и кристаллизация гидратов связаны с процессами гидратации и дегидратации солей в собственной кристаллизационной воде по схемам:

$$nFeSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow (56{,}7^\circ C)\, mFeSO_4 \cdot 7H_2O + (n-m)FeSO_4 \cdot 4H_2O + 3(n-m)H_2O$$

$$nNa_2SO_4 \cdot 10H_2O \rightarrow (32{,}4^\circ C) mNa_2SO_4 \cdot 10H_2O + (n-m)Na_2SO_4 \cdot 7H_2O + 3(n-m)H_2O$$

$$nZnSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow (55^\circ C) mZnSO_4 \cdot 7H_2O + (n-m)ZnSO_4 \cdot 6H_2O + (n-m)H_2O$$

$$nMgSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow (48{,}1^\circ C) mMgSO_4 \cdot 7H_2O + (n-m)MgSO_4 \cdot 6H_2O + (n-m)H_2O$$

$$nCuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow (96{,}0^\circ C) mCuSO_4 \cdot 5H_2O + (n-m)CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2(n-m)H_2O$$

$$nCaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow (40{,}0^\circ C) mCaSO_4 \cdot 2H_2O + (n-m)CaSO_4 \cdot H_2O + (n-m)H_2O$$

АГРЕГАЦИЯ МОЛЕКУЛ ХЛОРОСОДЕРЖАЩИХ 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

Изучение процессов кристаллизации в жидкостях и в растворах неразрывно связано с исследованием агломерации молекул, поскольку возникновение кристаллического зародыша и его рост можно представить как последовательное образование и укрупнение молекулярных агломератов.

Современные представления о структуре жидкой фазы состоят в том, что жидкость является структурно-неоднородной системой вследствие агломерации молекул. Таким образом, зародыши кристаллической фазы присутствуют в любой жидкости, однако сведения о структуре агломератов являются очень скудными. Молекулярно-динамическое моделирование является практически единственным способом охарактеризовать взаимное расположение молекул в жидкости и выявить строение агломератов как зародышей кристаллической фазы.

Бензол (Б) и его хлоросодержащие 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 агломерации молекул в исследованных системах указывает характерный вид радиальных и радиально-угловых функций распределения. Молекулярные агломераты были выделены и охарактеризованы по геометрическим критериям (в частности, для хлор-агрегатов расстояние Cl...Cl 4.35 Å). Получено, что жидком бензоле агрегация молекул происходит посредством специфических взаимодействий бензольных колец, а в жидких ХБ и ДХБ большое значение имеет хлор-агрегация. В чистом ХБ наиболее вероятно образование хлор-агрегатов, состоящих из 6 молекул, тогда как в ДХБ в систему хлор-агломерации включено 99% молекул модельной системы. Структура ХТ определяется агрегатами, образованными посредством контактов Cl...Me, и также 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.

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

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ И СОСТАВА НА ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНОГО РАСТВОРА МОЧЕВИНЫ

Макаров Д.М., Егоров Г.И.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия, ул. Академическая, д. 1,
dmm@isc-ras.ru

Мочевина представляет собой соединение, которое обладает высокой активностью в различных биологических процессах и выступает как денатурирующий агент белков. Механизм, с помощью которого мочевина денатурирует белки, в водных растворах до сих пор не выяснены. Изменение структуры растворителя в присутствии мочевины имеют фундаментальное значение для понимания процесса денатурации белка.

Экспериментально измеренные плотности, ρ при атмосферном давлении и коэффициенты сжимаемости, $k = (v_o\text{-}v)/v_o$ водного раствора мочевины, позволили рассчитать: молярные изотермические сжимаемости, K_T; молярные изобарические расширяемости, E_P; коэффициент термического давления, β; внутреннее давление, p_{int}; кажущиеся мольные объемы $V_{\phi,i}$; парциальные мольные объемы $\overline{V}_i$; включая предельные значения, $\overline{V}_2^{\infty}$ в интервале исследованных температур 278.15 – 323.15 K и давлений 0.1 – 100 МПа. Водные растворы были изучены в широком концентрационном интервале, вплоть до x_2 =0.187 (мольная доля мочевины).

Найдено, что концентрационные зависимости термодинамических коэффициентов и парциальных мольных объемов в области малых концентраций не имеют экстремумов, которые характерны для водных растворов с растворенными гидрофобными веществами. В изученных интервалах параметров состояния изменения давления и температуры сказывается незначительно на величины объемных характеристик раствора мочевины.

Изменения предельных парциальных мольных объемов мочевины от давления при 278 К и 323 К характеризуются противоположными знаками, при низких температурах $\overline{V}_2^{\infty}$ уменьшается с ростом давления, а при повышенных увеличивается.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 15-43-03092 р_центр_а, 15-43-03093 р_центр_а.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

Смирнова К.В.[1], Громов М.В.[2], Кузьмичева Л.А.[1], Кочкина Н.Е.[1]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
lak@isc-ras.ru

Показана возможность получения наночастиц при действии газового разряда атмосферного давления на водные растворы хлоридов меди, кобальта и никеля. Обрабатываемые растворы служили анодом разряда постоянного тока (i=5–25 мА) в воздухе и подвергались бомбардировке электронами и отрицательными ионами, образующимися в плазме. Время воздействия составляло 5 – 30 минут. В отдельных экспериментах в качестве стабилизатора использовали желатин (0.01 % масс). При обработке растворов $CuCl_2$ (c=5·10^{-4} – 10^{-2} моль/л) наблюдали образование дисперсии частиц меди в поверхностном слое раствора, контактирующем с зоной плазмы (рис. 1). Изменение цвета, обусловленное образованием Cu^0 [1], наблюдали и в области раствора, контактирующей с погруженным в жидкость медным электродом. Размер получаемых частиц и ζ (дзета)-потенциал регистрировали на приборе «Zetasizer Nano ZS». Установлено, что средний размер частиц зависит от концентрации раствора и тока разряда. С увеличением концентрации размер уменьшался от 1300 нм до 300 нм (при токе i=5 мА, t=5 мин) в отсутствие стабилизатора, но увеличивался от 200 до 450 нм (i=20 мА, t=15 мин) при наличии стабилизатора в растворе. Увеличение тока разряда ведет к росту размера частиц, при этом ζ-потенциал возрастал от 3.4 до 34 мВ. Найдено, что при продолжительности газоразрядной обработки более 5 мин размер частиц слабо зависит от времени воздействия. В электронных спектрах поглощения обработанных растворов хлорида меди присутствует полоса в области 560-585 нм, которая указывает на наличие наночастиц Cu^0 [1, 2].

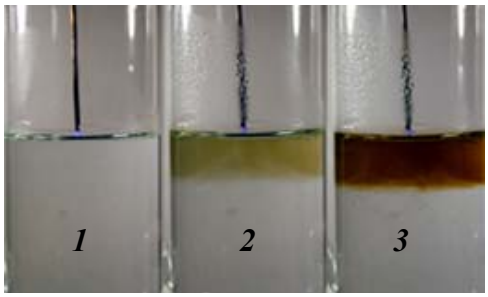


Рис. 1. Образование наночастиц из раствора $CuCl_2$ (c=10^{-3} М) при i=10 мА, t= 1 (*1*), 5 (*2*), 7 мин (*3*).

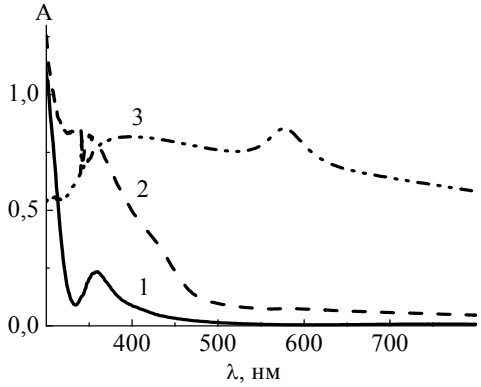


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов:
1 – исходный раствор $CuCl_2$ (c=10^{-3} М),
2, 3 – после обработки (i=10 мА; t=30 мин),
2 – проба отобрана из контактирующей с плазмой области,
3 – проба отобрана из области, контактирующей с погруженным электродом.

1. Галашина В.Н. Модификация материалов на основе полиэфирных и целлюлозных волокон биологически активными моно- и биметаллическими наночастицами / Галашина В.Н., Ерохина Е.В., Дымникова Н.С. Морыганов А.П. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. об-ва им Д.И. Менделеева), 2015, Т. LIX, № 3, С. 86-95.
2. Yanase A. In situ observation of oxidation and reduction of small supported copper particles using optical absorption and X-ray diffraction / A. Yanase, H. Komiyama // Surface Science, 1991,V.248,P.11-19.
3. Галашина В.Н. Модификация материалов на основе полиэфирных и целлюлозных волокон биологически активными моно- и биметаллическими наночастицами / Галашина В.Н., Ерохина Е.В., Дымникова Н.С. Морыганов А.П. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. об-ва им Д.И. Менделеева), 2015, Т. LIX, № 3, С. 86-95.
4. Yanase A. In situ observation of oxidation and reduction of small supported copper particles using optical absorption and X-ray diffraction / A. Yanase, H. Komiyama // Surface Science, 1991, V. 248, P. 11-19.

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В РАСТВОРАХ ДИГИДРОФОСФАТОВ Me^{1+} И ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ KH_2PO_4 В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ Li^{1+} И Cs^{1+}

Охрименко Т.М.[1], Ефремова Е.П.[1], Лященко А.К.[2]
[1]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова*
ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
kuznetsov@ns.crys.ras.ru

К настоящему времени известно, что значительного увеличения скорости роста кристаллов KH_2PO_4 (KDP) можно добиться как уменьшением адсорбции фоновых примесей 2-х и 3-валентных металлов на гранях растущего кристалла, так и с помощью добавок неэлектролитов с гидрофильной гидратацией, изменяющих структуру кристаллизационных растворов. Аналогичные исследования по влиянию примесей одновалентных щелочных металлов на структурно-кинетические свойства растворов и кинетику роста кристаллов дигидрофосфатов представляют большой практический интерес для выращивания кристаллов группы KDP.

Кристаллы KDP выращивались в кинетическом режиме роста в течение суток в кристаллизаторе объемом 1л. Температура насыщения растворов 323 K, относительное пересыщение 0,025. Измерялись скорости роста граней {101} и {100} - R ($C_{пр}$) в интервале концентрации примеси 1.10^{-5} - 1.10^{-2} моль Me^{1+}./моль KDP, где $Me^{1+}=Li^{1+}$, Cs^{1+}.

Анализ кинетических зависимостей R ($C_{пр}$) показал различное действие примеси катионов Li^{1+} и Cs^{1+} на рост разных граней кристаллов KDP. Скорость роста граней {100} в обоих случаях уменьшается. Скорость роста граней {101} меняется "разнознаково": несколько увеличивается для примеси катионов Cs^{1+} и уменьшается для примеси катиона Li^{1+}. Это связывается с отрицательной гидратацией иона цезия и положительной гидратацией иона лития (по Самойлову).

Методом атомной адсорбции определены коэффициенты сокристаллизации лития и цезия в кристаллах KDP при концентрации примеси 0,1 мол % при 303 и 323 K. Для примеси лития в обоих случаях $K_c<4.10^{-4}$. Для примеси цезия K_c при 303 K=$3.1.10^{-3}$, при 323 K=$3.9.10^{-3}$.

Проведено комплексное исследование связи кинетики роста кристаллов KH_2PO_4 с добавками LiH_2PO_4 и CsH_2PO_4 с гидратационными параметрами соответствующих водно-электролитных сред. Методом СВЧ-диэлькометрии изучены структурно-кинетические характеристики растворов дигидрофосфатов калия на частотах 7-25 ГГц в широком интервале концентраций в области аномальной дисперсии воды в интервале температур. На основании полученных результатов рассчитаны статические диэлектрические константы растворов, найдены времена и энтальпии процесса диэлектрической релаксации, отражающие изменения молекулярно-кинетической подвижности воды в гидратационных процессах.

Установлена корреляция между степенью гидратации катионов Li^{1+} и Cs^{1+} (по СВЧ-диэлектрическим данным) и их коэффициентами сокристаллизации, которые выше у менее гидратированного цезия. С учетом полученных данных проанализированы кинетические зависимости R ($C_{пр}$) для разных граней, оптическая однородность и морфология выращенных кристаллов.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ И ПАРАМЕТРЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЕ

Хатунцева Е.А., Федорова И.В., Крестьянинов М.А., Сафонова Л.П.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново
fiv@isc-ras.ru

Конкретным объектом исследования в данной работе является фосфористая кислота (H_3PO_3). В кристалле каждая молекула H_3PO_3 образует четыре несимметричные водородные связи с соседними молекулами (R_{OH}=1.55÷1.60 Å, ∠O-H…O=168÷177°). Фосфористая кислота представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы. Температура плавления 100%-ной кислоты составляет 73 °C [1, 2].

Структура чистой фосфористой кислоты исследована нами методом ab initio молекулярной динамики Кара-Паринелло (КПМД). Кубическая ячейка с использованием периодических граничных условий содержала 27 молекул H_3PO_3 Моделирование системы проведено в течение 15 пс при T=298 K (метастабильное состояние системы). Для описания взаимодействий применялись стандартные псевдопотенциалы Вандербильта с локальным обменно-корреляционным функционалом BLYP. Для разложения волновой функции электрона использовались плоские волны с энергией обрезания 25Ry. Фиктивная электронная масса была выбрана равной 500 a.u. Шаг интегрирования составил 4 a.u. ~ 0.1 фс. Первоначальное уравновешивание системы проводилось методом классической молекулярной динамики в течении 1 нс.

Структурные характеристики были изучены на основе функций радиального распределения. Проведено сравнение рассчитанных величин с литературными данными для кристаллического (метод нейтронной дифракции, T=15 K [1] и T=373 K [2]) и конденсированного состояний (метод КПМД, T=383 K [3]). Установлено, что в этом температурном интервале существенного изменения характера водородных связей и их разрыва не происходит. В чистой фосфористой кислоте практически все молекулы образуют H-связи с соседними молекулами кислоты. При температуре моделирования (298 K) ее структура близка к кристаллическому строению. Показано, что в 100%-ной фосфористой кислоте водородные связи немного короче, чем в фосфорной кислоте, изученной ранее [4].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (№ 15-43-03088).

1. G. Becker, H.D. Hausen, O. Mundt, W. Schwarz, C.T. Wagner, T. Vogt. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1990, **591**, 17-31.
2. Y. Iwadate, Y. Tani, K. Fukushima, M. Misawa, T. Fukunaga, K. Itoh, T. Nakazawa. *J. Neutron.Res.*, 2005, **13**, 139-144.
3. L. Vilicauskas. Proton Transport Mechanisms of Phosphoric Acid and Related Phosphorus Oxo acid Systems: A First Principles Molecular Dynamics Study. Ph.D. Thesis, Universitat Stuttgart, 2012 (*http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2012/7158/pdf/thesisv2.0.pdf*).
4. I.V. Fedorova, M.G. Kiselev, L.P. Safonova. *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 174506 (1-6).

СТРУКТУРА ФОСФОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ В ГАЗОВОЙ, КОНДЕНСИРОВАННОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗАХ

Федорова И.В., Сафонова Л.П.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново
fiv@isc-ras.ru

В продолжение проводимых ранее исследований структуры фосфорсодержащих кислот (фосфорная H_3PO_4 и фосфористая H_3PO_3) и их молекулярных комплексов нами выполнен квантово-химический расчет последнего члена этого ряда - фосфорноватистой кислоты (H_3PO_2). Строение изолированной молекулы H_3PO_2 и ее димерных комплексов (рис. 1) изучено методом B3LYP/6-31++G(d,p). Для исследования водородных связей применялся метод натуральных орбиталей Вейнхолда (метод NBO) и анализ топологических характеристик распределения электронной плотности (метод AIM). Хотя структура кристаллической кислоты представляет собой одномерные загзагообразные цепи с очень короткими H-связями (R_{OO}=2.52 Å) [1], изолированные молекулы H_3PO_2 в большей степени склонны образовывать циклические димеры благодаря -P-OH…O=P- связи. Сравнение параметров H-связи в $(H_3PO_2)_2$ с ранее полученными данными для циклических димеров других фосфорсодержащих кислот показало, что сила H-связи уменьшается в ряду: $H_3PO_4 > H_3PO_3 > H_3PO_2$.

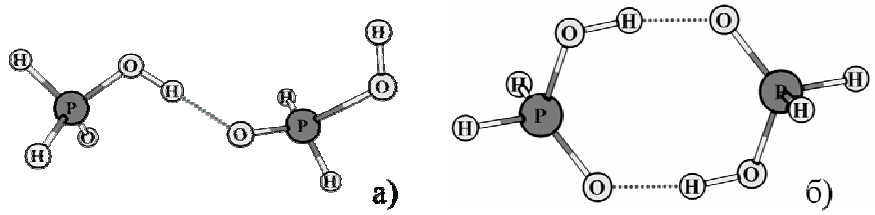


Рис. 1. Оптимизированные структуры димера $(H_3PO_2)_2$: (а) R_{OO}=2.653 Å, ∠O–H…O=162.84°, $E_{H\text{-связи}}$=-44.77 кДж/моль, $q_{перенос\ заряда}$=0.059; (б) R_{OO}=2.598 Å, ∠O–H…O=168.58°, $E_{H\text{-связи}}$=-58.97 кДж/моль, $q_{перенос\ заряда}$=0.084.

Перенос протона вдоль H-связи в обоих димерных комплексах кислоты исследован методом сканирования протонной координаты по поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Показано, что на кривых ППЭ наблюдается асимметрия и симметрия относительно энергетического барьера при переносе протона в димерах 1а и 1б, соответственно. Высота энергетического барьера при переносе протона в димере 1а значительно больше, чем для геометрии комплекса 1б. Сечение ППЭ переноса протона для циклического димера $(H_3PO_2)_2$ во многом аналогично виду, полученному методом ab initio молекулярной динамики для жидкой 100% H_3PO_2 [2].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (№ 14-03-00481).

1. J.M. Williams, S.W. Peterson. *Spectrosc. Inorg. Chem.*, 1971, **2**, 1-56.
2. L. Vilciauskas. Proton Transport Mechanisms of Phosphoric Acid and Related Phosphorus Oxo acid Systems: A First Principles Molecular Dynamics Study. Ph.D. Thesis, Universitat Stuttgart, 2012 (*http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2012/7158/pdf/thesisv2.0.pdf*).

ТЕТРАХЛОРОКОБАЛЬТАТЫ ЭТИЛАММОНИЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Гаврон А.С.
Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
gavron_anna@mail.ru

Комплексные соли d-элементов, содержащие в качестве внешнесферных противоионов катионы алкиламмония, являются перспективными объектами для современного материаловедения: при температурах, близких к комнатной, они претерпевают фазовые переходы второго рода. При этом указанные переходы могут приводить к появлению пьезо- и сегнетоэлектрических фаз. Если свойства комплексных солей, содержащих симметричные катионы тетраалкиламмония, изучены к настоящему времени достаточно широко, соли с асимметричными катионами исследованы на данный момент недостаточно. Вместе с тем наличие в одном ионе гидрофобного (алкильный радикал) и гидрофильного (NH) фрагмента, существование предпосылок для образования водородных связей катион – комплексный анион может привести к увеличению числа возможных перестроек структуры и появлению большего числа фазовых переходов. Таким образом, представлялась актуальной постановка исследований, цель которых – определить состав комплексных солей, кристаллизующихся в системах, содержащих асимметричные катионы алкиламмония, оптимизировать условия их синтеза и изучить зависимость числа и температур фазовых переходов от степени замещения атомов водорода в катионе алкиламмония. Данная работа является фрагментом таких исследований.

В задачи данной работы входило:

1. Определить, происходит ли кристаллизация конгруэнтно растворимых соединений $(NEt_xH_{4-x})_2CoCl_4$ в системах $CoCl_2$ – $NEt_xH_{4-x}Cl$ – Solv (Solv = H_2O, C_2H_5OH, DMF, DMA, DMSO, 1,4-Dioxane);
2. Установить температуры фазовых переходов для указанных соединений;
3. Выяснить, влияет ли используемый растворитель на фазовый состав образующегося соединения.

Синтез кристаллов происходил путем нагревания стехиометрической смеси солей, взятых в соотношении 1:2, в выбранном растворителе до полного ее растворения, после чего смесь медленно охлаждалась до комнатной температуры. Анализ полученных соединений проводился по стандартным аналитическим методикам. Термические свойства синтезированных комплексов были изучены методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термо-рентгенофазового анализа (термо-РФА), также были проведены рентгеноструктурный (РСА) и рентгенофазовый (РФА) анализы.

В результате проведенной работы доказано образование конгруэнтно растворимых солей состава $(NEt_xH_{4-x})_2CoCl_4$ в системах $CoCl_2$ – $NEt_xH_{4-x}Cl$ – H_2O. Установлено, что конкуренция катионов моноэтиламмония и кобальта в процессах ассоциации с хлорид-анионом приводит к отсутствию конгруэнтно растворимой соли $(NEtH_3)_2CoCl_4$ в системах, содержащих органический растворитель. Показано, что соединения $(NH_2Et_2)_2CoCl_4$ и $(NHEt_3)_2CoCl_4$ претерпевают ряд фазовых переходов при температурах в диапазоне -20° ─ +100 °C. Определены температуры фазовых переходов для этих соединений. Обнаружено, что кристаллизация $(NH_2Et_2)_2CoCl_4$ из наименее структурированного растворителя (1,4-диоксана), обладающего наименьшей диэлектрической проницаемостью, при 25 ^oC приводит к образованию метастабильной фазы, устойчивой (в случае соединения, полученного из воды) в диапазоне температур +35° ─ +65°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 14-03-01003 и 15-03-05139). Авторы благодарят Ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного Парка СПбГУ за помощь в проведении исследований.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОКСИДА АММОНИЯ И ГИДРОКСИДА НАТРИЯ ДЛЯ РЕАГЕНТНОГО УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

Маланова Н.В.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: malanova.nat@yandex.ru

Соли жесткости образуют малорастворимые соединения на стенках теплообменных аппаратов и теплоэнергетических установок, что приводит к уменьшению коэффициента теплопередачи и, следовательно, к снижению эффективности работы установок, перерасходу топлива. Проблемы, связанные с использованием жесткой воды, актуальны не только в России, но и во многих других странах. Для использования воды в технических целях необходимо применение водоподготовки с обязательной стадией умягчения воды.

Одним из существующих реагентных способов умягчения воды является аммиачный способ, разработанный в НИ ТПУ под руководством профессора Косинцева В.И. Данный метод позволяет снизить общую жесткость воды на 72 %. Однако, в выполненных исследованиях не проведено сравнение используемого гидроксида аммония с другими щелочными реагентами и их влиянием на структуру образующегося кристаллического карбоната кальция.

Целью работы является исследование процесса умягчения воды при использовании гидроксида аммония и гидроксида натрия.

При введении щелочных реагентов NaOH и NH_4OH в водные растворы, содержащие ионы кальция и гидрокарбонат-ионы, образующиеся при диссоциации ионы OH^-, вступают в реакцию с ионами HCO^-_3, смещая равновесие реакции в сторону образования карбонат-ионов :

$$OH^- + HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O$$

Образующийся по реакции карбонат кальция выделяется в твердую фазу:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow$$

Результаты исследования фазового состава осадков карбоната кальция, полученных из воды при подщелачивании показали, что присутствие гидроксида аммония приводит к образованию трех полиморфных модификаций: арагонита, ватерита и кальцита, с преимущественным содержанием арагонита, которое составляет 53,77 % мас. При введении в модельный раствор гидроксида натрия отмечено полное отсутствие арагонита, осадок представлен в основном фазой кальцита.

Для выявления причин формирования арагонитовой фазы в аммиачной среде, были проведены эксперименты по изучению скорости кристаллизации карбоната кальция в присутствии гидроксида аммония и гидроксида натрия. Различный фазовый состав, образующегося карбоната кальция при использовании разных щелочных реагентов, можно объяснить значениями констант диссоциаций используемых оснований. Присутствие гидроксида аммония замедляет процесс кристаллизации карбоната кальция по сравнению с гидроксидом натрия, что объясняется различием величин констант диссоциации ($К_д(NH_4OH)=1{,}76\cdot10^{-5}$, $К_д(NaOH)=5{,}8$).

Применение гидроксида аммония в реагентном способе умягчения воды позволяет решить две актуальные задачи: удаление солей временной жесткости и исключение инкрустации оборудования за счет кристаллизации карбоната кальция в форме арагонита.

Работа выполнена в рамках ГЗ «Наука» 7.1504.2015.

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ЗАКАЛКИ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

Лысенко А.Б., Косинская О.Л., Лысенко А.А.
Днепродзержинский государственный технический университет, Днепродзержинск, Украина, *krao@ua.fm*

Представлены результаты анализа особенностей кристаллизации тонких слоев однокомпонентных расплавов (Al, Cu, Ag), быстро охлаждающихся путем отвода тепла в медный закалочный блок. Исследования выполняли методом согласованного численного решения тепловой и кинетической задач с учетом влияния выделяющейся при кристаллизации скрытой теплоты превращения на термический режим и кинетику процесса [1]. При этом полагали, что кристаллизация осуществляется путем самопроизвольного образования сферических зародышей и их последующего изотропного роста по нормальному механизму. В расчетах частоты зародышеобразования учитывали эффект нестационарного распределения гетерофазных флуктуаций по размерам. Расчеты выполняли для слоев толщиной от $5\cdot10^{-1}$ до $5\cdot10^{2}$ мкм. Значения коэффициента теплоотдачи α на границе расплав-холодильник задавали в зависимости от толщины слоя l по методике работы [2]. Для каждого варианта исходных данных (l, α) получали расчетные временные зависимости температуры исследуемых слоев $T(t)$, доли закристаллизовавшегося объема $x(t)$, скоростей зарождения $I(t)$ и роста $u(t)$ кристаллов, а также определяли значения скорости охлаждения расплава υ_m в момент t_m достижения температуры плавления металла T_m и ряда характерных моментов времени: появления в расплаве первого кристаллического зародыша t_{bn}, начала массовой кристаллизации t_{bc} ($x(t_{bc})=10^{-6}$), установления теплового баланса t_{hb}, окончания процесса зарождения t_{en} и завершения кристаллизации t_e.

Как показывает комплексный анализ полученных расчетных данных, кристаллизация металлов последовательно проходит скрытую и активную фазы. Скрытая фаза включает подготовительную стадию, т.е. интервал времени t_m–t_{bn}, необходимый для начала зарождения кристаллов, и начальную стадию t_{bn}–t_{bc}, в конечной точке которой доля закристаллизовавшегося объема достигает величины ~10^{-6}, соизмеримой с чувствительностью метода просвечивающей электронной микроскопии. Активная фаза

соответствует развитию массовой кристаллизации, сопровождается экзотермическим эффектом и состоит из трех стадий, на первой из которых во временном интервале t_{bc}–t_{hb} устанавливается баланс между потоками выделяющейся скрытой теплоты превращения и теплоты, отводимой в подложку, а в последующие моменты времени $t>t_{hb}$ происходит разогрев кристаллизующегося слоя. В свою очередь, на восходящей ветви зависимости $T(t)$ расчетами выявляются две стадии, отличающиеся механизмами кристаллизации: на отрезке t_{hb}–t_{en} прирост величины x обусловлен совместным развитием процессов зарождения и роста, тогда как на заключительном этапе t_{en}–t_e кристаллизация осуществляется лишь за счет роста ранее образовавшихся центров.

1. А.Б. Лысенко, О.Л. Кравец, А.А. Лысенко. *Металлофиз. новейшие технол*, 2008, **30(3)**, 415-427.
2. А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец. *Физика и техника высоких давлений*, 2004, **14(1)**, 44-53

СИСТЕМНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Кидяров Б.И
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Российской академии наук, Новосибирск, Россия
kidyarov@isp.nsc.ru

Растворимость солей и устойчивость растворов электролитов являются наиболее существенными факторами, предопределяющими возможность выращивания из них крупных кристаллов высокого качества [1]. Методом многих проб нами проведены системные статистические исследования влияния перегрева растворов 1-1, 1-2, 2-1, 2-2, 1-3 электролитов на их предельные переохлаждения (ΔT_m), позволяющие частично предвидеть ΔT_m растворов других солей, сопоставить их произведения растворимости (ПР) и предельную устойчивость, ΔT_m. [2-5]. На Рис. представлены зависимости этих величин от радиуса аниона соли калия (от гидроксида КОН до периодата калия), которые являются достаточно симбатными, и наблюдается совпадение их двух четких максимумов для солей нитрита и ацетата калия. Первый максимум растворимости соответствует фториду калия, а максимум ΔT_m наблюдается для растворов хлорида калия. Большой интервал величины ΔT_m растворов солей калия, 6-100 ^oC, и немонотонная зависимость ПР и ΔT_m от размерного фактора катиона и аниона соли предопределяются термодинамическими свойствами солей и растворов, степенью гидратации ионов, структурой растворов, и механизмом кристаллизации [2-7]. Построение подобных зависимостей для всех групп изученных нами 150 растворов электролитов тем не менее выявило их специфику по величинам ПР и ΔT_m, а также позициям их максимумов и минимумов [2]. Таксономия растворов M-N электролитов на 9 групп по указанным величинам четко показывает совокупность их кристаллизационных свойств, позволяющих предсказывать методы оптимизации технологии выращивания совершенных кристаллов для оптоэлектроники [1-2].

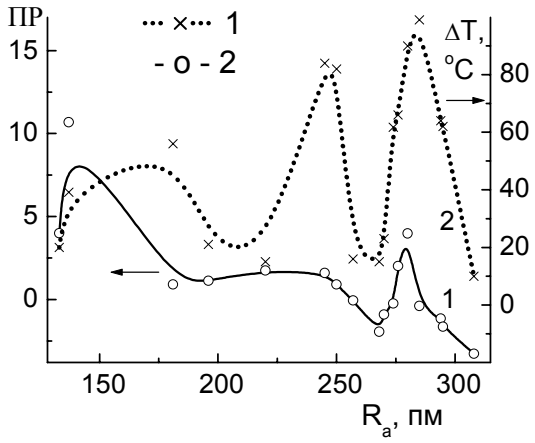


Рис. Произведения растворимости («ПР», 25 ^oC) от радиуса аниона (R_a) солей калия (кривая 1), и зависимость $\Delta T_m = f(R_a)$ для их растворов (кривая 2).

1. B.I. Kidyarov. *Physics of the Solid State*. 2009, **51**, № 7, 1435 –1439.
2. Б.И. Кидяров. Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники. Дисс. на соискание ученой степени д.ф.-м.н. Новосибирск: 2011.
3. Б.И. Кидяров. *Ж. физ. химии,* 1992. **66,** № 12, 3119-3123.
4. Б.И Кидяров. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* 2011, **8**, № 2,11-15.
5. Б.И Кидяров *Сибирский хим. журнал*. 1993, № 2, 5 -14.
6. К.П. Мищенко Г.М. Полторацкий. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия. 1976.
7. И.В.Мелихов, Э.Д. Козловская, А.М. Кутепов и др. Концентрированные и насыщенные растворы. Ред. А.М. Кутепов. М.: Наука. 2002. 5 -51.

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Кидяров Б.И
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Российской академии наук, Новосибирск, Россия
kidyarov@isp.nsc.ru

Образование зародыша кристалла начинается из начального кластера- ассоциата жидкой фазы, однако стадия формирования и преобразования кристаллической структуры нано- зародыша не вполне включена в теоретический анализ проблемы [1]. Более типично рассмотрение процесса как по- атомного роста из жидкой фазы секториально - кристаллического до-зародыша [2]. Однако функция распределения моментов появления зародышей часто разбивается на отдельные прямые отрезки, Рис. [3]. Позднее выявлены и другие типы функций распределения, указывающие на экстремальную временную зависимость скорости нуклеации. Эти данные были объяснены гипотезой одно-, двух-, трех- и много-барьерной формы работы образования кристаллических зародышей [3]. Физические причины этого явления заключаются в фазовых превращениях нано- зародышей, и жидкой фазы [1]. Объяснение возникновения много- барьерной формы работы образования кристаллических зародышей последовательностью по- атомного завершения очередного кристаллического слоя зародыша проблематично, поскольку такие процессы нуклеации должны были бы наблюдаться во всех случаях экспериментальных исследований [4]. Однако анализ функций распределения времен ожидания нуклеации по данным многих авторов подтверждает наличие всех трех вариантов работы образования зародышей с одно-, двух-, и трех-барьерной формой энергетического барьера [1,3]. Соответственно, наблюдается большой интервал величины предельного переохлаждения (ΔT_m) различных растворов солей, 6-100 ^oC, который был разбит нами на три основных под- интервала [5]. Для растворов с ΔT_m = 6-30 ^oC энергетический барьер нуклеации является одной простой параболой. Такая таксономия переохлаждаемости растворов используется далее в методах оптимизации технологии выращивания кристаллов [6].

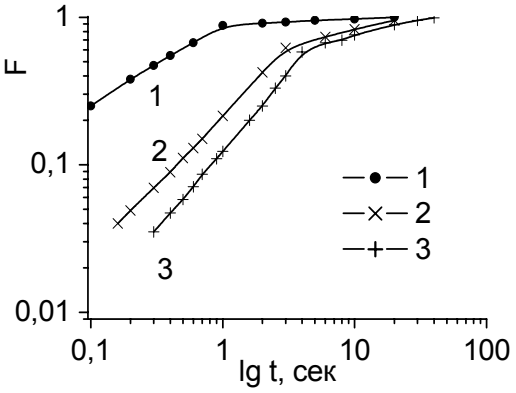


Рис. Функция распределения времени появления первого зародыша F(t) в расплавах олова (закон Вейбулла-Гнеденко), ΔT^- = 5.5 ^oC, 1) ΔT^+ = 70 ^oC, 2) ΔT^+ = 100 ^oC, 3) ΔT^+ = 300 ^oC [3].

1. Б.И. Кидяров. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2009. **11**, 314- 318.
2. В.Г. Рау, А.А. Пугаев, Е.Ф. Рау, А.В. Малеев. *ЖСХ.* 2009. **50**. Приложение, 12-17.
3. Б.И. Кидяров, Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Наука, 1979, 85.
4. L.Sh. Bazarov, T.N. Drebushchak, V.I. Gordeeva, at al. *Journal of Crystal Growth*. 1999. **206.** 75-80.
5. Б.И. Кидяров. *Сибирский хим. журнал*. 1993. № 2. 5 -14.
6. B.I. Kidyarov. *Physics of the Solid State.* 2009. **51**, № 7. 1435 –1439.

ПОЛУЧЕНИЕ α-КРИСТОБАЛИТА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКОЙ АМОРФНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ СИНТЕЗИРОВАННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Дышин А.А., Елисеева О.В., Киселев М.Г.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
aad@isc-ras.ru

Разновидности кварца являются важнейшими пьезоэлектрическими кристаллами в области частот от 1 кГц до 200 МГц, и применяются для генерации и детектирования ультразвука, для фильтров высокой избирательности, для измерения механического давления. Монокристаллы кварца применяются в оптическом приборостроении для изготовления фильтров, призм для спектрографов, монохроматоров, линз для УФ-оптики.

Распространенным способом получения синтетического SiO_2 является гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС) 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 определенного в ходе синтеза размера.
При обычном высушивании на воздухе или в вакууме в порах образцов возникают большие напряжения, связанные с большим поверхностным натяжением на границе раздела жидкость–газ. Действие этих сил в процессе сушки приводит к деформации полостей, и, как следствие, разрушению опалоподобных структур. Сушка в сверхкритических флюидах позволяет обойти эти проблемы.
Целью работы была оптимизация процесса сверхкритической сушки опалоподобных матриц.
Полученные гели после многократной промывки жидким диоксидом углерода высушивались методом сверхкритической сушки. В зависимости от параметров сушки возможно получение, как бездефектной опаловой матрицы, так и микропорошка α-кристобалита. Оптимизированные условия сушки приводятся в докладе.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 14-03-00116-а и 14-03-00166-а).

ИНИЦИИРУЕМЫЕ ГИДРОАКУСТИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРОЦЕССЫ АМОРФИЗАЦИИ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХИТИНА

Лосев Н.В., Макарова Л.И., Липатова И.М.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
aay@isc-ras.ru

В последние годы во многих развитых странах мира широко развиваются исследования по созданию сорбентов нового класса, состоящих из веществ биогенного происхождения. Среди биосорбентов особое место занимает хитин и хитинсодержащие материалы, используемые для селективного извлечения тяжелых металлов 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, а также выявлены механоинициируемые процессы, ответственные за повышение его сорбционной способности. Для осуществления механической обработки суспензий хитина был использован лабораторный РИА со скоростью вращения ротора 5000 об·мин$^{-1}$, градиентом скорости сдвига $1.74 \cdot 10^5$ с$^{-1}$. Продолжительность обработки варьировали в диапазоне 4-30 секунд. 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 срезывающих напряжений.
Методом сорбции азота было установлено, что механоактивация хитина приводит к увеличению удельной поверхности и пористости сорбента более чем в 1.5 раза. Рентгенографическим методом исследованы структурные изменения, происходящие в хитине в процессе его обработки в РИА. При этом было установлено, что при увеличении времени обработки от 4 до 20 с наблюдается снижение степени кристалличности хитина. Дальнейшее увеличение времени воздействия вновь приводит к увеличению этой характеристики, что связано с процессом рекристаллизации с участием мелких фрагментов полимера, образующихся за счет механокрекинга. Анализ ИК-спектров показал, что механоактивация не вызывает существенных химических превращений в хитине. Эффективность механоактивации хитина в РИА была оценена по изменению его сорбционной способности по отношению к ионам Cu^{2+}. Было установлено, что сорбционная способность хитина экстремально зависит от продолжительности обработки в РИА, достигая максимума при активации в течении 20 с. Этот результат согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Предварительная активация в течении оптимального времени приводит к увеличению сорбционной емкости хитина по отношению к ионам меди в 4 раза.

ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Соболев С.Л.
Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Черноголовка, Московская область, Россия

Фазовые превращения, такие как затвердевание переохлажденных бинарных и многокомпонентных сплавов, вторичное затвердевание металлов и полупроводников под воздействием сверхкоротких лазерных импульсов, затвердевание коллоидных систем, фазовые превращения в конденсированных системах и др. могут протекать с высокой скоростью распространения фронта фазового превращения. В

таких случаях диффузия примеси перед зоной фазового превращения происходит в локально-неравновесных условиях и не может быть описана в рамках классической неравновесной термодинамики с уравнением диффузии параболического типа. Для изучения таких высокоскоростных фазовых превращений была предложена локально-неравновесная диффузионная модель (ЛНДМ) [1-4], основанная на уравнении диффузии гиперболического типа. Это уравнение содержит вторую производную от концентрации по времени, которая учитывает инерционные (волновые) свойства локально-неравновесной диффузии. Отклонение от локального равновесия при высоких скоростях движения фронта фазового превращения V подавляет диффузию примеси перед зоной фазового превращения. Согласно ЛНДМ [1-4], такая аномальная диффузия может быть описана при помощи эффективного коэффициента диффузии, зависящего от V в следующем виде:

$$D^{eff}(V) = \begin{cases} D(1 - V^2 / V_D^2); & V < V_D \\ 0; & V > V_D \end{cases}$$

где D - коэффициент диффузии, V_D – характерная диффузионная скорость (скорость распространения диффузионных возмущений). Таким образом, ЛНДМ предсказывает резкий переход к бездиффузионному режиму фазового превращения $D^{eff}=0$ при конечной скорости фронта фазового превращения $V=V_D$. Более того, переход к бездиффузтонному фазовому превращению приводит к безразделительным режимам с коэффициентом разделения примеси K=1 при $V=V_D$ [1-4]

$$K^{eff} = \begin{cases} \dfrac{K_E(1 - V^2 / V_D^2) + K_E Vh / D}{1 - V^2 / V_D^2 + K_E Vh / D}; & V < V_D \\ 1; & V > V_D \end{cases}$$

Теоретическое моделирование перехода к бездиффузионным и безразделительным режимам фазовых превращений играет важную роль в науке о материалах, т.к. сопровождается резким изменением структуры и свойств получаемого материала - уменьшается размер зерна, меняется прочность метериала, кристаллическая структура переходит в аморфную – так называемый «захват беспорядка».

1. S.L. Sobolev. *Materials Science and Technology*, 2015, **31**,1607-1617.
2. S.L. Sobolev. *Int. J. Heat Mass Trans.,* 2014, **71**, 295 - 302.
3. S.L. Sobolev. *Mat. Lett*., 2012, **89**, 191-194.
4. S.L. Sobolev. *Acta Mater*., 2015, **93** 256-263.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО И ГИДРОМЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Нисина О.Е., Косвинцев О.К., Лановецкий С.В.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, kosvintsev@bf.pstu.ru

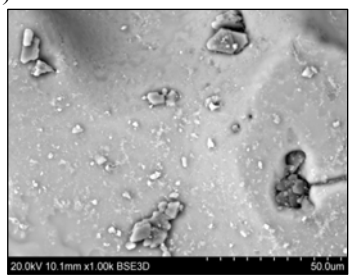
Одним из источником хлорида натрия для предприятий содовой промышленности может служить карьерная соль, являющаяся отходом производства хлорида калия, получаемого путем флотационного или галургического способа обогащения сильвинитовых руд. Несмотря на достаточно большое содержания хлорида натрия в карьерной соли (до 95%), данное сырье имеет существенный недостаток – наличие сульфата кальция, образующегося на поверхности NaCl в процессе сокристаллизации. Концентрация $CaSO_4$ в карьерной соли достигает 2-3%, что отрицательным образом сказывается на дальнейшей переработке водных растворов хлорида натрия в бикарбонат. Благодаря повышенному содержанию ионов кальция в исходном сырье в процессе насыщения углекислым газом натриевых растворов образуется карбонат кальция, интенсивно откладывающийся на стенках технологической аппаратуры и ухудшающий качество получаемой соды. Кроме того, при насыщении раствора хлорида натрия аммиаком значительно увеличивает подвижность ионов и вероятность выпадения карбоната кальция в осадок резко возрастает. Помимо инкрустации оборудования, избыточное содержание карбоната кальция в технологических потоках отрицательно отражается на производстве тяжелой соды, приводя к комкованию продукта.

Таким образом, предварительная очистка карьерной соли от сульфата кальция являются важной и актуальной проблемой в производстве кальцинированной соды.

Целью представленной работы явилось исследование влияния ультразвукового и гидромеханического воздействия на эффективность удаления частиц сульфата кальция в технологии обогащения кристаллических отходов Верхнекамского калийного месторождения.

С помощью рентгенофазного анализа установлено, что примесь сульфата кальция в карьерной соли находится форме ангидрита $CaSO_4$ (Anhydrite, S.G. Bmmb) и дигидрата $CaSO_4{\cdot}2H_2O$ (Gypsum, S.G. C2/c).

Микрофотографическим и рентгеноспектральным методами анализа доказано, что частицы сульфата кальция формируются на поверхности галитовых частиц в виде мелких кристаллов со средним размером 10-20 мкм (рис. 1).



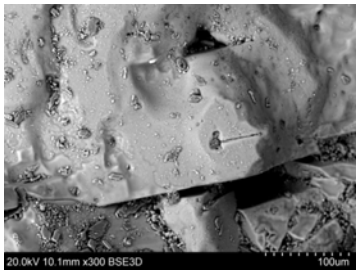


Рис. 1. Микрофотографии образцов кристаллов карьерной соли

Исследован механизм удаления примесей сульфата кальция с поверхности кристаллов хлорида натрия под действием ультразвукового излучения. Показано, что совместное воздействие гидромеханической и ультразвуковой обработки позволяет повысить степень очистки исходного сырья от нерастворимых частиц $CaSO_4$ до 80%.

СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ СОСТАВА $CdI_2{\cdot}(A)_X{\cdot}(B)_Y$, ГДЕ A, B: DMSO, 1,4-ДИОКСАН, DMA, DMF, ВОДА

Пушихина О.С., Михеев А.А, Макарова А.А., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю.
Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
n.bogachev@spbu.ru

Расчет формы диаграмм равновесия раствор – твердая фаза для многокомпонентных систем остается трудоемкой задачей, решение которой невозможно на настоящий момент применительно к системам с сильным комплексообразованием. Такими, к примеру, являются тройные системы CdI_2 – Solv (1) – Solv (2), где Solv (1,2) – бинарный растворитель, состоящий из смесей воды, 1,4-диоксана, диметилацетамида (DMA), диметилформамида (DMF) или диметилсульфоксида (DMSO). Вопрос о предсказании состава равновесных с насыщенным раствором твердых соединений также сложен. Как было упомянуто в работе [1], в системе CdI_2-Solv-H_2O при 25°C, в зависимости от состава бинарного растворителя, для которого Solv = DMSO, DMA или DMF, возможна кристаллизация трех различных кристаллических форм состава: $CdI_2{\cdot}(Solv)$, $CdI_2{\cdot}(Solv)_2$ и $[CdI_4][Cd(Solv)_6]$. Первая и вторая формы – координационный полимер и димер соответственно, третье соединение представляет собой ионную пару, состоящую из тетраэдра $(CdI_4)^{2-}$ и октаэдра $(Cd(Solv)_6)^{2+}$. Замена воды в тройной системе на второй органический растворитель гипотетически должна привести к увеличению ряда выделяемых из смеси кристаллосольватов, вследствие ожидаемой возможности свободной замены молекул растворителя в сольватной сфере катиона. Наличие конкурирующей сольватации в растворах приводит к образованию смешанных кристаллосольватов только определенного состава.

В работе рассмотрены особенности изменения растворимости иодида кадмия в тройных системах при варьировании состава смешанного органического растворителя, протяженность полей кристаллизации соединений одной структуры, а также причины образования в таких системах только определенных соединений. Для анализа полученных результатов применялись количественные параметры [2] теории жестких и мягких кислот и оснований, а также донорно-акцепторные характеристики растворителей по Гутману [3,4].

Работа выполнена при содействии ресурсных центров «Оптические методы исследования вещества», «Дифракционные методы анализа вещества», и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного парка СПбГУ.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-01003, 15-03-05139.

1. Богачев Н. А. и др., *Журнал общей химии*, 2016, **86 (5)**, в печати.
2. Marcus, Y. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, **91 (16)**, 4422-4428.
3. V.Gutmann, *Coord. Chem. Rev.*, 1976, **18**, 225
4. U. Mayer et al., *Monatshefte für Chemie*, 1975, **106**, 1235

ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ $CuCl_2$ – $Solv_1$ – $Solv_2$, ГДЕ $Solv_1$, $Solv_2$: DMSO, DMA, 1,4-ДИОКСАН

Богачев Н.А., Любичев Д.А., Скрипкин М.Ю.
Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
n.bogachev@spbu.ru

Вследствие отсутствия общей надежной теоретической модели, позволяющей качественно и количественно предсказывать процессы в трехкомпонентных растворах электролитов, изучение таких систем остается весьма актуальным.
В данной работе приводятся результаты исследования равновесия раствор – твердая фаза для трех систем, содержащих хлорид меди (II) в качестве солевого компонента и бинарный органический растворитель, состоящий из смесей диметилсульфоксида (DMSO), диметилацетамида (DMA) и 1,4-диоксана. Показано, что растворимость хлорида меди в данных смесях отклоняется от аддитивной изотермы растворимости в область отрицательных значений и наблюдается высаливание соли на всем диапазоне составов смешанного растворителя. Экспериментально найдены области составов растворителя, которым соответствуют ветви кристаллизации соединений разного строения. Анализ результатов показал наличие корреляции между изменением значений диэлектрической проницаемости смешанного растворителя и формой экспериментальной изотермы. 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 данных о структуре бинарного растворителя.
Работа выполнена при содействии ресурсных центров «Оптические методы исследования вещества», «Дифракционные методы анализа вещества», и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного парка СПбГУ.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-01003, 15-03-05139.

1. Marcus, Y. *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, *Monatshefte für Chemie*, 1975, **106**, 12354.

ОБРАТНЫЙ ЭФФЕКТ ГИББСА–ТОМСОНА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕСЫЩЕНИЙ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

Гершанов В.Ю.[1], Скорынина А.А.
[1]*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*
vugershanov@sfedu.ru

Для исследования механизма межфазных процессов очень важно измерить зависимость скорости перемещения межфазной границы от действующего перемещения. Экспериментально измерить скорость перемещения межфазной границы относительно легко, в то время как определение действующего при этом пересыщения является задачей нетривиальной. Попытки решения этой задачи предпринимались многократно, но разумных результатов получено не было. Наиболее перспективным оказалось исследование зависимости скорости миграции включений жидкой фазы раствора через кристалл в поле градиента температуры от их характеристических размеров. Однако, как было показано в [1], уменьшение скорости миграции при малых характеристических размерах включения (отрицательного кристалла) связано не с непосредственным влиянием пересыщений на межфазных границах, а с неконтролируемой нестационарностью тепловых условий процесса миграции. Область спада скорости миграции определяется в основном инерционностью нагревательной системы.
В то же время для раздельного определения пересыщений на движущихся межфазных границах можно воспользоваться обратным эффектом Гиббса - Томсона [2] - изменением формы межфазных границ под влиянием пересыщений на этих границах. При равенстве нулю пересыщений на всех участках межфазной границы отрицательного кристалла межфазной границы должна соответствовать минимуму свободной межфазной энергии, т.е. должна быть равновесной. При наличии массопереноса и, соответственно, перемещения отдельных участков межфазных границ, форма отрицательного кристалла будет изменяться до тех пор, пока на этих участках равновесная концентрация, связанная с прямым эффектом Гиббса-Томсона, не сравняется с истинной. Для отрицательного кристалла процесс роста на участке межфазной границы приводит к увеличению его площади, в отличие от случая обычного кристалла, у которого быстрорастущие грани выклиниваются. Если на сингулярной грани возникло пересыщение, недостаточное для протекания процесса кристаллизации, то он будет оставаться

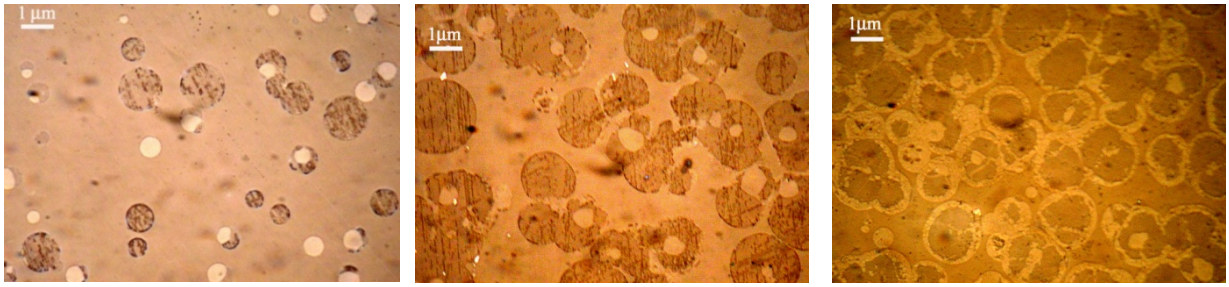
неподвижным. Ближайшие несингулярные участки будут расти под действием разности концентраций, а так же будут увеличивать свою площадь. Т.е. в установившемся состоянии каждый участок межфазной границы будет иметь форму, при которой изменение равновесной (ликвидусной) концентрации компенсирует действующее пересыщение. Из сравнения равновесной формы и установившейся можно определить пересыщение на всех участках межфазной границы.
В случае атомно-гладкой (сингулярной) межфазной границы пересыщение соответствует критическому для образования двумерных зародышей растворения или кристаллизации. Для системы Si-Al по форме сечения цилиндрического включения, мигрирующего в стационарных тепловых условиях в направлении {111}, были определены критические пересыщений образования двумерных зародышей растворения ($2\cdot10^{-5}$at. fr.) и кристаллизации (10^{-5}at. fr.).

1. V.Yu Gershanov, S.I Garmashov. *Journal of Crystal Growth, 2009,* ***311****, 2722–2730.*
2. В.Ю. Гершанов, С.И. Гармашов. *Журнал технической физики, 2015,* ***85***, 61-65.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ ДВУХ ФАЗ В НАТРИЕВОКАЛЬЦИЕВОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ МЕТАСИЛИКАТНОГО РАЗРЕЗА

Юрицын Н.С.
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
yuritsyn@mail.ru

Натриевокальциевосиликатные стекла метасиликатного разреза $CaO\cdot SiO_2$ – $Na_2O\cdot SiO_2$ служат основой для получения стеклокристаллических материалов, используемых в медицине. Они являются удобными модельными объектами для изучения зарождения и роста кристаллов. В стекле нестехиометрического состава $28.4Na_2O\cdot21.2CaO\cdot50.4SiO_2$ (мол. %) (температура стеклования 510 °C), принадлежащему метасиликатному разрезу, было проведено исследование скорости зарождения кристаллов двух фаз: $Na_2O\cdot CaO\cdot2SiO_2$ (I) и $2Na_2O\cdot CaO\cdot3SiO_2$ (II) [1]. В настоящей работе представлены результаты изучения роста кристаллов указанных фаз в данном стекле.
В начальный период кристаллизации стекла при 639 °C наблюдается приблизительно линейный со временем рост кристаллов в виде сферолитов (рис.1*а*). На фотографиях шлифов стекол, полученных с помощью оптического микроскопа Neophot 32 в отраженном свете, кристаллы имеют сферическую форму, кристаллы фазы I - темные, а кристаллы фазы II – белые. Скорость роста кристаллов фазы I (u_I) превышает скорость роста кристаллов II (u_{II}). При температуре 620 °C u_I = 0.68 мкм/мин, u_{II} = 0.32 мкм/мин. По мере роста кристаллов при постоянной температуре в окрестности кристаллов I образуется дефицит кальция, а вокруг кристаллов II дефицит натрия. В результате со временем скорость роста кристаллов уменьшается, и на границе кристалла создаются условия для зарождения и роста другой фазы.
На рис.1 показан рост кристаллов в стекле при температуре 639 °C после термообработок в течение 5 - 15 мин. После термообработки 10 мин можно наблюдать образование вокруг светлых кристаллов фазы II темных кристаллов фазы I (рис.1*б*). По мере роста кристаллов фазы I вокруг них возникает дефицит кальция, уменьшается скорость их роста, появляются условия для зарождения на их границе кристаллов фазы II. На рис.1*в* после термообработки 15 мин наблюдается появление вокруг темных кристаллов фазы I светлого слоя кристаллов фазы II. В результате на рис.1*в* можно отчетливо наблюдать чередование роста кристаллов двух фаз. Вокруг светлых кристаллов фазы II можно наблюдать темный слой кристаллов фазы I, а вокруг него, в свою очередь, светлый слой кристаллов фазы I.



а ***б*** ***в***

Рис.1. Рост кристаллов двух фаз (темные - $Na_2O\cdot CaO\cdot2SiO_2$ (I), светлые - $2Na_2O\cdot CaO\cdot3SiO_2$ (II)) в стекле состава $28.4Na_2O\cdot21.2CaO\cdot50.4SiO_2$ (мол. %) после термообработок при 639 °C в течение 5 (*а*), 10 (*б*) и 15 (*в*) мин.

1. Н.С.Юрицын. *Физ. и химия стекла*, 2015, **41**, 153-159.

ШАГ НА ПУТИ К ПОНИМАНИЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ. ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ СЕРОТОНИНА

Рычков Д.А.[1,2], Ломзов А.А.[3], Ковальский В.Ю.[4], Болдырева Е.В.[2]
[1]*Новосибирский государственный университет*
[2] *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН*
[3] *Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН*
[4] *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*
rychkov.dennis@gmail.com

Серотонин (5-гидрокситриптамин, 5-HT) является малой ахиральной молекулой, принадлежащей к семейству биогенных аминов, классу триптофанов. Большое количество научных исследований посвящено биологическому действию серотонина - одного из основных и важнейших нейромедиаторов в организме человека [1].
Несмотря на всю биологическую важность серотонина, в данной работе основное внимание уделено внутреннему устройству серотонинсодержащих солей, конкретнее - взаимосвязи внутримолеклярных (конформационных) и межмолекулярных взаимодействий. Благодаря этиламиновому "хвосту" молекула серотонина обладает конформационной подвижностью, с возможностью изменения двух двугранных углов при образовании кристаллических структур. Тем не менее, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при всем потенциально широком изменении этих углов, в кристаллических структурах серотонин принимает только две принципиально различные конформации - плоскую и изогнутую [2].
Целью данной работы было исследование влияния кристаллизационной среды на конформационные изменения протонированной молекулы серотонина в итоговых кристаллических структурах. Исследования проводились как экспериментальными методами (дифракционные исследования кристаллов), так и расчетными методами (ТФП).
В результате работы была построена поверхность потенциальной энергии (ППЭ) серотонина как функция энергии от значений двух двугранных углов. Проведено сравнение ППЭ для жидкой и газовой фазы, определены локальные минимумы и переходные состояния для протонированной молекулы серотонина. На ППЭ нанесены экспериментальные конформации серотонина для сопоставления геометрии молекулы в кристаллической фазе и в растворе, откуда проводилась кристаллизация. Рассчитаны энергии конформационных изменений и межмолекулярных взаимодействий в кристаллах.
В работе сформулированы гипотезы о влиянии растворителя на окончательно реализующуюся конформацию молекулы, а также на всю кристаллическую структуру [3].
Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (http://rscf.ru/en/) (РНФ № 14-13-00834).

1. L. F. Mohammad-Zadeh, L. Moses, and S. M. Gwaltney-Brant. *J. Vet. Pharmacol. Ther,* 2008, **31**, 187-199.
2. D. A. Rychkov, E. V Boldyreva, and N. A. Tumanov. *Acta Crystallogr. C*, 2013 **69**, 1055-1061.
3. D. A. Rychkov, S. Hunter, V. Y. Kovalskii, A. A. Lomzov, C. R. Pulham, and E. V. Boldyreva. *Comput. Theor. Chem.,* 2016 - в печати.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕТЕРМИНИРОВАННОЙ ДИНАМИКИ ПЛАВЛЕНИЯ В ДВУМЕРНОЙ СТРУКТУРИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ

Соловей А.Б.
Физтех-лицей им П.Л. Капицы, Долгопрудный, Россия

Для моделирования поведения молекулярной структуры, содержащей большое число (десятки и сотни тысяч частиц) традиционно применяются различные методы молекулярной динамики. Межчастичное взаимодействие обычно представлено парным потенциалом. Для получения термодинамических или структурных характеристик системы используется знание о молекулярно-динамической траектории. Аналогично можно получить *inherent structure* частиц или сделать выводы о структуре системы с помощью моделирования методом Монте-Карло. Моделирование с помощью потенциала всегда содержит ряд неточностей, поскольку точное взаимодействие между молекулами сложно. Об этом свидетельствует количество существующих на настоящее время потенциальных моделей. Разумеется, появляется все более точные потенциалы, которые все лучше воспроизводят термодинамические свойства системы, например недавно полученный потенциал iAMOEBA для жидкой воды [1].
Была построена модель конденсированного состояния вещества на базе широко известной двумерной модели воды *Mercedes-Benz model* [2]. В рамках этой модели кристаллическое состояние вещества может быть задано единственным способом при том, что все связи одной молекулы задействованы. В

этом случае кристаллическая структура представляет собой гексагональную сетку.
Предложена модель детерминированного перехода этой гексагональной сетки в нерегулярную квазикристаллическую структуру, в которой также задействованы все связи одной молекулы, но становится необходимым появление во-первых бифуркатных межчастичных связей, а во-вторых становится возможной динамика перестройки этой «жидкой» структуры, реализуемая за счет волн структурных перестроек.
Динамика структуры, реализуемая посредством волн структурных перестроек носит ярко выраженный детерминированный характер. Ее детерминированность аналогична детерминированности машины Тьюринга на бесконечной ленте. Акт появления и разрыва связи между частицами дискретен, поэтому он может быть выражен как такт алгоритма. Таким образом, молекулярная динамика - это динамика сетки связей, изменение ее топологии. В отличие от молекулярной динамики, где центральным понятием является траектория, то есть изменение координат частиц со временем, в детерминированной динамике центральным понятием становится топологическая траектория системы, то есть зависимость связности от времени.
Динамика процесса плавления такой двумерной структуры носит детерминированный и кооперативный характер. Интересно отметить, что в процессе такой структурной перестройки — кооперативного перехода структуры от кристаллического состояния к квазикристаллическому — можно наблюдать соответствующие этому переходу изменения энергии связи молекулы («энтальпию плавления») а также изменение плотности структуры.

1. Wang L-P., Head-Gordon T., Ponder J., Ren P., Chodera J., Eastman P., Martinez T.J. and Pande V.S. Systematic Improvement of a Classical Molecular Model of Water, J. Phys. Chem. B 2013, 117, 9956–9972. (2013)
2. -B. Naim, “Statistical mechanics of ‘waterlike’ particles in two dimensions. i. physical model and application of the Percus–Yevick equation”, J. Chem. Phys. vol. 54, p. 3682, 1971.

μ-ДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(IV) И РЕНИЯ(V) С H_2TPP В РЕАКЦИЯХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСИДАМИ

Симонова О.Р., Зайцева С.В., Бичан Н.Г., Тюляева Е.Ю.
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия.
teu@isc-ras.ru

μ-Карбидо-комплексы железа с макроциклическими лигандами отличаются высокой термической, химической стабильностью и устойчивостью к мономеризации при аксиальной координации молекул растворителей различной природы [1–3]. Возможность выделения этих соединений в твердом виде позволяет использовать их в качестве материала в солнечных элементах и высокочувствительных сенсорах NO_2 [4, 5]. Способность к окислению по катиону металла и макроциклу с сохранением координационного центра делает мономерные и димерные биядерные соединения рения перспективными для каталитической химии [6].

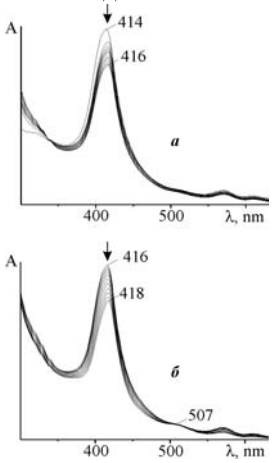


Рис. ЭСП $[FeTPP]_2C$ в смеси бензол–ТБГП (2×10^{-2} моль/л), 343 К

Изменения ЭСП в ходе реакции μ-карбидо-(5,10,15,20-тетрафенил21H,23H-порфинато)железа(IV) $[FeTPP]_2C$ под действием *трет*-бутилгидропероксида ТБГП ($C=2\times10^{-5}$–2×10^{-2} моль/л) (рисунок) свидетельствуют об образовании формы комплекса, окисленного по одному из макроциклических лигандов TPPFe=C=FeTPP$^{+\bullet}$ ($k_{эф}\sim10^{-4}$ с$^{-1}$). Образованию π-катион-радикала (рисунок, б) предшествует стадия координации субстрата на центральном катионе металла (рисунок, а). Реакция окисления замедляется в присутствии органического основания имидазола ($k_{эф}\sim10^{-6}$ с$^{-1}$).
Ранее было показано прохождение реакции мономеризации μ-оксо-бис[(оксо)(5,10,15,20-тетрафенил21H,23H-порфинато)]рения(V) вследствие разрыва μ-оксо-мостика в ходе его реакции с ТБГП, протекающей через стадию координации молекулы перекиси на металле [7]. При этом окисления по макроциклу не происходит.
В присутствии перекиси дикумола ЭСП $[O=ReTPP]_2O$ остается неизменным, что доказывает устойчивость его μ-оксо-мостика и координационного центра к диссоциации и окислению в данной реакции.

В докладе представлены результаты количественного изучения реакций димерных тетрафенилпорфиновых комплексов Fe^{IV} и Re^{V} в среде органических перекисей.
Выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-03-04327-а

1. *Mansuy D, Lecomte J.-P., Chottard J.-C., and Bartoli J.-F.* // Inorg. Chem. 1981. **20**. 3119.
2. *Стужин П. А.* // Макрогетероциклы. 2009. **2**. 114.
3. *Rossi C., Goedken V. L., Ercolani C.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988. **550.** 46.
4. *Zanotti G., Angelini N., Notarantonio S., et al.* // International J. Photoenergy. 2015. doi:10.1155/2010/136807.
5. *Capobianchi A., Paoletti A. M., Rossia G., Zanotti G., Pennesi G.* // Sensors and Actuators B. 2009. **142.** 159.
6. *Toganoh M., Fujino K., Ikeda S., Furuta H.* // Tetrahedron Letters. 2008. **49.** 1488.
7. *Симонова О. Р., ЗайцеваС. В., Бичан Н. Г., Тюляева Е. Ю.* // Тез докл. XII Всерос. конфер. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново. 2015. 201.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И СВОЙСТВ СОЛЬВАТОВ ФУРОСЕМИДА

Белобородова А.А.[1,2], Миньков В.С.[1,2], Болдырева Е.В.[1]
[1]*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
bel_alina_@mail.ru

Исследование полиморфизма молекулярных кристаллов трудно переоценить, особенно, когда дело касается соединений, которые используются в качестве материалов или лекарств. Различные полиморфные модификации лекарственных препаратов могут иметь различные физико-химические свойства, связанные с их производством, терапевтическим использованием или хранением (плотность, таблетирование, свободная поверхностная энергия, профиль растворимости, биодоступность, токсичность и т.д.). Поскольку энергия различных полиморфных форм зачастую очень близка, производство желаемой кристаллической формы становится довольно сложной задачей и может быть осложнено явлением сопутствующего полиморфизма (когда в одной пробирке кристаллизуются несколько полиморфных модификаций), или плохой воспроизводимостью (когда при идентичных условиях эксперимента по кристаллизации образуются различные полиморфные формы).
Целью данного исследования было кристаллизовать различные сольваты фуросемида, для того чтобы проверить, могут ли эти сольваты использоваться в качестве предшественников для получения различных полиморфных модификаций фуросемида при их последующем разложении при нагревании; установить какую-либо корреляцию между кристаллическими структурами сольватов и их продуктами разложения (полиморфными модификациями фуросемида). В работе были получены сольваты с тетрагидрофураном, 1,4-диоксаном, диметилформамидом и диметилсульфоксидом. Сольваты были кристаллизованы методом медленного испарения и высаливанием, что привело к получению различных полиморфных модификаций сольватов фуросемида с одинаковым стехиометрическим соотношением. Продукты десольватации сольватов были изучены методом рентгеновской дифракции, и показано, что продукт разложения зависит не только от предшественника, но и от размера его частиц.
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 1828).

СКРИНИНГ КОНФОРМАЦИОННОГО ПОЛИМОРФИЗМА ИБУПРОФЕНА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Опарин Р.Д., Ивлев Д.В., Киселев М.Г.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
r.d.oparin@yandex.ru

Полиморфизм лекарственных соединений имеет большое значение для фармацевтики, поскольку именно от него зависит ряд таких важных параметров конечного фармацевтического продукта, как биодоступность, биологическая активность, растворимость и др. Для класса соединений, характеризующихся *конформационно-определяемым полиморфизмом*, полиморфные модификации кристаллической структуры вещества зависят и от упаковки молекул, образующих кристалл, и от их

конформационного состояния. Получение кристаллических форм лекарственных соединений высокой степени очистки, а также заданной полиморфной модификации стало возможным с развитием сверхкритических флюидных (СКФ) технологий (методы быстрого расширения СКФ растворов (RESS) или методы, основанные на использовании СК анти-растворителей (SAS)). При этом образование того или иного полиморфа при кристаллизации из насыщенного раствора (например, в результате RESS) напрямую зависит от конформационного состояния молекул в фазе растворителя, которое, в свою очередь зависит от ряда параметров (давления, температуры, концентрации). Таким образом, исследование конформационных равновесий молекул лекарственных соединений в конденсированных средах (в частности, в СКФ растворителях) в широком диапазоне параметров состояния имеет большое значение. При этом получаемая информация позволяет прогнозировать влияние внешних условий на выход различных полиморфов.

В представленной работе на основании данных ИК спектроскопии, квантово-химических расчетов и МД моделирования проведено комплексное исследование ибупрофена в среде скCO_2 в условиях изохорного нагрева в интервале температур 35-90°С. Для ибупрофена, в настоящее время, известно два полиморфа, при этом на основании полученных в настоящей работе результатов было показано, что в фазе скCO_2 его молекулы могут существовать в виде двух конформеров (*Conf.1*, *Conf.2*).

Анализ полученных результатов позволил установить корреляции популяций конформеров ибупрофена в среде скCO_2 с долей полиморфных модификаций в микрокристаллической фазе, полученной в результате RESS. Было показано, что при реализации метода RESS происходит предпочтительная ассоциация конформеров *Conf.1*, что в дальнейшем приводит к большей вероятности кристаллизации первого полиморфа. При этом рост температуры будет приводить к увеличению вероятности ассоциации *Conf.1*, популяция которых достигает максимума при Т=60°С, тогда как популяция конформеров *Conf.2* становится минимальной при данной температуре. Следовательно, при Т=60°С выход первого полиморфа должен быть максимальным. Эта гипотеза была подтверждена на основе анализа микронизированной формы кристаллического ибупрофена, полученного в результате RESS из среды сверхкритического диоксида углерода, находящегося при температуре 60°С. Для этой цели были использованы методы дифракции рентгеновских лучей и дифференциально-сканирующей калориметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (16-53-150007 НЦНИ_а, 14-03-00116 А)

СООТНОШЕНИЕ КОЛИЧЕСТВ ТЕПЛОТЫ, РАСХОДУЕМЫХ НА НАГРЕВ МАТЕРИАЛА И ИСПАРЕНИЕ ВЛАГИ В ПЕРВОМ ПЕРИОДЕ СУШКИ

Зуева Г.А., Кокурина Г.Н., Зуев Н.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,
zueva_galina15@mail.ru

При построении математической модели сушки волокна мы считали, что в первом периоде сушки все подведенное тепло идет на испарение влаги с поверхности материала [1]. В данной работе проверили правомерность этого ограничения. Определили экспериментально соотношение количеств теплоты, расходуемых на нагрев материала и испарение влаги в первом периоде сушки.

Количество теплоты на нагрев материала и испарение влаги в первом периоде сушки находили с использованием уравнений

$$M_1 = G_{\text{с.м}}\,(u_{\text{н}} - u_{\text{кр}}), \quad (1)$$

$$Q_{\text{исп}} = M_1\, r, \quad (2)$$

$$Q_{\text{наг}} = G\, c\, (T_{\text{м.к.1}} - T_{\text{м.н.1}}), \quad (3)$$

Средняя масса влажного материала в первом периоде сушки

$$G = G_{\text{с.м.}}\left(1 + \frac{u_{\text{н}} + u_{\text{кр}}}{2}\right). \quad (4)$$

Здесь $G_{\text{с.м}}$ – масса сухого материала; кг, $u_{\text{н}}$, $u_{\text{кр}}$ – начальное и критическое влагосодержание волокна, кг/(кг сух. м-ла); $T_{\text{м.н.1}}$, $T_{\text{м.к.1}}$ – начальная и конечная температура материала в первом периоде сушки; c – теплоемкость материала, Дж/(кг·К); r – теплота испарения, (кДж/кг).

Результаты расчётов, выполненных по уравнениям (1) – (4) с использованием характеристик исследованных волокон (вискоза, хлопковое волокно и нить, льняное волокно и нить, полиамид, нитрон), режимов их сушки и кривых сушки, приведенных в [2], представлены в виде таблицы. В таблице указаны соотношения количеств теплоты, расходуемых на испарение влаги и нагрев волокна в первом периоде сушки для ряда волокон, например, это соотношение $\frac{Q_{наг}}{Q_{исп}} \cdot 100$ % при температурах среды 40,

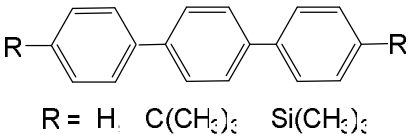
50, 60°C для вискозы равно соответственно 0,155; 0,21; 0,48 для хлопкового волокна равно соответственно 0,44; 19; 0,19.
Установлено, что для исследованных типов волокон количество теплоты, расходуемой на нагрев материала в первом периоде сушки, пренебрежимо мало по сравнению с количеством теплоты, расходуемой на испарения влаги, что позволяет допустить ограничение, принятое нами при моделировании процесса, о том, что в первом периоде сушки вся подведенная теплота расходуется на испарение влаги.

1. В.А. Падохин, Г.А. Зуева, Г.Н. Кокурина, Н.Е. Кочкина, С.В. Федосов. *Теоретические основы химической технологии*, 2015, 49(1), 54-56.
2. Г.А. Зуева., Г.Н. Кокурина, В.М. Дмитриев, Н.А. Зуев, В.А. Карасев. *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2011, 54(12), 106-109.

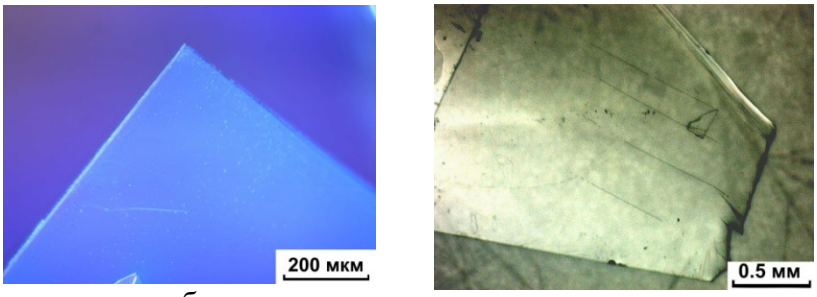
РОСТ ИЗ РАСТВОРОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ П-ТЕРФЕНИЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С КОНЦЕВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Лясникова М.С.[1], Сокольников Р.И.[1], Постников В.А.[1], Сорокина Н.И.[1], Алексеева О.А.[1], Гребенев В.В.[1], Шаухин М.К.[2], Борщев О.В.[2]
[1]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*
mlyasnikova@yandex.ru

В работе представлены результаты исследований роста из растворов кристаллов п-терфенила (3P) и его новых производных с концевыми заместителями -C(CH$_3$)$_3$ (isobut-3P-isobut) и -Si(CH$_3$)$_3$ (TMS-3P-TMS):



Методами ДСК/ТГА исследовано термическое поведение олигомеров при перегреве до жидкой фазы и для новых производных 3P впервые установлены параметры плавления, а также обнаружены полиморфные переходы: соответственно для isobut-3P-isobut T_L=255.6°C, ΔH_L=130 Дж/г, T_{tr}=229.2°C, ΔH_L=13.4 Дж/г; для TMS-3P-TMS T_L=213.4°C, ΔH_L=108 Дж/г, T_{tr}=88°C, ΔH_L=12.2 Дж/г. Методом роста на межфазной границе жидкость – воздух в условиях диффузии осадителя через паровую фазу выращены крупные монокристаллические пластины 3P длиной более 10 мм и толщиной 100-300 мкм (рис.1а) и впервые получены монокристаллические плёнки isobut-3P-isobut (рис.1б) и TMS-3P-TMS (рис.1.с), достигающие 10 мм в длину и толщиной до 50 мкм. Морфология, качество поверхности и толщина



а б с

Рис.1. Оптические микроизображения монокристаллов: (а) - 3P (под УФ), (б) - isobut-3P-isobut, (с) - TMS-3P-TMS.

кристаллических плёнок изучены с помощью оптической, лазерной конфокальной и атомно-силовой микроскопией. Исследованы спектры поглощения и фотолюминесценции растворов и кристаллических плёнок. Методом монокристального рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре для isobut-3P-isobut и TMS-3P-TMS впервые расшифрована, а для 3P уточнена кристаллическая структура. Согласно наблюдениям, рост плёнок на межфазной границе жидкость – воздух осуществляется послойно по механизму 2D-зародышеобразования либо дислокационным способом.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВОВ AL-CU (ДО 10 АТ.% CU), ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ РАЗЛИЧНЫХ СКОРОСТЕЙ ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВОВ

Меньшикова С.Г.[1], Яблонских Т.И.[2], Астафьев В.В.[2], Бродова И.Г.[2], Ладьянов В.И.[1]
[1]*Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия*
[2]*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
svetlmensh@mail.ru

Ранее, в результате эксперимента и моделирования жидких сплавов Al-Cu (до 10 ат.% Cu) вблизи ликвидуса при T=973 K на концентрационной зависимости вязкости было обнаружено «плечо» в области 5-7 ат.% Cu, сглаживающееся при повышении температуры расплава [1]. Возник интерес в исследовании сплавов Al-Cu данной области концентраций, полученных из расплава от T=973 K со скоростями охлаждения 2 и 100 град/с.

Сплавы с содержанием меди 2, 5, 7 и 10 ат.% независимо от скорости охлаждения образованы дендритами α-фазы и эвтектикой (α-Al+Al_2Cu). Сплав $Al_{98}Cu_2$ по диаграмме фазовых равновесий попадает в область α_{Al}-твёрдого раствора, присутствие алюминидов Al_2Cu эвтектического происхождения обусловлено дендритной ликвацией. В таблице приведены результаты измерений микротвёрдости и параметров дендритов α-фазы, объёмной доли эвтектики в зависимости от состава образцов.

Химический состав, ат.%	Микротвердость α-фазы, МПа	Объемная доля эвтектики, %	Толщина вторичных стволов дендритов α-фазы, мкм
скорость охлаждения ~2 град/с			
$Al_{98}Cu_2$	600	7	30-40
$Al_{95}Cu_5$	680	20	30-40
$Al_{93}Cu_7$	680	30	15-25
$Al_{90}Cu_{10}$	850	50	10-25
скорость охлаждения ~100 град/с			
$Al_{98}Cu_2$	700	15	5-6
$Al_{95}Cu_5$	800	30	5-6
$Al_{93}Cu_7$	1000	35	5-6
$Al_{90}Cu_{10}$	1070	20-25	5-6

Таким образом, увеличение концентрации меди в сплаве и скорости охлаждения приводит к повышению микротвёрдости основы Al-Cu сплавов, изменению дендритных параметров α-фазы и объёмной доли эвтектики. При T=973 K концентрационная зависимость микротвёрдости качественно согласуется с концентрационной зависимостью вязкости расплавов. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, с увеличением скорости охлаждения уменьшается параметр решётки α-фазы, что может быть связано с образованием более пересыщенного твёрдого раствора Al(Cu), параметр решётки фазы Al_2Cu не изменяется и соответствует известным справочным данным.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-02-06288 а.

1. С.Г. Меньшикова, А.Л. Бельтюков, А.В. Мокшин, Р.М. Хуснутдинов. *В кн.: Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах*, 2015, 48.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЛЕНТ ИЗ СПЛАВОВ AL-CU (ДО 10 АТ.% CU), ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ СВЕРХБЫСТРОМ ОХЛАЖДЕНИИ

Меньшикова С.Г.[1], Ширинкина И.Г.[2], Бродова И.Г.[2], Ладьянов В.И.[1]
[1]*Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия*
[2]*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
svetlmensh@mail.ru

В настоящей работе проведено сравнительное исследование структуры лент из сплавов Al-5%Cu и Al-10%Cu в зависимости от температуры быстрой закалки расплава: 750°C, 1200°C и 1200°C с подстуживанием 750°C (скорость охлаждения ~10^5 град/с).

Электронно-микроскопические исследования выполнены на электронном просвечивающем микроскопе СМ-30. Дюрометрические измерения - на микротвёрдомере ПМТ-3.

В структуре быстрозакалённого сплава Al-5%Cu, независимо от температуры закалки расплава, присутствуют α_{Al}-твёрдый раствор и фаза Al_2Cu, входящая в состав эвтектики ликвационного происхождения, которая расположена по границам, а также в объёме α-фазы. Рассчитанные по темнопольным снимкам размеры зёрен α-фазы составляют 500-800 мкм. Эвтектика (α-Al+Al_2Cu) на поверхности ленты имеет форму овалов и размеры порядка 200 нм. Алюминиды меди встречаются не только по границам зёрен, но и внутри них, экранируя субграницы дендритных ячеек матрицы.
При увеличении содержания меди до 10% структура лент при всех режимах быстрой закалки расплава состоит из α_{Al}-твердого раствора и эвтектики (α-Al+$CuAl_2$), расположенной только по границам зёрен матрицы, что свидетельствует о недендритной кристаллизации матрицы. Средний размер равноосных зёрен составляет 250 нм, а толщина эвтектических прослоек - 150-200 нм. По характеру расположения эвтектики можно предположить, что она имеет ликвационное происхождение, т.е. сплав кристаллизуется по метастабильной диаграмме состояния и попадает в область α_{Al}-твёрдого раствора.
Рентгеноструктурный анализ показал, что все ленты находятся в кристаллическом состоянии с присутствием фаз: α-Al и Al_2Cu. Увеличение содержания меди до 10 ат. % уменьшает параметр решетки Al(Cu), что свидетельствует в пользу дополнительного легирования твёрдого раствора медью. Значения параметров решёток обеих фаз с изменением температуры закалки не меняются.
Измерена микротвёрдость сплавов Al-5%Cu и Al-10%Cu, быстрозакристаллизованных от разных температур. Установлено, что повышение температуры закалки лент Al-5%Cu приводит к снижению их твёрдости. В лентах Al-10%Cu все средние значения микротвёрдости выше. Повышение микротвёрдости в лентах этого состава обусловлено несколькими факторами: повышением твёрдорастворного упрочнения за счёт дополнительного легирования α_{Al}-твёрдого раствора, измельчением зёрен матрицы и общим увеличением доли эвтектики.
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-02-06288 а. Электронно-микроскопические исследования выполнены при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект №15-17-2-9).

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА И ПЛЕНОК β-SiC МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ

Солдатенко С.А.[2], Сербин О.В.[1], Кузьмина В.О.[2]
[1]*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*
[2]*Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия*
cossack408@mail.ru

Получены тонкие пленки алмазоподобного углерода и β-SiC на поверхности пластин кремния при активировании процессов синтеза излучением мощных импульсных ксеноновых ламп (диапазон длин волн 0,2-1,2 мкм). Синтез пленок алмазоподобного углерода проводили методом химической конверсии углерода из газовой среды $(C_3H_8)_{0.2}(C_4H_{10})_{0.8}$ при давлении около $2\cdot10^4$ Па на пластины (001)Si толщиной 450 мкм под действием излучения ксеноновых ламп с плотностью энергии пакета импульсов ($E_И$) в диапазоне от 180 до 240 Дж·см$^{-2}$ в течениот 2 до 3 с. Синтез пленок β-SiC проводили импульсной фотонной обработкой (ИФО) излучением ксеноновых ламп в том же энергетическом и временном диапазоне. Пленка аморфного углерода толщиной около 30 – 50 нм на поверхности пластин (001)Si в вакууме P= $8{,}0\cdot10^{-3}$Па.
Установлено, что синтез пленок SiC на поверхности моно–Si осуществляется при плотности энергии излучения $E_И$ = 200 Дж·см$^{-2}$. Пороговая величина $E_И$ для синтеза алмазоподобного углерода – 240 Дж·см$^{-2}$.
Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭ) исследованы ориентация и субструктура синтезированных пленок. Показано, что для пленок SiC на моно–Si при исследованной $E_И$ характерны достаточно четкие двухосные текстуры с преимущественной ориентацией большей части кристаллитов по соотношениям (001), $[1\bar{1}0]$SiC II (001), $[1\bar{1}0]$Si. Из картин ДБЭО (зона съемки <110>Si) следует, что зерна образующие двухосную текстуру, достигают приповерхностной области. Кроме того, наряду с параллельной ориентацией, имеются зерна в двойниковой (180 – градусной) ориентации и произвольно ориентированные зерна. Слабая относительная интенсивность колец на электронограмме ДБЭО свидетельствует о том, что доля произвольно ориентированных зерен на поверхности ниже, чем в объеме пленки SiC, вследствие их преимущественного роста.
Пленки SiC – сплошные и имеют блочную нанокристаллическую субструктуру. Темнопольный анализ показал, средний размер не превышает 40 нм на (001)Si и при $E_И$ = 200 Дж·см$^{-2}$. Высокая дисперсность

пленок обусловлена высокой плотностью зарождения при многоориентационной эпитаксии на Si и склонностью кристаллической структуры SiC к двойникованию. Толщинный контраст выявляет под пленкой SiC участки в виде полостей в приграничных слоях Si. Полости имеют тенденцию к кристаллографическому огранению, их размеры увеличиваются с увеличением $E_И$: 0,05 мкм при 220 Дж·см$^{-2}$ и 0,1 мкм при 240 Дж·см$^{-2}$.

Пленки алмазоподобного углерода имеют аморфно-нанокристаллическую структуру с размером нанокристаллов около 2 нм. Отжиг пленок алмазоподобного углерода при температуре 650 ^{0}С в вакууме приводит к их частичной графитизации.

Работа поддержана грантом РФФИ 09-03-97558-р_центр_а

АНАЛИЗ РАДИАЛЬНЫХ И УГЛОВЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ МОЛЕКУЛ В ЖИДКИХ ХЛОР- И АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

Каргин И.Д., Ланшина Л.В., Абрамович А.И.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

Наличие в жидкости кооперативного движения большого числа частиц и отсутствие трансляционной инвариантности существенно усложняет изучение их структуры. Дифракцию рентгеновских лучей и нейтронов давно используют для исследования структуры жидкостей, но результаты этих работ остаются весьма скромными. Поэтому исследователи все чаще прибегают к методам компьютерного моделирования или к изучению различных физико-химических свойств, дающих лишь косвенную информацию о структуре жидкой фазы. В настоящее время метод молекулярного рассеяния света (МРС) является наиболее информативным методом для изучения структуры жидкостей. Классическая теория МРС дает возможность на основе анализа температурной зависимости параметров МРС проследить за изменениями радиальных и ориентационных корреляций молекул в локальной структуре жидкости и выяснить характер молекулярных взаимодействий.

В данной работе для жидкого бензола, алкил- и хлорзамещенных бензола (хлорбензол, *о*-дихлорбензол, толуол, *о*-хлортолуол, *о*-ксилол) в интервале температур 293–368 К были измерены степень деполяризации, общий коэффициент МРС и рассчитаны изотропный и анизотропный вклады в МРС. С помощью классической теории МРС [1] был рассчитан фактор радиального распределения $(1+G_R)$ центров масс и функция угловых корреляций молекул $\Phi_K(R)$ в локальной структуре исследуемых жидкостей. Кроме того, был рассчитан ряд структурно чувствительных параметров (молярная рефракция, внутреннее давление, изотермическая сжимаемость, теплоемкость). Анализ температурных зависимостей указанных параметров позволил выяснить роль атомов хлора и метильной группы в структурировании изученных жидкостей.

На основе представлений о том, что локальная структура жидкости сохраняет элементы структуры кристаллической фазы [2], дана интерпретация наблюдаемых температурных зависимостей функций $(1+G_R)$ и $\Phi_K(R)$. Обнаружено, что наиболее устойчивые радиальные корреляции существуют в *о*-дихлорбензоле и *о*-хлортолуоле, менее устойчивые – в *о*-ксилоле и хлорбензоле. Бензол и толуол гораздо быстрее теряют свои радиальные корреляции с ростом температуры, т.е. замена в бензольном кольце водорода на метильную группу мало влияет на этот процесс. Анализ функции ориентационных корреляций выполнен по правилу квадрата среднего косинуса угла $\overline{\cos^2\theta}$ между осями эллипсоидов поляризуемости молекул. Если в жидкости отсутствуют ориентационные корреляции, то $\overline{\cos^2\theta}=1/3$; если преобладают ортогональные бензольные контакты (в бензоле и хлорбензоле), то $\overline{\cos^2\theta}=0$. В этом случае рост функции угловых корреляций с увеличением температуры означает, что в системе распадаются ортогональные конфигурации и $\overline{\cos^2\theta}$ стремится к 1/3, а функция угловых корреляций к 1. Наблюдаемые температурные зависимости $\Phi_K(R)$ для бензола и хлорбензола свидетельствует о том, что локальная структура в этих жидкостях определяется ортогональными бензольными контактами. В случае S-конфигураций $\overline{\cos^2\theta}=1$, и уменьшение $\Phi_K(R)$ с ростом температуры указывает на преобладание S-конфигураций в локальной структуре жидкости, что и наблюдалось нами в *о*-дихлорбензоле, *о*-ксилоле и *о*-хлортолуоле.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00931).

1. С. Келих. Молекулярная нелинейная оптика. М.: Наука, 1981, 670 с.
2. P.M. Zorky, O.N. Zorkaya. //Advances in Mol. Structures Research, 1997, p. 137-188.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИРКОНАТА БАРИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Калинкин А.М., Балякин К.В., Калинкина Е.В.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН, Апатиты, Россия
kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

Керамика на основе цирконатов щелочноземельных металлов, в том числе на основе цирконата бария, является перспективным материалом для получения ионных проводников, конденсаторов, катализаторов и др. [1]. По сравнению с традиционным твердофазным синтезом применение механической активации (МА) реагентов позволяет не только повышать скорость протекания реакций и снижать температуру процесса, но и получать продукты синтеза в нанокристаллическом состоянии, что соответствует требованиям технологии современных керамических материалов. Ранее нами изучено влияние предварительной МА смеси реагентов ($BaCO_3$+ZrO_2) в центробежно-планетарной мельнице на кинетические закономерности твердофазной реакции образования цирконата бария [2]. В данной работе с использованием комплексного термического и рентгенофазового анализа проведено сравнительное изучение процессов, протекающих при нагревании стехиометрической исходной и механоактивированной смесей карбоната бария и диоксида циркония. Исследованы возможности снижения температуры синтеза за счет МА и определены условия получения нанокристаллического $BaZrO_3$.

МА проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 40 g в течение 10 мин. В барабан помещали 200 г стальных шаров диаметром 8 мм и 10 г образца. По данным термического анализа предварительная МА снижает температуру разложения $BaCO_3$, что заметно ускоряет реакцию образования цирконата бария по сравнению со смесью реагентов без применения МА. Согласно результатам рентгенофазового анализа прокаливание механоактивированной смеси реагентов при 1200°C в течение 1 ч обеспечивает получение однофазного $BaZrO_3$. Средний размер кристаллитов для этого образца, определенный по уширению пиков рентгеновской дифракции методом Вильямсона-Холла, составил 64$\pm$13 нм, что согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии. По данным сканирующей электронной микроскопии синтезированные образцы цирконата бария представляют собой порошки с примерно одинаковой морфологией частиц. Частицы $BaZrO_3$ имеет округлую форму, и их размер составляет 100-200 нм.

Исследования структуры методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показали, что вариации условий МА и термической обработки позволяют получать нанокристаллический цирконат бария с различным средним размером областей когерентного рассеяния.

Таким образом, показано, что МА смеси карбоната бария и диоксида циркония в планетарной мельнице АГО-2 с последующим прокаливанием позволяет получить нанокристаллический цирконат бария, обеспечивая при этом полное протекание синтеза.

1. A.D. Sharma, M.M. Sinha. *Adv. Mater. Res.,* 2013, **685**, 191-194.
2. А.М. Калинкин, К.В. Балякин, Е.В. Калинкина. *Журн. общ. химии*, 2014, **84**, 1969-1974.

МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ДВУВОДНОГО ГИПСА

Гуревич Б.И., Калинкин А.М., Калинкина Е.В., Тюкавкина В.В.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН, Апатиты, Россия
kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

Использование в составе композиционных вяжущих двуводного гипса позволяет снизить затраты энергии по сравнению с применением традиционного строительного гипса, для получения которого необходима операция обжига исходного сырья. Возможности твердения систем на основе двуводного сульфата кальция по безгидратационному механизму в результате перекристаллизации за счет присутствия тонких фракций $CaSO_4{\cdot}2H_2O$ с применением прессования образцов обсуждаются в работе [1]. Показано также, что совместный сухой помол двуводного гипса, гранулированного медно-никелевого шлака и негашеной извести позволяет получить вяжущее, твердеющее во влажных условиях без применения прессования [2].

В данной работе исследованы вяжущие свойства механоактивированной композиции, состоящей из природного двуводного гипса и минеральной добавки - нефелинового концентрата (НК). Содержание $CaSO_4{\cdot}2H_2O$ в смеси гипс-НК составляло до 70 мас.%. Механоактивацию смеси гипса и НК проводили в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в воздушной среде. При совместной механоактивации наряду с диспергированием компонентов композиции согласно данным рентгенофазового анализа

происходит уменьшение интенсивностей пиков $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и их уширение. Кроме того, по данным термического анализа механоактивация приводит к частичной дегидратации гипса. После 270 с механоактивации содержание кристаллизационной воды составляет 40-45 мас.% от ее содержания в исходном гипсе. Следует отметить также, что механоактивированный НК при взаимодействии с водой создает щелочную среду. Все эти факторы способствуют повышению растворимости гипса и его дальнейшей перекристаллизации. Не исключена возможность взаимодействия гипса с продуктами выщелачивания нефелина, однако экспериментального подтверждения этому пока не получено.

Согласно полученным результатам композиция гипс-НК является воздушным вяжущим. Прочность при сжатии цементного камня на основе механоактивированных смесей гипса и нефелина, твердеющих в сухих условиях, через 1 сут достигает ~10 МПа, а через 28 сут увеличивается до 48 МПа.

При хранении во влажных условиях (влажность 95-100%) прочность существенно ниже, но через полгода может достигнуть 18 МПа. Наилучшие показатели по прочности получены для составов, содержащих 50-70% гипса. Косвенным подтверждением взаимодействия двуводного гипса и НК под воздействием механоактивации служит наличие прочности при твердении образцов во влажной среде. Таким образом, в результате механоактивации смеси двуводного гипса и НК получено вяжущее, которое может найти применение в строительстве.

1. А.Ф. Полак, И.М. Ляшкевич, В.В. Бабков и др. *Изв. вузов. Строительство*, 1987, **10**, 55-59.
2. Б.И. Гуревич, В.В. Тюкавкина, А.М. Калинкин, Е.В. Калинкина. *Строит. материалы*, 2009, **2**, 46-48.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИМИ ЧАСТИЦАМИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ ПОЛИОЛЕФИНАМИ: ВЛИЯНИЕ ВИДА МАТРИЦЫ

Пророкова Н.П.[1], Вавилова С.Ю.[1], Завадский А.Е.[2]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
npp@isc-ras.ru

Предложен новый подход к получению полипропиленовых комплексных текстильных нитей, модифицированных металлсодержащими наноразмерными частицами. Способ основан на введении в полипропилен на стадии получения расплава наноразмерных металлсодержащих частиц в стабилизированной форме, причем наночастицы стабилизируются на стадии синтеза полиолефинами [1-3]. В настоящей работе для получения модифицированных полипропиленовых нитей (ППН) в качестве функциональных наполнителей применяли железосодержащие нанокомпозиты на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полипропилена (ПП).

Исследованы процессы кристаллизации полипропилена при введении в него малых количеств ПЭНП и ПЭВП в условиях интенсивной одноосной деформации. Установлено, что ПЭНП и ПЭВП присутствуют в модифицированных ППН в виде отдельной анизотропной фазы. В присутствии ПЭНП происходит дополнительная кристаллизация полипропилена при одновременном уменьшении поперечных размеров кристаллитов, что способствует повышению прочности ППН. Показано, что максимальное повышение степени кристалличности наблюдается при содержании ПЭНП в ППН ~ 0.5 – 7.5 %. Введение ПЭНД в ППН в меньшей степени способствует кристаллизации полипропилена по сравнению с ПЭВД, что может быть обусловлено структурными особенностями присутствующих в волокнах кристаллических фаз полиэтилена.

Установлено, что процессы формования при использовании композитов со всеми исследуемыми полиолефиновыми матрицами 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. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Бирюкова М.И., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. *Российские нанотехнологии,* 2014, **9**, 21-27.
2. Пророкова Н.П., Бузник В.М. *Рос. хим. журнал*, 2015, **59,** 52-59.
3. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Бирюкова М.И., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. *Хим. волокна*,2015, **5**,47-54.

Н-КОМПЛЕКСЫ 4-н-ДОДЕЦИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПИРИДИНОВОГО ЭФИРА

Сырбу Св.А.[1], Дицина О.Ю.,[1] Киселев М.Р.[2],
Гиричева Н.И.[1], Федоров М.С.[1], Лапыкина Е.А.[1], Кувшинова С.А.[3]
[1]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*
[3]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
syrbue@yandex.ru

Мезоморфные свойства *4-н*-додециоксибензойной кислоты, пиридинового эфира *4-н*-додециоксибензойной кислоты и их Н-комплексов, молярное соотношение компонентов в которых составило 1:1; 2:1 соответственно, были исследованы методами поляризационной термомикроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Анализ экспериментальных данных, полученных в режиме нагревания, показал, что кислота обладает двумя смектическими и двумя нематической мезофазами, а ее оксипиридиновый эфир является немезогеном. У каждого из полученных Н-комплексов было обнаружено три смектических фазы и две нематических субфазы. Показано, что при образовании Н-комплексов происходит расширение интервала существования нематической фазы и сужение интервала существования смектической фазы.

Методом диэлькометрии были исследованы диэлектрические свойства индивидуальных веществ и Н-комплексов на их основе, методом дилатометрии – их объемные свойства. Выявлено, что наиболее плотную молекулярную упаковку и наиболее высокие положительные значения анизотропии диэлектрической проницаемости в обеих нематических субфазах имеет Н-комплекс состава 1:1.

Выполнено квантово-химическое моделирование Н-комплекса состава 1:1 между 4-н-алкилоксибензойной кислотой и ее пиридиновым эфиром. Изучены конформационные свойства комплекса (DFT(B3LYP)/cc-pVTZ) и определены характеристики водородной связи (DFT(B97D)/6-311++G**). Установлено, что структурная нежесткость Н-комплекса связана с возможностью внутреннего вращения углеводородных радикалов и их фрагментов (барьеры вращения ≤ 3 ккал/моль). Кроме того, барьер вращения пиридинового фрагмента вокруг связи О–С составляет величину менее 0.4 ккал/моль. Невысоким оказывается и барьер вращения молекул относительно линии (H)O•••N, проходящей через донор и акцептор водородной связи в комплексе. Барьер данного вида вращения сопоставим с барьерами вращения в углеводородных радикалах. Однако следует отметить, что независимо от конформации радикалов центральная часть комплекса обладает высокой геометрической и электронной анизотропией.

Показано, что в подобных Н-комплексах образуется прочная межмолекулярная водородная связь. Энергия водородной связи рассчитана как разность оптимизированной энергии комплекса и энергий составляющих его молекул с их геометрией в комплексе. Она составила 14 ккал/моль.

Таким образом, наличие множества мезофаз у исследуемых Н-комплексов может быть связано с наличием сильной водородой связи и с проявлением значительной структурной нежесткости в исследуемой системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть, проект №3474)

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ДИСПЕРСИЮ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ И ПЛЕНОК АЦЕТАТА ХИТОЗАНА

Шиповская А.Б., Малинкина О.Н., Казмичева О.Ф., Фомина В.И., Руденко Д.А.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия
shipovskayaab@rambler.ru

В работе методом дисперсии оптического вращения проведен сравнительный анализ оптической активности растворов ацетата хитозана, его олигомеров и пленок.

Использовали 30 образцов хитозана: 23 образца с молекулярной массой M = 16–640 кДа и 7 образцов олигомеров с M = 0.6–7.8 кДа, полученных из панциря краба, креветки, рака и кутикулы опарышей. Из них 12 образцов промышленного производства (РФ – ЗАО «Биопрогресс» г. Щелково, ЗАО «Сонат» г. Москва, Японии, Китая) и 18 образцов лабораторных. Олигохитозаны были получены деполимеризацией высокомолекулярного хитозана с M = 640 кДа. Образцы имели близкие значения степени деацетилирования, 80–90 мольн.%. Для сравнения использовали *D*-глюкозамин в форме гидрохлорида («Реахим», РФ), являющийся аналогом мономерного звена хитозана. Объектами

исследования служили растворы и пленки, в которых хитозан и олигохитозан находились в солевой форме. Для приготовления растворов использовали ацетатный буфер 0.33 M CH_3COOH + 0.2 M CH_3COONa (pH 4.5), концентрация растворов составляла 0.2–0.5 г/дл. Пленки формовали поливом раствора полимера концентрации 2 г/дл в 2%-ной CH_3COOH на полированную полиэтилентерефталатную подложку, сушили при температуре 22±2°C и нормальном атмосферном давлении в течение 3–4 суток. Зависимости удельного оптического вращения [α] растворов и пленок снимали на спектрополяриметре PolAAr 3001 (Великобритания) и СПУ-Е (РФ) в диапазоне длины волны 300–700 нм, 20ºC.

Установлено, что для всех образцов реализуются монотонные кривые дисперсии, лежащие в области отрицательных значений удельного оптического вращения [α]. Для растворов ацетата хитозана по мере снижения степени полимеризации значение [α] уменьшается по абсолютной величине. На зависимости $[\alpha] = f(\lg M)$ наблюдаются три области: постоянство значений [α] для растворов высокомолекулярных образцов хитозана, относительно слабое их изменение для низкомолекулярных образцов и резкое – для олигомеров. Переход к низкомолекулярному аналогу мономерного звена хитозана – *D*-глюкозамину – характеризуется инверсией знака вращения с достижением больших положительных значений [α]. Для пленок ацетата хитозана обнаружена нетривиальная для высокомолекулярных соединений зависимость $[\alpha] = f(\lg M)$: с понижением степени полимеризации модуль величины [α] пленок увеличивается. Показано, что модуль оптической активности исследованных образцов определяется подвижностью структурных элементов олигомера, полимера или пленки. Методом рентгеновской дифрактометрии выявлено, что увеличение *M* хитозана ограничивает подвижность сегментов в составе макромолекулы при получении пленочного образца и затрудняет их строгую геометрическую укладку, требуемую для создания полномерного дальнего порядка (кристаллизации). При формировании пленок высокомолекулярного хитозана это приводит к незавершённости процессов релаксации пленочных систем к состоянию с энергетически выгодными конформациями.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА ГАФНИЯ

Бреховских М.Н.[1], Батыгов С.Х.[2], Моисеева Л.В.[1,2], Жидкова И.А.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*
mbrekh@igic.ras.ru

Фторцирконатные стекла и стеклокерамика на их основе являются перспективным материалом для для ИК и апконверсионных лазеров поскольку они обладают низкочастотным фононным спектром (<580 cm^{-1}) и высокой изоморфной емкостью РЗ активаторов. В настоящее время значительный интерес представляют прозрачные стеклокристаллические материалы в разработке эффективных люминофоров. Хлор- и бромсодержащие стекла на основе тетрафторида гафния имеют более широкий ИК диапазон пропускания и меньшие релаксационные потери по сравнению с аналогичными фторцирконатными стеклами. В настоящей работе с целью создания прозрачной стеклокерамики с кристаллическими хлоридными и бромидными фазами выделения, активированными РЗЭ, изучена кристаллизация фторгафнатных стекол, в которых анионы фтора частично замещены анионами хлора и брома, в системе HfF_4-BaF_2-LaF_3-InF_3-NaF.

Получение фторидных хлор- и бромсодержащих стекол усложняется из-за гигроскопичности исходных хлоридов и бромидов, что приводит к увеличению концентрации кислородных примесей, а также снижению концентрации легколетучих хлоридов и бромидов гафния в процессе синтеза стекла и, как следствие, неконтролируемому изменению состава и свойств стекол. Для устранения этих недостатков разработана методика синтеза в герметичных графитовых контейнерах. Определены предельные концентрации хлора и брома в стеклообразующих фторгафнатных хлор- и бромсодержащих системах.

Синтезированы хлор- и бромзамещенные стекла, легированные ионами Tm^{3+} и Er^{3+}в концентрации 0,1-1 ат.%, а также получена стеклокерамика на их основе.

По данным РФА при термообработке при T_{x1} фторидхлоридных стекол выделяются кристаллы гексагонального и орторомбического $BaCl_2$, а в хлор-бромзамещенных стеклах фазами выделения являются кристаллы BaBrCl и $BaBr_{1.333}Cl_{0.667}$. Термообработка при температуре, близкой к температуре основного пика кристаллизации, приводит к образованию стеклокристаллических образцов сложного фазового состава. Установлено, что легирование стекол РЗЭ в концентрации до 1ат.% не оказывает существенного влияния на процесс фазовой сегрегации при термообработке.

Изучены спектры люминесценции и времена жизни возбужденных состояний $^4I_{9/2}$, $^2H_{11/2}$+$^4S_{3/2}$, $^4I_{11/2}$ ионов Er^{3+} и $^3H_4$ ионов Tm^{3+} в стеклокерамике из фторидхлоридного стекла 58HfF_4-20$BaCl_2$-3LaF_3-3InF_3-17NaF при возбуждении полупроводниковым лазером. В сравнении со стеклами для стеклокерамики характерно

увеличение примерно в 1,5-2 раза времени жизни возбужденных состояний. Возможным объяснением этого является большая вероятность излучательной релаксации возбужденных состояний, обусловленная низкочастотным фононным спектром фторидхлоридной стеклокерамики по сравнению со стеклами.
Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в сфере фундаментальных научных исследований и гранта РФФИ № 15-03-02507.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА

Тихонов В.А., Лановецкий С.В.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, lsv98@mail.ru

Мировой опыт исследований в области фотокатализа показывает, что одним из достаточно эффективных фотокатализаторов является диоксид титана. Большой интерес к гетерогенным фотокаталитическим процессам вызван несколькими причинами. Во-первых, фотокатализаторы под воздействием светового потока способны эффективно функционировать, что дает возможность использовать солнечное излучение для проведения различных химических реакций. Во-вторых, фотокаталитические реакции могут протекать с высокой скоростью даже при сравнительно низких значениях температуры. И, наконец, установлено, что фотокаталитическое окисление способно разрушить практически любые органические соединения до неорганических веществ, что может быть достаточно эффективно использовано для очистки окружающей среды.
Использование диоксида титана в качестве фотокаталитических материалов является весьма перспективным направлением в области охраны окружающей среды. Активность таких материалов проявляется в каталитическом разложении (окислении) веществ под действием ультрафиолетового излучения. Поглощение кванта света с длиной волны $\lambda < 390$ нм в объеме частицы TiO_2 способствует переносу электрона из валентной зоны в зону проводимости. Сформированная электрон-дырочная пара обладает ярко выраженными окислительно-восстановительными свойствами, и вступает в реакции с молекулами самых различных соединений, находящихся вблизи или на поверхности диоксида титана.
Эффективность работы фотокатализаторов во многом зависит от дисперсности и структурных характеристик материала. Изменение геометрических размеров частиц диоксида титана оказывает значительное влияние на электронные и оптические свойства материала. Малый размер позволяет увеличить эффективность выхода носителей заряда на поверхность частиц диоксида титана, сгенерированных световым излучением. При этом возрастает вероятность протекания фотокаталитического процесса на поверхности катализатора.
Целью представленной работы является исследование влияния кристаллической структуры и размера частиц диоксида титана на его фотокаталитические свойства.
Диоксида титана, получали по технологии гидролиза тетрахлорида титана в водной суспензии гидроксида кальция. Для оценки фотокаталитической активности частиц диоксида титана использовали метод фотодеградации красителя «Родамин – Ж» под действием ультрафиолетового облучения.
Установлено, что максимальной фотокаталитической активностью обладает диоксид титана анатазной модификации, а увеличение температуры получения диоксида титана сопровождается снижением его фотокаталитической активности. Оценено влияние дисперсности диоксида титана на его фотокаталитическую активность. Установлено, что уменьшение размера частиц TiO_2 с 21 мкм до 0,08 мкм приводит к 3-х кратному увеличению его фотокаталитической активности. Показано, что оптимальная концентрация TiO_2 в растворе красителя, при которой достигается максимальная фотокаталитическая активность, составляет 0,5г на 10 мл раствора. Дальнейшее увеличение концентрации диоксида титана не оказывает существенного изменения оптической плотности раствора.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГЕКСАГИДРАТА НИТРАТА МАРГАНЦА В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ

Лановецкий С.В., Грехова Е.Ю.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, lsv98@mail.ru

Кристаллизационные процессы нашли достаточно широкое применение в технологии кристаллических продуктов с заданными характеристиками. Обладая низкой энергоемкостью, кристаллизация достаточно выгодно отличается от ряда других, более энергозатратных способов получения чистых соединений. Известно [1-3], что кристаллогидраты нитрата марганца широко используются в технологии получения

оксидно-полупроводниковых танталовых конденсаторов. Емкость, токи утечки, тангенс угла диэлектрических потерь, эквивалентное последовательное сопротивление и ряд других электрических характеристик конденсаторов во многом зависит от чистоты используемых кристаллогидратов.
В последнее время проведено ряд исследований, направленных на улучшение качества получаемого кристаллического продукта. Разработана малоэнергоемкая и эффективная технология гексагидрата нитрата марганца реактивной квалификации, позволяющая получать кристаллогидрат с заданной степенью чистоты. Однако, несмотря на то, что проблема получения чистого продукта решена, интерес к изучению кристаллизации кристаллогидрата нитрата марганца не ослабевает. В первую очередь это связано со сложностью и многогранностью самого процесса кристаллизации кристаллических соединений, в структуре которых содержаться молекулы воды.
С появлением более мощного аналитического оборудования открываются новые перспективы и возможности глубже понять фундаментальные процессы кристаллизации кристаллогидратов, знание которых, позволит управлять технологическим процессом получения кристаллического продукта с заданной степенью чистоты.
Целью проведенного исследования явилось изучение в режиме реального времени с помощью современного лазерного анализатора размера частиц «Mettler Toledo» FBRM D600 различных факторов, оказывающих влияние на процесс кристаллизации гексагидрата нитрата марганца из пересыщенных растворов.
Установлено, влияние интенсивности механического воздействия на скорость роста кристалических частиц и стадии их фазообразования в процессе массовой кристаллизации. Показано, что с уменьшением интенсивности перемешивания кристаллизуемого раствора начало первичной нуклеации частиц смещается в область более низких температур. Выявлен оптимальный гидродинамический диапазон, позволяющий формировать наиболее крупные кристаллические частицы кристаллогидрата с минимальным содержанием примесей. Оценено влияние массовой доли затравочных кристаллов, вводимых в раствор, на гранулометрические характеристики получаемого кристаллизата. Исследовано влияние ступенчатой кристаллизации на качественные характеристики кристаллогидрата $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Показано, что изменяя режим кристаллизации раствора, удается увеличить степень очистки от примесных ионов в 2-5 раз.

1. А. Кай. *Электронные компоненты*, 2000, **3**, 20-25.
2. В.З. Пойлов, С.В. Лановецкий, К.Г. Кузминых и др. *Хим. пром-сть сегодня*, 2010, **10**, 5-10.
3. С.В. Лановецкий. *Хим. пром-сть сегодня*, 2010, **11**, 6-10.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ $La_{1-x}Cd_xFeO_3$

Кнурова М.В.[1], Васильева О.И.[1], Миттова В.О.[2], Миттова И.Я.[1]
[1]*Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия*
[2]*Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, г. Воронеж, Россия*
cnurova2010@yandex.ru

Ортоферриты $MeFeO_3$ – группа соединений, обладающих широким разнообразием физических и химических свойств. Уникальные магнитные и магнитооптические характеристики позволяют использовать ферриты со структурой перовскита для изготовления твердооксидных топливных элементов, катализаторов и химических сенсоров, магнитных материалов, электродов и т.п. Введение двузарядных катионов в решетку ферритов значительно расширяет области их применения.
Одним из методов синтеза нанокристаллических ферритов является золь-гель технология, позволяющая при низких температурах получать гомогенные материалы с узким распределением частиц по размеру.
Целью данной работы стал золь-гель синтез нанопорошков феррита лантана, допированного кадмием, и исследование влияния условий синтеза на состав и размер кристаллитов.
Исходные вещества: нитрат железа (III) 9-ти водный $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (х.ч.), хлорид лантана (III) 7-ми водный $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ (х.ч.), нитрат кадмия (II) 4-х водный $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.). В качестве осадителя использовали водный раствор гидроксид калия KOH (х.ч.). Конечный продукт (порошок) получали путем отжига в муфельной печи при температурах от 950 до 550°C. Исследование фазового состава образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Empyrean.
По результатам рентгенофазового анализа (РФА) образцов состава $La_{0.95}Cd_{0.05}FeO_3$ установили, что при $t_{отж}$=650°C формируются однофазные образцы с минимальным размером частиц (15нм).
Для определения степени допирования феррита лантана кадмием, были синтезированы образцы со степенью допирования x=0.1 и 0.15 ($T_{отж}$=650°C). Результаты РФА показали, что порошки имели большое количество посторонних фаз. Формирование многофазных образцов может быть вызвано недостаточной температурой отжига, поэтому в дальнейшем синтез проводился при T=750°C. Синтезированы образцы $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ со степенью допирования x=0; 0.05; 0.075; 0.1; 0.15; 0.2.

Результаты дифрактометрии показали, что при увеличении степени допирования до x≥0.2 наблюдается выделение примесей фазы оксида железа (III). Анализ расчета размера области когерентного рассеивания (ОКР) по формуле Шеррера позволяет сделать вывод о немонотонном уменьшении размера кристаллитов при введении допанта от 30нм (x=0) до 26нм (x=0.15). Это обусловлено искажением кристаллической решетки вследствие замещения катионов La^{3+} на катионы Cd^{2+}, характеризующиеся более низким значением ионного радиуса ($r(La^{3+})$ = 1.04 Å, $r(Cd^{2+})$ = 0.95 Å) [1]).

Таким образом, максимальный предел допирования феррита лантана кадмием (осадитель КОН, $t_{отж}$=750°C) составляет x=0.15.

Проведенные исследования выполнены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225).

1. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2007, 526 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ МАГНИТНЫХ СТЕКОЛ

Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Масленникова Т.П.
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
turnina.ng@iscras.ru

Ферромагнетики это такие материалы, которые (при температуре ниже точки Кюри) способны обладать намагниченностью в отсутствие внешнего магнитного поля. Материалы, обладающие подобными специфическими магнитными свойствами, востребованы в таких областях, как электроника, магнитооптика, лазерная техника и т.п.

Целью данной работы было получение пористых железосодержащих стекол, обладающих ферромагнитными свойствами. Для получения указанных материалов использовался метод ионного обмена между щелочными катионами модельного стекла и расплавом солей.

Для решения поставленных задач, связанных с формированием пористых стеклообразных материалов в работе было использовано модельное стекло состава $20K_2O{\cdot}12{,}5FeO{\cdot}12{,}5Fe_2O_3{\cdot}55SiO_2$ мол% (далее **KFeSi**). Ионообменная обработка пластин модельного стекла проводилась в расплавах $LiNO_3$ в интервале температур 350-500 °C при изотермической выдержке в течение 2 - 24 часов. Ряд образцов модельного стекла перед ионообменной обработкой подвергалось термообработке при температуре выше Tg (с целью формирования кристаллической магнитной фазы в исходном **KFeSi** стекле). На рисунке приведены рентгенограммы образцов модельного стекла, обработанного в нитрате лития с предварительной термообработкой и без нее.

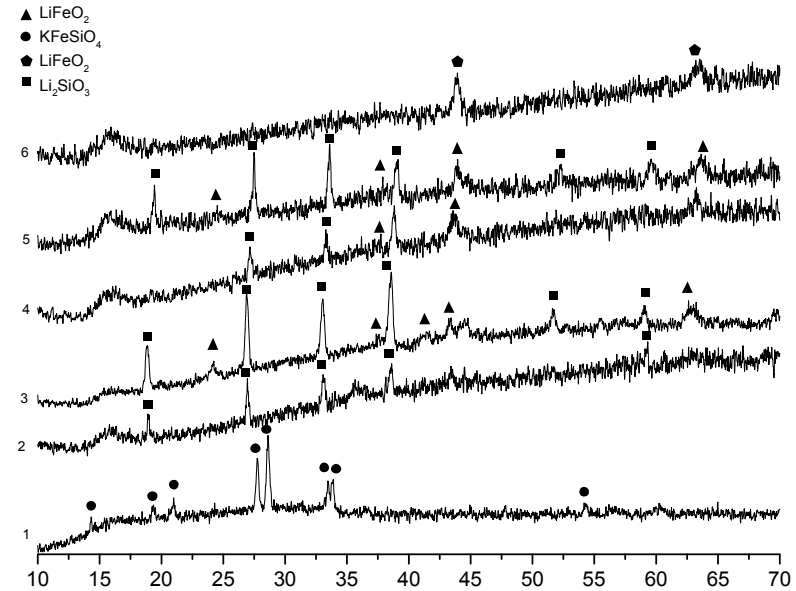


Рис. РФА образцов стекла после обработки в расплаве $LiNO_3$ с термообработкой (т/о) и без нее: 1 - KFeSi с т/о; 2 - 450°C, 8 ч._с т/о; 3 - 450°C, 24 ч, с _т/о; 4 - 500°C, 2 ч, _без т/о; 5 - 500°C, 9 ч, с _т/о; 6 - 500°C, 28 ч, _без т/о.

Анализ данных РФА показал, что термообработка исходного стекла KFeSi приводит к образованию $KFeSiO_4$. Ионный обмен предварительно термообработанного стекла в расплаве $LiNO_3$ приводит к образованию двух фаз Li_2SiO_3 и $LiFeO_2$ (тетрагональный). Ионообменная обработка исходного стекла в расплаве $LiNO_3$ при 500 °C в течение 2 часов приводит к образованию преимущественно Li_2SiO_3 и небольшого количества $LiFeO_2$; при 500 °C в течение 28 часов – к образованию только $LiFeO_2$ (кубический). Стоит отметить, что при ионообменной обработки исходного стекла в расплаве $LiNO_3$ при температурах ниже 500 °C образование $LiFeO_2$ не происходит.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА В НАНОПОРАХ ПЭТФ, ДЕФОРМИРОВАННОГО ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА

Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
katrin310@yandex.ru

Крейзинг полимеров в адсорбционно-активных средах приводит к образованию высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры с пористостью до 60% и размерами пор от 2 до 20 нм. Ранее было показано, что в процессе вытяжки полимеров в растворах высокомолекулярных соединений макромолекулы способны проникать в пористую структуру крейзов, и крейзинг полимеров можно рассматривать как новый способ получения нанокомпозитов на основе термодинамически несовместимых полимеров. Особый интерес представляет получение композитов, в которых вводимый полимер способен кристаллизоваться в пористой структуре крейзованной матрицы. Параметры пористой структуры крейзованного полимера можно варьировать, изменяя природу среды и условия деформирования. В связи с этим нанокомпозиты на основе крейзованных полимеров являются удобными объектами для исследования процессов кристаллизации и плавления полимеров в так называемых «затрудненных» условиях, т.е. в нанопорах. Целью данной работы явилось исследование влияния структуры крейзованного полимера на состав и структуру получаемого нанокомпозита.
Для исследований был выбран аморфный полиэтилентерефталат (ПЭТФ), деформируемый по механизму крейзинга, и высоко кристаллический полиэтиленоксид (ПЭО). Для получения композита вытяжку ПЭТФ осуществляли в этанол–водных растворах ПЭО м.м. от 4 до 1000 тыс. Структура крейзованной полимерной матрицы и композита изучалась с помощью методов ДСК, электронной микроскопии и проницания жидкости под действием градиента давления.
Было установлено, что возрастание степени вытяжки ПЭТФ от 100 до 350%, как в ААС, так и в растворах ПЭО сопровождается значительными изменениями фибриллярно-пористой структуры крейзованного полимера. Увеличение степени вытяжки приводит к изменению морфологии крейзованного полимера и уменьшению эффективного диаметра пор в крейзах от 7,8 до 3,8 нм.
Исследованы процессы плавления и кристаллизации ПЭО в нанопорах крейзованного полимера. Проведено сопоставление кристаллизации и плавления ПЭО в свободном состоянии и в нанопорах крейзованного полимера. Установлено, что кристаллизация ПЭО в порах ПЭТФ сопровождается значительным уменьшением его степени кристалличности и изменением температуры фазовых переходов. При формировании структуры ПЭО «в затрудненных» условиях, его температура кристаллизации и температура плавления лежат в области более низких температур, чем это характерно для ПЭО кристаллизующегося в свободном состоянии, что связано с уменьшением размера зародыша кристаллитов в нанопорах. Снижение степени кристалличности ПЭО, закристаллизованного в порах, по сравнению с кристаллизацией его в свободном состоянии тем выше, чем выше степень вытяжки ПЭТФ, а значит чем меньше размер пор. Установлено, что способ введения ПЭО (диффузия ПЭО в предварительно созданную пористую матрицу ПЭТФ или введение ПЭО непосредственного в процессе вытяжки ПЭТФ в растворе ПЭО) в пористую структуру ПЭТФ также влияет на степень кристалличности ПЭО.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 15-03-03430-а).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИСУЛЬФИДА ИТТЕРБИЯ

Сальникова Е.И.[1,2], Денисенко Ю.Г.[2], Зырянова К.С.[2], Андреев О.В.[2]
[1,2]*Аграрный университет Северного Зауралья, Тюмень, Россия*
[2]*Тюменский государственный университет, Тюмень Россия*
e-mail: elenasalnikova213@gmail.com

Оксисульфиды редкоземельных элементов Ln_2O_2S (Ln = La - Lu) и иттрия изучаются как люминофоры, лазерные и оптические материалы [1]. Твердый раствор на основе оксисульфида гадолиния $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ является новым перспективным средством для биомаркировки [2]. Твердый раствор $Gd_2O_2S:Yb^{3+}$ составляет основу флуоресцентной керамики для использования в детекторах ионизирующего излучения [3]. Электронная конфигурация иттербия, проявляющего валентности II и III, позволяет рассматривать его как эффективный легирующий компонент составов для преобразования различных видов излучения.
Изучены химические превращения при последовательной обработке сульфата иттербия в потоке H_2, H_2S. Для проведения эксперимента выбраны температуры 500, 550, 600 °C для обработки в потоке водорода и 950, 1000 °C в потоке сероводорода. Наибольшая сходимость в параметрах элементарной ячейки с

литературными данными имеется для образца, полученного при последовательной обработке сульфата иттербия при 500 ºС в H_2, в H_2S при 950 ºС. Наиболее технологичным является способ обработки $Y_2(SO_4)_3$ при 1000 ºС в H_2S в течение 5 часов.
Проанализировано изменение размеров и формы частиц при обработке сульфата иттербия $Yb_2(SO_4)_3$ в потоке H_2, H_2S. По данным растровой электронной микроскопии порошок безводного $Y_2(SO_4)_3$ образован зернами различной формы диаметром 1,25 – 1,70 мкм, длиной в среднем 7-10 мкм, а также частично плоскими частицами, имеющими неровную поверхность, плотную зерненную структуру. Частицы Y_2O_2S представлены в виде агломератов размерами 20-30 мкм, сформированных из исходных зерен размером 0,5-5 мкм (рисунок).

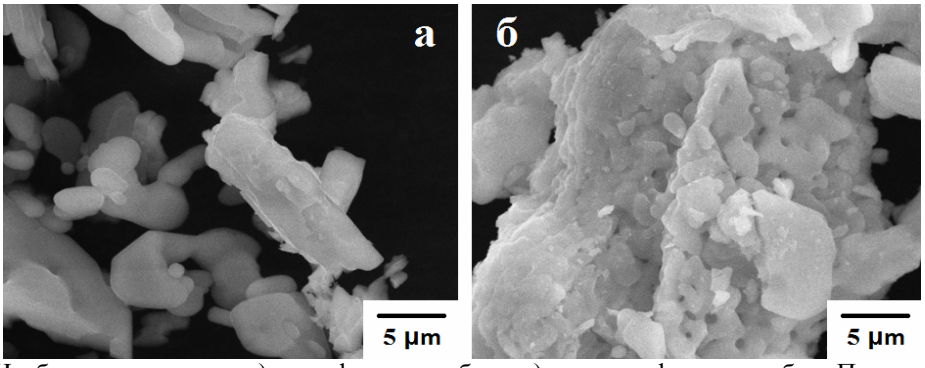


Рис. Изображение частиц а) сульфата иттербия; в) оксисульфида иттербия. Получены на растровом электронном микроскопе «JEOL JSM-6510LV»

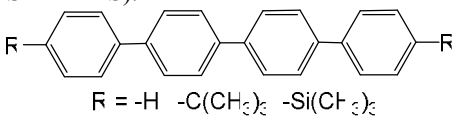
Работа выполнена при финансовой поддержке НИР государственного задания № 2014/228 № 996.

1. Ю.Л. Супоницкий, Г.М. Кузьмичева, А.А. Елисеев. *Успехи химии.* 1988, **57,** 367-383.
2. S. Osseni, S. Lechevalier, M. Verest etc. *J. of Mater. Chem.,* 2011. **21**, 18365-18372.
3. Патент РФ 2350579.

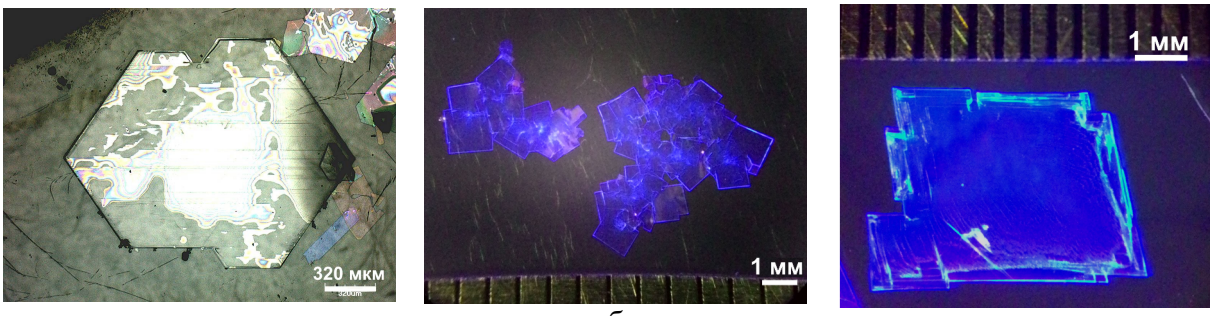
РОСТ ИЗ РАСТВОРА КРУПНЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК П-КВАТЕРФЕНИЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С КОНЦЕВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Постников В.А.[1], Волошин А.Э.[1], Сорокина Н.И.[1], Алексеева О.А.[1],
Гребенев В.В.[1], Лясникова М.С.[1], Шаухин М.К.[2], Борщев О.В.[2], Пономаренко С.А.[2]
[1]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*
postva@yandex.ru

Среди различных семейств полупроводниковых органических олигомеров линейные олигофенилы известны как высокостабильные и хорошие люминофоры, излучающие свет в голубой области спектра. Для задач опто-электроники наибольший интерес представляют качественные монокристаллические плёнки. В данной работе впервые представлены результаты исследований роста из раствора монокристаллов п-кватерфенила (4P) и его новых производных с концевыми заместителями $-C(CH_3)_3$ (isobut-4P-isobut) и $-Si(CH_3)_3$ (TMS-4P-TMS):



Методом ДСК установлены параметры плавления и полиморфных переходов олигомеров. Используя метод роста на межфазной границе жидкость – воздух при медленной диффузии осадителя через паровую фазу впервые получены крупные монокристаллические плёнки исследуемых олигомеров (рис.). Положительным эффектом концевых групп является существенное улучшение растворимости, ведущее к значительному увеличению скорости роста и размеров монокристаллических плёнок. Полученные кристаллы охарактеризованы методами оптической, лазерной конфокальной и атомно-силовой микроскопией. Методом монокристального рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре и при 85К для isobut-4P-isobut и TMS-4P-TMS впервые расшифрована, а для 4P уточнена кристаллическая структура. Предложена термодинамическая модель образования и роста монокристаллических плёнок на межфазной границе жидкость – воздух. Исследованы спектры поглощения и фотолюминесценции кристаллических плёнок и растворов.



а б в

Рис. Микроизображения монокристаллических плёнок 4P (а), isobut-4P-isobut (б) и TMS-4P-TMS (б), выращенных на межфазной границе жидкость – воздух.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-02-00931-а

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ В ОБЪЕМЕ ПОРИСТЫХ КАРКАСОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
n_simonenko@mail.ru

Как известно, сегодня развитие многих областей машиностроения в России и в мире существенно ограничивается отсутствием современных материалов, обладающих требуемым комплексом характеристик, позволяющих длительно эксплуатировать их в экстремальных условиях (при механических нагрузках, больших перепадах температуры и в агрессивных средах). Для решения данной актуальной задачи возможно использовать высокотемпературные керамоматричные композиционные материалы, создание которых осуществляется с применением золь-гель технологии. Использование в данном случае гидролитически активных гетеролигандных прекурсоров $[M(O_2C_5H_7)_x(OR)_y]$ с заданным составом координационной сферы позволяет направленным образом создавать наноматериалы различного типа – порошки [1-4], нано- и микротрубки [5], тонкие плёнки [6-8] и высокодисперсные матрицы с заданным характером распределения в объеме композиционных материалов [9]. Таким образом, целью данной работы было определить влияние состава координационной сферы комплексов $[M(O_2C_5H_7)_x(OR)_y]$ (где $M = Zr^{4+}$, Hf^{4+} и Y^{3+}) на их реакционную способность при взаимодействии с водой и на структуру получаемых функционально-градиентных композиционных материалов $SiC/(ZrO_2\text{-}HfO_2\text{-}Y_2O_3)$.

Гетеролигандные комплексы с различным составом координационной сферы синтезировали путём термообработки растворов ацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия в изоамиловом спирте, в результате чего происходило частичное деструктивное замещение ацетилацетонатных лигандов на алкоксильные фрагменты. Данный процесс контролировался методами электронной (УФ-) и ИК-спектроскопии. Влияние координационного окружения на реакционную способность прекурсоров при взаимодействии с водой определяли по изменению динамической вязкости соответствующих растворов в процессе гидролиза и поликонденсации с помощью ротационной вискозиметрии. Далее растворы комплексов с различной реакционной способностью применялись для циклической инфильтрации пористых нанокристаллических SiC-каркасов с последующей их термообработкой и кристаллизацией в поровом пространстве оксидной матрицы. В результате было показано, что скорость гелеобразования растворов, определяемая реакционной способностью гетеролигандных прекурсоров, существенно влияет на характер распределения высокодисперсной оксидной матрицы $ZrO_2\text{-}HfO_2\text{-}Y_2O_3$ в объеме получаемых функционально-градиентных композиционных материалов, что задаёт их функциональные и конструкционные характеристики.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-4140.2015.3 и грантов РФФИ №15-29-01213 офи_м, 14-03-00983 А, 15-03-07568 А.

1. V.G. Sevast'yanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **57**, 307-312.
2. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **57**, 1521-1528.
3. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, A.V. Derbenev, V.A. Nikolaev, D.V. Grashchenkov, V.G. Sevastyanov, E.N. Kablov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **58**, 1143-1151.

4. E.P. Simonenko, A.V. Derbenev, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **60**, 1444-1451.
5. Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов. *Ядерная физика и инжиниринг*, 2014, **3**, 331-336.
6. N.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **60**, 795-803.
7. N.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, **61**, 667-673.
8. N.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, **61** (in print), DOI: 10.7868/S0044457X16070187.
9. Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Д.В. Гращенков, Н.Т. Кузнецов, Е.Н. Каблов. *Композиты и наноструктуры*, 2011, **4**, 52-64.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ $AgAsS_2$ И Ag_3AsS_3 В СРЕДЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Гусейнов Г.М.
Нахчыванское отделение национальной академии наук Азербайджана
Институт природных ресурсов, г. Нахчыван, Азербайджан
qorxmazhuseynli@rambler.ru

В системе Ag–As–S известны соединения составов AgAsS, $AgAsS_2$, Ag_3AsS_3, и Ag_7AsS_6. Эти соединении относятся к числу перспективных функциональных материалов, обладающих полупроводниковыми, фотоэлектрическими и термоэлекрическими свойствами. Соединений $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 является уникальными полупроводниковыми свойствами [1, 2].

Известно, что в последнее время получение халькогенидов d-металлов в полярных и мало полярных органических растворителях имеет большое практическое значение, так как формирование нано- и микрочастиц происходит очень легко. Это показывает актуальность фундаментальных исследовании в получении соединений $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 в среде этиленгликоля.

В качестве исходных компонентов для синтеза соединений $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 были использованы $AgNO_3$ и As_2S_3. $AgNO_3$ перемешали с As_2S_3 в среде этиленгликоля в мольных соотношениях ($AgAsS_2$) 3:2 и (Ag_3AsS_3) 3:1, соответственно и переместили в в автоклав. Синтез привели в температурном интервале 353-453 К в течение 48 часов. Полученный осадки промыли несколько раз 0,1 н. азотной кислотой, этанолом и дистиллированной водой по порядком. Затем высушили при 353 К в вакуумной печи в течении 2 часов. Провели микроструктурный анализ (HITACHI TM3000) и установили, что синтезированное соединений является наночастицей с высокой адгезией (рис. 1).

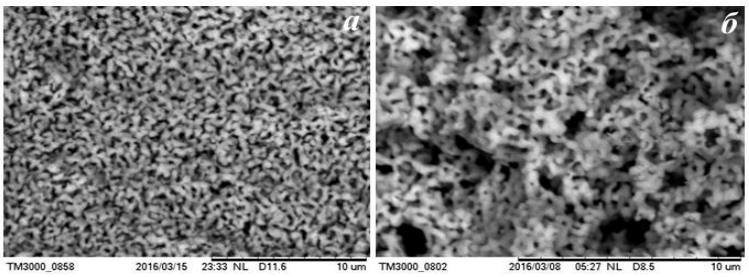


Рис. 1. Микрофотография наночастиц соединений $AgAsS_2$ (*а*) и Ag_3AsS_3 (*б*)

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА (пирометр НТР-70, прибор Термоскан-2) и РФА (2D PHASER “Bruker”, CuK_α, 2θ, 20-80 град.). По данными РФА установлено, что степень кристаллизации при 453 К полученного соединения $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 равна 52,8 и 54,7%, соответственно.

По данными ДТА соединения $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 плавятся при 596 К и 764 К, температура полиморфного превращения равна 594 К и 468 К, соответственно. Полученные результаты соответствуют литературным данным, представленным выше.

1. Chaus I.S., Kompanichenko N.M., Andreichenko V.G., Grishchuk A.G. The Ag_3AsS_3–Ag system. // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **17**, 2146-2149 (1981), (Experimental, Phase Diagram, Cris. Structure, 10).
2. Federova Zh.N., Gurov V.V., Nenashev B.G. Determination of the saturated vapor pressure over $AgAsS_2$ melt. // *Inorg. Mater*. (Engl. Trans.), **21**(1), 14-16 (1985), (Experimental, Thermodyn., 9).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $SrTmCuS_3$

Русейкина А.В., Галенко Е.О., Григорьев М.В., Садыхов Г.А.
Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
adeschina@mail.ru

Соединения $ALnCuS_3$ (A = Sr, Eu, Pb) потенциально значимы в качестве оптоэлектронных, термоэлектрических, полупроводниковых, магнитных материалов [1]. По данным порошковой рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура впервые синтезированного соединения $SrTmCuS_3$, отожженного при 970 и 1170 К. Соединение ромбической сингонии, пр.гр. *Cmcm*, СТ $KZrCuS_3$ с параметрами э.я.: a = 3.9149; b = 12.9574; c = 10.0314 Å (рис. 1). Ионы Sr^{2+}, Tm^{3+}, Cu^{+} занимают независимые кристаллографические позиции. Структура соединения $SrTmCuS_3$ описывается двумерными слоями [$TmCuS_3$], образованными искаженными октаэдрами TmS_6 и тетраэдрами CuS_4, в плоскости *a-c*, между которыми располагаются ионы Sr^{2+}. Тригональные призмы SrS_6, соединенные гранями, формируют цепочки вдоль оси *a*. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии зафиксированы три высокотемпературных полиморфных перехода у соединения $SrTmCuS_3$: $T_{\alpha\leftrightarrow\beta}$ = 1580±2 К; $\Delta H_{\alpha\leftrightarrow}$ = 23.3±2.3 Дж/г; $T_{\beta\leftrightarrow\gamma}$ = 1618±2 К; $\Delta H_{\beta\leftrightarrow\gamma}$ = 5.7±0.5 Дж/г; $T_{\gamma\leftrightarrow\delta}$ = 1631±1 К; ΔH = 8.8±0.9 Дж/г, аналогично изоструктурным соединениям [1]. В процессе охлаждения реализуется полнота перехода. Тепловой эффект инконгруэнтного плавления соединения перекрывается с пиком плавления кристаллов SrS.

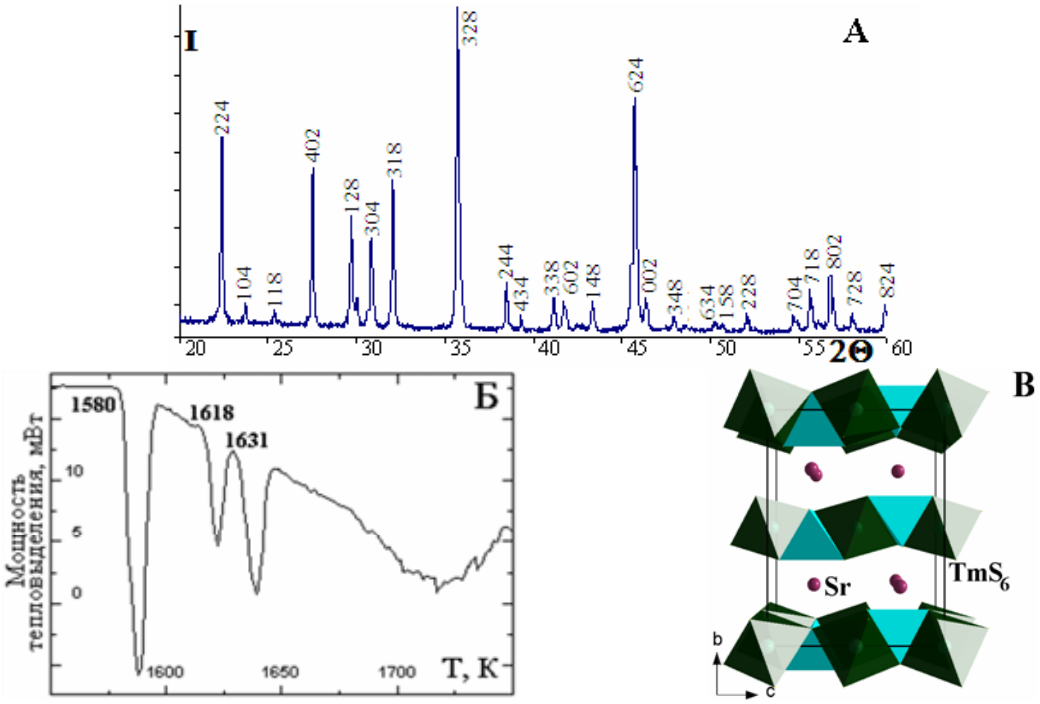


Рис. 1. Дифрактограмма (а), термограмма (б) и проекция структуры (в) $SrTmCuS_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. задания № 2014/228 № НИР 996.

1. О.В. Андреев, А.В. Русейкина, Л.А. Соловьев, В.Г. Бамбуров. Получение, структура, физико-химические характеристики соединений $ALnBS_3$ (A = Sr, Eu; Ln = La-Lu; B = Cu, Ag). – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. 192 с.

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ОКИСЛЕННОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

Дмитриев А.В.[1], Кульницкий Б.А.[2]
[1]*ЧелГУ, Челябинск, Россия ,e-mail: admitriev@csu.ru*
[2]*ТИСНУМ, Троицк, e-mail: bkool@rambler.ru*

Термическая деструкция при коксовании каменноугольного пека проходит стадию структурирования многокольчатых ароматических молекул. Для снижения диффузионной задержки на стадии окислительного структурирования используют способность среднетемпературного каменноугольного пека (СТП) распределяться тонкими слоями по поверхности пенографита. При этом окислительное структурирование СТП проходит при температурах от 250^{0}С и выше, образуются компактные

неграфитируемые и, при увеличении температуры окислительной обработки выше 350^0C, графитируемые углеродные материалы [1, 2]. Неграфитируемые структуры кокса из окисленного СТП содержат глобульные структуры, включая как фуллереноподобные однослойные, так и многослойные структуры на основе искривленных графитоподобных слоев [3]. Структурирование окисленного СТП исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM 2010), и использовали рентгеноструктурный анализ. После окисления СТП в тонких пленках на поверхности пенографита при 275^0C на дифрактограмме имеются линия 002 и слабые линии 001, 110 и 112 пенографита, см. рис. 1. Наблюдаются также сильно размытые и уширенные пики линий 002 и 001 окисленного СТП. При исследовании на просвет выявлена глобулярная структура, включая фуллереноподобные и онионоподобные образования, см. рис. 2, а и б.

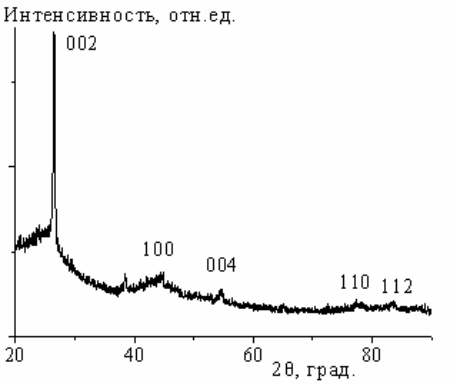


Рис. 1. Дифрактограмма окисленного материала

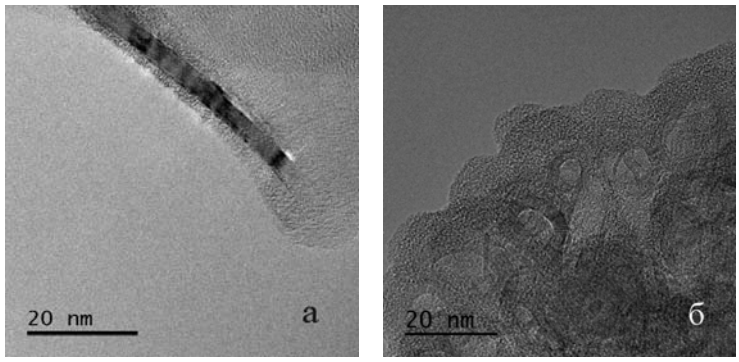


Рис. 2. Тонкая структура окисленного материала (см. текст)

На поверхности стенок пузырьков пенографита наблюдается фуллереноподобная структура в виде слоя до 10 нм толщины, рис. 2, а. Основной объем фазы окисленного СТП в материале занимают многослойные онионоподобные образования, рис. 2, б. Фуллереноподобные структуры находятся в виде поверхностного слоя. В бескислородной среде структурирование через мезофазное преобразование проходит в интервале 450^0C – 470^0C, и после коксования структура получаемого кокса графитируемая. При окислительном структурировании, можно полагать, более мелкие молекулы образуют фуллереноподобные структуры, крупные молекулы образуют онионопообные структуры. Окислительное структурирование СТП проходит при значительно меньшей температуре, и получаемый кокс не графитируемый.

1. Дмитриев А.В. Патент РФ №2134656, 1999.
2. Дмитриев А.В. Получение углеродного материала с использованием окисления каменноугольного пека на поверхности стенок терморасширенного графита. Избранные труды Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий. М.: РАН. 2014. С. 96 - 119.
3. Дмитриев А.В. Кульницкий Б.А. Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2016. Т. 16, № 1. С. 149–156. DOI: 10.14529/met16012

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДОМ ТИТАНА

Шамсутдинова А.Н.[1], Ларина Т.В.[2], Бричков А.С.[1], Паукштис Е.А.[2], Черепанова С.В.[2], Козик В.В.[1]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный, Томск, Россия
[2] Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
selenet_1408@mail.ru

В настоящее время актуальность катализаторов на основе стекловолокнистых материалов (СВМ) выросла за счет модернизации микрореакторов, что требует поиска более компактных или пластичных форм катализаторов. Но в связи с низкими значениями удельной поверхности СВМ, для получения каталитически активных материалов необходимо производить модифицирование его поверхности высокодисперсными частицами или оксидами металлов [1]. Одним из представителей модифицирующего оксидного компонента для СВМ является диоксид титана (TiO_2), применяемый в каталитических процессах, в частности окислении предельных углеводородов [2]. При этом получают ценные продукты парциального окисления, например спирты.

Целью настоящей работы является исследование каталитически активного композиционного материала на основе TiO_2, полученного методом золь-гель синтеза и закрепленного на поверхности СВМ, в реакциях окисления паров органических веществ.
Пленкообразующие растворы (ПОР), для получения TiO_2, были приготовлены на основе бутанола, воды, соляной кислоты и тетрабутокститана (ТБТ). Нанесение ПОР на поверхность СВМ производили на третий день выдерживания ПОР методом пропитки. Дальнейшую термическую обработку материалов производили в течение 1 часа при 80 и 600°С. Растровую электронную микроскопию и рентгеноспектральный микроанализ образцов проводили на микроскопе Leo Supra 50VP. Рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием детектора Oxford Instruments X-Max. Рентгеновские дифракционные исследования проводили на дифрактометре D8 фирмы Bruker (Germany). Исследование удельной поверхности прокаленных при 600°С образцов проводилось на автоматизированной сорбционной установке 3Flex производства Micromeritics (США). Стекловолокнистые катализаторы были протестированы в реакции окисления гептана.
Исследования показали, что пропитка СВМ ПОР – прекурсором TiO_2, и температурная обработка при 600 °С позволяет закрепить на поверхности каждого волокна равномерные гладкие слои TiO_2 со структурой анатаза. Элементный анализ показал, что в процессе пропитки СВМ ПОР происходит частичное растворение носителя. Закрепление диоксида титана на поверхности СВМ способствует появлению микропор со средним размером 3,1 нм и увеличению удельной поверхности СВМ от 0,5 ± 0,05 до 2,5 ± 0,25 $м^2$/г, наряду с этим наблюдается увеличение каталитической активности СВМ при окислении н-гептана на ~ 58 %. В продуктах окисления гептана на стекловолокнистом катализаторе, на поверхности которого закреплен TiO_2, обнаружены ценные продукты парциального окисления, в частности олефины.
Работа выполнена в рамках государственного задания № 11.801.2014/К

1. Y.K. Gulyaeva., V.V. Kaicheva, V.I. Zaikovskiia. *Catalysis Today*, 2015, **245**, 139-146.
2. В.А. Остапюк, Л.М. Алексеенко. *Катализ и нефтехимия*. 2001, **9-10**, 43-48.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ

Скибина Л.М., Бурдина Е.И., Мауэр Д.К.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
skibina@sfedu.ru

Применение растворов с добавками поверхностно-активных и комплексообразующих веществ, сочетающих достоинства простых и комплексных электролитов, позволяет получать в интенсивном токовом режиме равномерные мелкокристаллические покрытия. Выяснение особенностей их влияния на протекание электродных реакций весьма важно для эффективного регулирования скорости электровосстановления и качества катодных осадков. Из различных классов биологически активных координационных соединений привлекают внимание комплексы, содержащие в качестве лигандов азотсодержащие гетероциклы.
Известно, что включение ε-капролактама (**ε-КЛ**) [1] и N-метилпирролидона (**N-МП**) [2] в состав медных покрытий существенно повышает их износостойкость. В данной работе исследованы кинетические особенности соосаждения меди с этими циклическими лактамами и в присутствии их структурного аналога – пирролидина (**ПД**), а также проведен сравнительный анализ их эффективности в сульфатных средах.
Анализ хронопотенциограмм показал, что в отсутствие добавок произведение $i\tau^{1/2}$ практически не изменяется с увеличением i, что свидетельствует об отсутствии кинетических затруднений при разряде простых гидратированных ионов Cu^{2+}. В присутствии КЛ произведение $i\tau^{1/2}$ монотонно растет с увеличением i, что указывает на участие в электродной реакции комплексных частиц, восстанавливающихся из адсорбционного слоя. Однако величина Г, характеризующая величину адсорбции электроактивных частиц, невелика и составляет $0{,}36*10^{-8}$ моль/$см^2$ при c_L^0 = 0,1 моль/л. Комплексные соединения меди формируются в адсорбционном слое, что подтверждается изменением степени заполнения поверхности катода от концентрации добавки. Далее в разряде участвуют комплексные соединения в условиях преимущественной адсорбции на поверхности молекул КЛ.
Введение ПАВ с азотом в пятичленном цикле (МП и ПД) приводит к усилению комплексообразования в объеме электролита: произведение $i\tau^{1/2}$ линейно уменьшается с ростом i, что может свидетельствовать о формировании достаточно прочных комплексных частиц, разряду которых предшествует их замедленная диссоциация**.** Причем в присутствии всех ПАВ скорость электродной реакции снижается ~ в 2 раза.

Результаты трибологических исследований показали, что присутствие МП и КЛ в составе медьполимерных покрытий способствует улучшению их антифрикционных свойств. Отмечено снижение удельного износа таких покрытий и с увеличением объемной концентрации МП: $J_м$ = 6,7*10^{-4} г/мм^2 у чистого металла, 3,5*10^{-4} г/мм^2 при c_L^0 = 10^{-4} моль/л и 1,3*10^{-4} г/мм^2 при c_L^0 = 0,1 моль/л [3]. Также установлено снижение коэффициента трения и модуля Юнга у покрытий, сформированных из электролита с концентрацией МП c_L^0 = 0,1 моль/л [2].

1. В.В.Кузнецов, Л.М. Скибина. и др. *Защита металлов*. 2003, **39**, № 2, 172-175.
2. Л.М.Скибина, Е.И. Бурдина, А.А.Кужаров, А.И.Соколенко. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014, **50**, № 3, 325-330.
3. В.В.Кузнецов, Л.М. Скибина. и др. *Защита металлов*. 2005, **41**, № 5, 463-466.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИДА-6

Алексеев Е.А., Головушкин Б.А., Лабутин А.Н.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
eugene-17@mail.ru

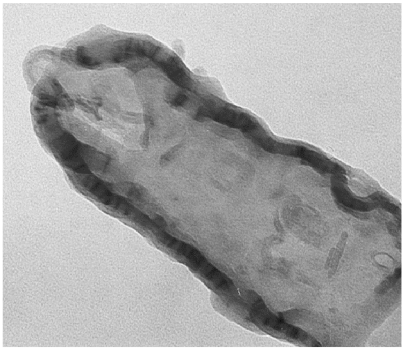
В настоящее время внимание исследователей привлекает синтетический полимер полиамид-6 (поликапроамид), который благодаря своим свойствам находит широкое применение в различных отраслях промышленности. На основе данного полимера можно получать: нити технического назначения, композиционные материалы (ударопрочные, морозостойкие, водостойкие, трудногорючие), а также полимерные концентраты красителей и термостабилизаторы.
Объектом исследования является химический реактор-дополимеризатор, в котором протекает стадия твёрдофазного дополиамидирования в процессе синтеза полиамида-6.
Целью работы являлось построение комбинированной системы управления,состоящей из двух оптимальных регуляторов, обеспечивающих максимально быстрый выход реактора-дополимеризатора на стационарный режим и поддержание регулируемой переменной на заданном уровне в условиях случайно действующих возмущений.
Наиболее простым из существующих методов, обеспечивающих максимальное быстродействие системы, является метод «стыковки траекторий», основанный на теореме Фельдбаума. По данной методике определяются времена переключения между максимальным, минимальным и номинальным значениями управляющего воздействия. Для этого строится и решается система из нелинейных алгебраических и трансцендентных уравнений.
Для обеспечения минимума дисперсии ошибки регулирования было получено выражение оптимального закона регулирования по широко известному в литературе методу.
В настоящей работе было проведено компьютерное моделирование разработанной системы управления реактором-дополимеризатором. Анализ полученных результатов подтвердил работоспособность системы. Время регулирования по каналу управления температурой было уменьшено на 10 %, достигнуто снижение дисперсии ошибки регулирования, что должно положительно сказаться на производительности и качестве готового продукта – полиамида-6.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТИВЯ В НАНОСИСТЕМЕ «ГИДРОКСИАПАТИТ – НИТРАТ МАГНИЯ»

Северин А.В., Рудин В.Н.
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, Ленинские Горы, д.1, стр. 3, ГСП-2, 119991
e-mail: helbyv@mail.ru

В человеческом организме количество магния составляет всего несколько десятых или сотых долей процента, однако он играет немаловажную роль в процессах жизнедеятельности. Физиологически активным является ионизированный магний. Гипомагниемия – самая распространенная причина гипокальциемии. При восполнении магния уровень кальция быстро нормализуется. Это является одной из важных причин выбора в качестве объекта исследования ионов Mg. Гидроксиапатит (ГАП) в качестве сорбента выбран как неорганический матрикс костной ткани и регулятор кальциевогои фосфорного баланса в организме.

Целью работы являлось: установление особенности сорбции нитрата магния из водных растворах на гидроксиапатит с различной текстурой и определение влияния, которое адсорбция ионов Mg оказывает на зарождение, рост, агрегацию и текстурирование гидроксиапатита в процессе его синтеза.
Для работы использовали три типа ГАП: высокодисперсный ГАП, ГАП прогретый при 90^0C и сферические гранулы, состоящие из наночастиц ГАП с $S_{уд}$ -170, 90 и 72 $м^2$/г, соответственно. Используя эти препараты, проводили эксперименты по сорбции Mg^{2+} с получением кинетики и изотермы адсорбции. Все изотермы снимали при температуре 20^0C. Было выявлено, что адсорбционное равновесие достигается в течение суток. При введении ионов магния в синтез ГАП проводили морфологический анализ образцов с помощью сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии. По полученным данным рассчитывалось влияние адсорбции на функции распределения частиц по размерам. Показано, что прогретый ГАП, в отличие от высокодисперсного, обладает меньшей свободной удельной поверхностью, имеет более совершенную морфологию кристаллов, в то время, как на боковых гранях высокодисперсного ГАП находится большое количество изломов. Однако, видно, что адсорбция ионов магния слабо зависит от текстуры гидроксиапатита. Это объясняется тем, что магний сорбируется преимущественно на боковых гранях кристалла (см. рисунок), а они в свою очередь остаются доступными в различно-текстурированном гидроксиапатите. Из обсчета функций распределения кристаллов по размерам было вычислено, что доля площади боковых граней высокодисперсного ГАПа составляет 10-12% от общей площади кристаллов. Этим можно объяснить вид изотермы адсорбции на высокодисперсном ГАПе, которая имеет перегиб. По-видимому, сначала идет заполнение магнием боковых граней кристалла, а в дальнейшем - адсорбцию на плоских гранях. В работе показано, что ионы магния тормозят агломерационный рост и кристаллизацию первичных частиц ГАП. Кроме того доказано, что ионы магния в процессе адсорбции не образуют собственной фазы и не встраиваются в структуру гидроксиапатита.

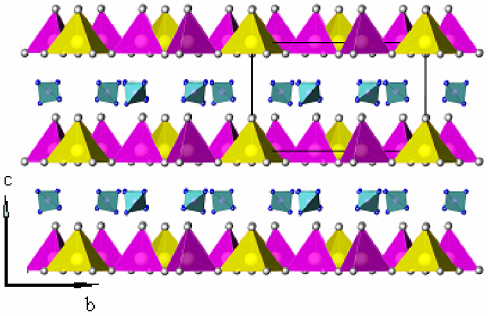


СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ТРИВАНАДАТА ДИАММОНИЯ $(NH_4)_2V_3O_8$

68

Подвальная Н.В.,[1], Городецкий Р.С.,[2] Захарова Г.С.[1], Zhu Q.,[3] Lu Y.[3]
[1]*Институт химии твердого тела УрО РАН Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
[3]*Wuhan University of Technology, Wuhan, P.R. China*
podnat@inbox.ru

Разработан простой и низкозатратный гидрохимический метод синтеза триванадата диаммония $(NH_4)_2V_3O_8$. В качестве прекурсоров использовали метаванадата аммония NH_4VO_3 и сульфат ванадила гидрат $VOSO_4{\cdot}3H_2O$. Изучено влияние концентрационных соотношений исходных компонентов, pH раствора, температуры на фазовый состав продуктов реакции. Найдено, что определяющим фактором получения однофазного $(NH_4)_2V_3O_8$ является кислотность реакционной массы, значение которой следует устанавливать в интервале $7 \le pH \le 10$.
Триванадат диаммония имеет слоистую структуру, образованную изолированными квадратными пирамидами, координированными магнитными V^{4+} ионами, и VO_4-тетраэдрами, сформированными V^{5+}-ионами (рис.). Между ванадий-кислородными слоями расположены катионы аммония. Соединение $(NH_4)_2V_3O_8$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: a = 8.902(1) Å, c = 5.578(6) Å, V = 441.256 $Å^3$. Согласно данным ДСК-ТГ анализа триванадат диаммония термически устойчив до 267^0C. Температура максимума экзоэффекта, описывающего процесс термолиза, равна 342^0C. Спектроскопией в ИК-, УФ- и видимой области спектра изучены структурные особенности $(NH_4)_2V_3O_8$. Рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны - 3.0 эВ. Методом БЭТ определены удельная поверхность, равная 1.42 г/$м^2$, и преимущественный диаметр пор, находящийся в интервале 5.7 ÷ 16.2 нм.



Кристаллическая структура $(NH_4)_2V_3O_8$ вдоль оси *a*.

Изучены вольт-амперные характеристики $(NH_4)_2V_3O_8$ как потенциального катодного материала. Триванадат

диаммония проявляет ионоселективные свойства в водных растворах электролитов. Установлено, пленочный твердофазный электрод с ионочувствительной мембраной на основе $(NH_4)_2V_3O_8$ обладает аммонийной функцией в интервале $1 \leq pC_{NH_4^+} \leq 4$ с угловым коэффициентом 46 ± 2 мВ/ $pC_{NH_4^+}$.

Таким образом, триванадат диаммония представляет интерес как перспективный катодный материал литиевых источников тока, а также как сенсор для эффективного определения концентрации ионов аммония в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (проект № RFMEF161314X0002) и РФФИ-ГФЕН Китая (проект № 16-53-53069).

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОДНО - И МНОГОЗАМЕЩЕННОГО ОКСИДА ЦЕРИЯ И СУСПЕНЗИЙ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕТОДЕ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Калинина Е.Г.[1,2], Меньщикова А.В.[2], Пикалова Е.Ю.[2,3], Саматов О.М.[1]
[1]*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
[3]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
kalinina@iep.uran.ru

Актуальным развитием исследований в области технологии создания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является применение материалов электролитов с высокой проводимостью в интервале температур 500-750ºС для сохранения высоких мощностных показателей среднетемпературного ТОТЭ и снижение сопротивления электролита за счет его толщины (применение тонкопленочных технологий). В этой связи перспективными являются твердые растворы на основе CeO_2, которые обладают высокой ионной проводимостью, в 4 - 5 раз превышающей проводимость YSZ при температурах ниже 800ºС. Среди тонкопленочных технологий формирования структур ТОТЭ наиболее технологически гибким и привлекательным является метод электрофоретического осаждения (ЭФО) [1]. В литературе в основном представлены данные по получению пленок ТОТЭ электрофоретическим осаждением нанопорошков $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SDC), $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (GDC), полученных методом сжигания геля с использованием поливинилового спирта (ПВС) и нанопорошка широко распространенного электролита YSZ, произведенного известными фирмами Tosoh (Япония) и Sigma-Adrich (UK) [2]. Как показано в наших более ранних работах технология получения стабильной суспензии для ЭФО упрощается при использовании слабоагрегированных нанопорошков, получаемых методом лазерного испарения конденсации (ЛИК) [3]. Естественным направлением развития исследований в этой области является проведение сравнительного анализа нанопорошков $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (CSO) и $Ce_{0.8}(Sm_{0.75}Sr_{0.2}Ba_{0.05})_{0.2}O_{2-\delta}$ (CSSBO), полученных методом ЛИК, а также свойств суспензий на их основе для применения в методе ЭФО. В результате проведенного исследования было установлено, что наночастицы CSO и CSSBO имели форму близкую к сферической, их средний диаметр составил 9 и 15 нм, соответственно. Ультразвуковой обработкой получены устойчивые суспензии нанопорошков в смешанной среде изопропанол-ацетилацетон, для которых исследован фракционный состав, изучены зависимости дзета – потенциала от pH. Показано, что максимальные положительные значения дзета – потенциала, благоприятные для проведения ЭФО, реализуются в слабокислых средах в диапазоне pH = 4 - 6.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00025-а, стипендии Президента Российской Федерации № СП-536.2015.1 и темы государственного задания № 0389-2014-0002.

1. I. Corni, M.P. Ryan, A.R. Boccaccini. J. European Ceram. Soc, 2008, **28**, 1353-1367.
2. H. Xu, I.P. Shapiro, P. Xiao. *J. European Ceram. Soc*, 2010, **30**, 1105–1114.
3. Yu.A. Kotov, V.V. Osipov, M.G. Ivanov, et. al. *Technical physics,* 2002, **47**, 1420-1426.

РАЗРАБОТКА НЕПРЕРЫВНОГО СОВМЕЩЁННОГО ПРОЦЕССА ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ РАСПЛАВОВ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЛАВКИ И ГРАНУЛИРОВАНИЯ ПРОДУКТА

Таран Ю.А.
Московский технологический университет (МИТХТ), Россия, Москва
capsula2@mail.ru

Предложен промышленный аппарат для проведения непрерывного процесса глубокой очистки веществ методом зонной плавки. Аппарат создан на базе вальцового и ленточного кристаллизатора. Приведено общее математическое описание процесса глубокой очистки бинарного расплава, на основе которого

было составлено упрощенное математическое описание и алгоритм его решения, используемые в оценочных инженерных расчетах названных процессов. Детально сам процесс описания инженерных решений и работа пронумерованных узлов даны в [1].

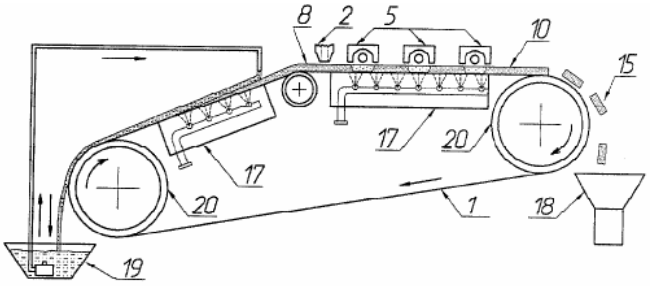
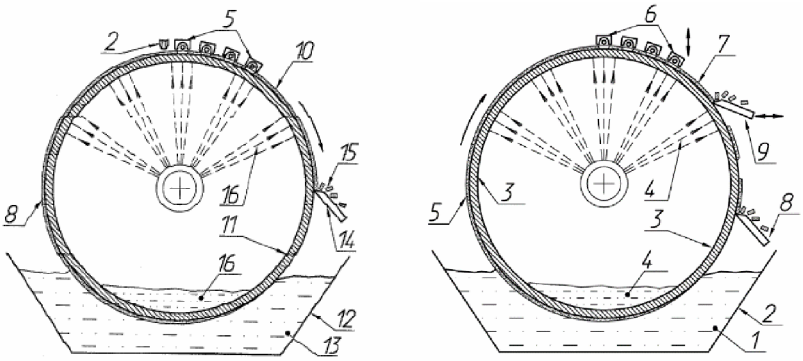


Схема ленточного кристаллизационного аппарата.



а *б*

Вальцовый кристаллизатор: *а* - для полу-непрерывной зонной плавки, б -для непрерывного процесса очистки или разделения веществ совмещёнными процессами фракционирования, направленной кристаллизации на охлаждаемой поверхности и многозонной плавки.

1. Ю.А. Таран, А.Ю. Холин, А.В. Таран, А.Л. Таран. *Кокс и химия,* 2015, **9,** 36-45.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТЕЙ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА ЦЕНТРОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОТ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ (ПЕРЕГРЕВА) В СТЕСНЁННЫХ И НЕСТЕСНЁННЫХ УСЛОВИЯХ НА ПРИМЕРЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ И ЭНАНТИОТРОПНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Таран Ю.А., Захаров М.К., Таран А.Л., Иванов Р.Н., Таран А.В.
Московский технологический университет (МИТХТ), Россия, Москва
capsula2@mail.ru

Процессы гранулирования кристаллизацией капель расплавов в потоке хладоагента (приллирование) и на охлаждаемых поверхностях применяются в химической и смежных отраслях промышленности. Ход процесса гранулирования, структура кристаллической фазы, качественные показатели продуктов, их товарный вид определяются явлениями переноса в фазах и кинетикой кристаллизации и энантиотропных полиморфных превращений в кристаллической фазе. Количественно последние представляют собой зависимости скоростей зарождения и роста центров превращения от термодинамического стимула. Как правило, кинетика процессов менее изучена, хотя определяет структуру кристаллической фазы и максимальную скорость процесса. Её изучению в работе уделено основное внимание.

Разработаны экспериментальные установки для определения скоростей зарождения и роста кристаллов в расплавах и растворах в «стеснённых» условиях при больших степенях превращения $\eta(\tau) \geq 0{,}1–0{,}3$ и в «нестеснённых» условиях при образовании и росте одиночных кристаллов с одновременной обработкой экспериментальных данных, включая графические (образующейся новой фазы) и аналитические по предлагаемым интер- и экстраполяционным зависимостям с использованием разработанного нами программного обеспечения.

Экспериментально определены скорости зарождения и роста центров кристаллизации, энантиотропных и полиморфных превращений NH_4NO_3 с наполнителями, карбамида с наполнителями, серы, $Al_2(SO)_4$. Впервые для расплавов с высокой температурой кристаллизации (300-400^{0}К) KNO_3, KOH, NaOH, а также

ряда органических веществ и шлаков. Обработкой полученных экспериментальных данных известными из теории кристаллизации зависимостями оценены механизмы превращения и ряд трудноопределимых физико-химических параметров, таких как поверхностная энергия на межфазной границе, энергия активации самодиффузии, частота нуклеации.

Впервые на вновь созданной установке получен экспериментально обоснованный ответ на вопрос о соотношении скоростей зарождения и роста кристаллов в условиях образования поликристаллического фронта (стесненные условия) и в случае образования и роста одиночных кристаллов (нестесненные условия). Впервые установлено, что скорости зародышеобразования в стесненных и нестесненных условиях различаются незначительно 10–20% ±2% с вероятностью 90% в большую сторону, то скорости роста кристаллов различаются значительно (~ на 1–1,5 порядка). Возможно это объясняет невоспроизводимость результатов, полученных разными авторами в различающихся условиях. Т. о. физико-химические и кристаллографические исследования, надо проводить по экспериментальным данным для одиночных кристаллов, а расчёт динамики движения межфазных границ и другие инженерные расчёты, используя скорость стесненного роста кристаллов. Изложенное относится и к другим видам превращений со структурной перестройкой исходной системы.

Возможная погрешность процессов, происходящих в измерительных ячейках экспериментальных установок оценена методом натуральных масштабов.

ВЛИЯНИЕ РАВНОВЕСИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ АМИНОКИСЛОТ НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ЦИНКА С КОБАЛЬТОМ И НИКЕЛЕМ

Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Бычкова С.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
sergei_gridchin@mail.ru

Электролитическое осаждение цинксодержащих бинарных сплавов из растворов соединений, образующих устойчивые растворимые комплексы, является перспективным способом нанесения антикоррозионных покрытий на стальные изделия. В то же время, введение в электролит различных органических и неорганических лигандов существенно усложняет характер ионных равновесий и затрудняет идентификацию разряжающихся на катоде частиц и установление механизма соответствующих электрохимических реакций. Поэтому экспериментальное исследование и математическое моделирование химических равновесий в многокомпонентных системах является одной из наиболее актуальных задач при разработке электролитов для получения новых защитных покрытий.

В настоящей работе методами потенциометрии, спектрофотометрии, калориметрии и вольтамперометрии исследованы протолитические и координационные равновесия серина, гомосерина, треонина, глицина, валина, α- и β-аланина, таурина, глутамина, аспарагина, аспарагиновой, глутаминовой кислот с ионами цинка(II), кобальта(II) и никеля(II), а также реакции электровосстановления указанных ионов металлов и их комплексов.

При 298.15 К в интервале значений ионной силы от 0.1 до 1.5 моль/л определены термодинамические характеристики (lgK, $\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$) процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования в системах металл + аминокислота. Проанализировано влияние природы и концентрации «фонового» электролита на реализацию исследованных равновесий. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики 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).

Исследованы процессы электроосаждения цинка, кобальта, никеля и их сплавов на сталь 08КП из ряда перспективных комплексных систем. Полученные результаты использованы для моделирования соответствующих химических и электрохимических реакций. Проанализировано влияние конкурирующих равновесий комплексообразования и кислотно-основного взаимодействия в растворах аминокислот на электрохимические процессы, протекающие на поверхности электрода.

Предложены новые составы электролитов для получения гальванических сплавов цинк-кобальт и цинк-никель. Результатом использования в составе электролитов хелатообразующих лигандов 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 рамках НИИ ТиК ИГХТУ при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00360-а).

ВЫРАЩИВАНИЕ ВЫСОКООДНОРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Коробейникова Е.Н.[1], Прохоров И.А.[1], Серебряков Ю.А.[1], Захаров Б.Г.[1],
Сидоров В.С.[1], Власов В.Н.[1], Артемьев В.К.[2]
[1]Россия, Калуга, НИЦ "Космическое материаловедение"
Филиал ФГБУН Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН
[2] Россия, Обнинск, ФГУП ГНЦ РФ–ФЭИ.
E-mail:kmikran@spark-mail.ru

Повышение макро- и микрооднородности распределения легирующей примеси и совершенства структуры в выращиваемых монокристаллах полупроводников являются одними из важнейших задач материаловедения. С развитием субмикронной- и наноэлектроники эта проблема становится еще более актуальной. Для воспроизводимости параметров микросхем пространственные размеры микронеоднородностей свойств в выращиваемых кристаллах, на подложках из которых формируются микросхемы, должны быть такого же порядка величины. Применение высокосовершенных и высокооднородных материалов позволяет значительно улучшить функциональные характеристики электронных устройств.

Решение проблемы однозначно связано с управлением процессами тепломассопереноса в расплаве таким образом, чтобы обеспечить получение необходимых качественных показателей. Сильная термогравитационная конвекция в расплавах приводит к нестабильности параметров роста и появлению микронеоднородностей распределения примеси в виде полос роста с периодом расположения в несколько десятков микрон. Минимизация конвективных процессов в расплаве позволяет значительно повысить качество выращиваемых кристаллов. В пределе приближение к диффузионным условиям тепломассопереноса дает возможность проводить рост монокристаллов на основе самоорганизации структурных элементов и получать более однородные кристаллы. Такие условия при выращивании кристаллов полупроводников могут быть реализованы на основе различных технологических усовершенствований.

Разработанные технические и технологические подходы с учетом результатов математического моделирования процессов тепломассопереноса в расплавах полупроводников (на примере Ge:Ga и GaSb:Te) на основе разработанной сопряженной математической модели позволили минимизировать вышеперечисленные возмущающие воздействия для получения высокооднородных кристаллов. Полученные знания были использованы для усовершенствования конструкции теплового блока-кристаллизатора и системы управления. Это обеспечило повышение точности управления тепловыми условиями в ходе процесса кристаллизации и позволило оптимизировать условия кристаллизации при росте легированных кристаллов полупроводников вертикальным методом Бриджмена с осесимметричным подводом тепла сверху. При этом в расплаве значительно ослабляется термогравитационная, термокапиллярная и вибрационная виды конвекции и формируются близкие к диффузионным условия тепломассопереноса, необходимые для получения высокосовершенных монокристаллов. Эксперименты по направленной кристаллизации GaSb(Te) в условиях ослабленной конвекции показали, что реализованные условия роста обеспечивают получение кристаллов, значительная часть которых по данным электрофизических и оптических исследований характеризуется высокой степенью микрооднородности свойств.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области (проект № 14-42-03034)».

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Иванов К.В., Агафонов А.В., Алексеева О.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново153045, 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 титатанат кальция ($CaTiO_3$), 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.

Для получения титана кальция используют растворные (золь-гель, со-осаждение, гидротермальный) и твердофазные способы. Традиционно твердофазный синтез смеси осуществляют путём спекания $CaCO_3$ с TiO_2 при температуре 1300°C. Однако синтез керамического материала данным методом имеет ряд недостатков, таких как длительная высокотемпературная обработка, неоднородное распределение полученных частиц в микрометровом диапазоне, образование агломератов и наличие примесей.

Использование методов механохимии позволяет снизить температуру отжига материала и фазовых превращений, осуществлять синтез ультрадисперсных биокерамических порошков и повысить реакционную способность частиц за счет увеличения площади поверхности образцов. Механохимический синтез традиционно проводят в мельницах высокой интенсивности, таких как вибро-планетарных- и колебательных. Наиболее широко используемыми являются планетарные мельницы с мелющими телами в форме шаров выполненных из стали, корунда или циркония. При этом свойства полученных механохимическим способом порошков щелочноземельных титанатов будут зависеть от типа используемых мельниц, мелющих тел и условий механохимической обработки.
Цель работы твердофазный синтез титаната кальция по керамической технологии и исследование его структуры, сорбционных свойств, фотокаталитической активности в реакции фотодеструкции органического красителя родамина Б.
В работе представлена методика механохимического синтеза $CaTiO_3$. Использование данного метода позволяет получить титанат кальция непосредственно при механохимической активацией исходной смеси $Ca(OH)_2$ и TiO_2, что существенно снижает энергозатраты на его производство. Проведено исследование структурных изменений, которые претерпевает синтезированный материал в процессе отжига при 120°C, 200°C, 400°C, 600°C и 800°C. Размер частиц и удельную площадь поверхности синтезированного и прокаленного порошков при 800°C измеряли методами лазерной дифракции ("Analysette 22") и низкотемпературной (77K) адсорбции–десорбции паров азота, соответственно. Фазовый состав полученных материалов исследовали методом дифракции рентгеновских лучей. На основании исследований распределения частиц по размерам найдено, что синтезированный и прокаленный порошки содержат наночастицы с размерами 377 и 422 нм. Обнаружено, что исследуемые образцы $CaTiO_3$ отожжённого при 120°C и 800°C имели удельную площадь поверхности 46 и 7 $м^2/г$, соответственно, при этом средний размер пор порошков составлял 4 нм. Методом дифракции рентгеновских лучей установлено, что не прокаленный образец имеет примеси $CaCO_3$ и TiO_2, удаление которых завершается при 600°C.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-43-03034-р_центр_а)

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Краев А.С., Агафонов А.В.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия.
ask@isc-rac.ru

Электрореологический эффект представляет собой быстрое обратимое изменение вязкости дисперсий порошков электрореологически активных материалов в диэлектрических жидкостях при наложении внешних электрических полей. Благодаря многообещающим перспективам практического применения в разнообразных электроуправляемых устройствах – демпферах, клапанах, жидкостных муфтах сцепления и многих других, осуществляющих регулируемое сопротивление приложенной силе, электрореологический эффект интенсивно исследуется. В последние несколько лет, для получения высоко активных электрореологических жидкостей, синтезируются и изучаются различные системы, включая полупроводниковые полимеры, частицы, построенные по типу ядро - оболочка, нанокомпозиты и т.д.
Наноразмерные порошки диоксида титана, являются перспективными наполнителями электрореологических жидкостей. Вместе с тем, величина электрореологического эффекта в значительной мере зависит от метода получения диоксида титана. Целью данного исследования являлось выявление условий синтеза на физико-химические характеристики наноразмерного диоксида титана и зависимость от этих характеристик величины электрореологического эффекта. Для получения диоксида титана использовали золь-гель синтез в водном растворе со значительным избытком воды по отношению к изопропилату титана $H_2O/Ti(C_3H_7O)$=673 и определенными значениями pH, равными 2, 4, 7 и 11. Для измерения электрореологической активности суспензий на основе полученных материалов использовали установку для измерения нагрузки при растяжении-сжатии в условиях наложения на межэлектродный зазор постоянного электрического поля. В качестве характеристики электрофизических свойств электрореологической жидкости использовали диэлектрические спектры суспензий полученных материалов в интервале частот от 25 Гц до 10^5 Гц, которые измеряли с помощью RCL - метра E7-20 при комнатной температуре. Нанопорошки синтезированного диоксида титана охарактеризованы с помощью методов рентгенофазового анализа, динамического светорассеяния, ИК-спектроскопии, термического анализа, определения предела текучести и диэлектрических измерений. Проведен сопоставительный анализ влияния физико-химических характеристик диоксида титана на величину электрореологического эффекта.

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА, ОБЛАДАЮЩИХ ПОВЫШЕННЫМИ АДСОРБЦИОННЫМИ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Герасимова Т.В., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново153045, Российская Федерация
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, нанострежни 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

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-03-00502-А – «Мягкий синтез наноструктур титанатов переходных металлов для применения в экологическом фотокатализе».

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ТЕЛЛУРА И КАДМИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Федоров В.А.[1]Потолоков Н.А.[2], Колганов В.М.[2], Менщикова Т.К.[1], Мыслицкий О.Е.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,*
119991.Москва, Ленинский пр. 31. fedorov@igic.ras.ru[2]
[2]*НИИ Материалов электронной техники, Калуга, Россия*

Развитие технологии полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ связано с необходимостью использования высокочистых исходных материалов, в частности, теллура и кадмия. Известно большое количество публикаций, в которых рассмотрены основные закономерности процессов кристаллизации и технология получения особо чистых веществ.

В настоящей работе обобщены результаты систематических исследований физико-химических основ глубокой очистки теллура и кадмия методом направленной кристаллизации и зонной плавки. Особое внимание уделено разработке, обоснованию и реализации в опытно-промышленном варианте комплексной технологической схемы получения продуктов с содержанием лимитируемых примесей на уровне $1\cdot10^{-5}$мас.%. С целью определения эффективных коэффициентов распределения примесей ($K_{эф.}$)в системе «расплав – кристалл» исследован характер распределения примесей B, Mg, Al, Si, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Mo, In,Ag и Pb при направленной кристаллизации теллура и кадмия. Результаты экспериментов (длина слитка – 300 мм, скорость кристаллизации 20 мм/ч.) показывают, что в теллуре примеси имеют значения $K_{эф}<1$ в пределах от 0,58±0,07 для Ni до 0,080±0,014 для Mn. В кадмии магний и серебро концентрируются в твердой фазе, для остальных примесей $K_{эф.}<1$. При направленной кристаллизации кратность очистки N при выходе годного 80% имеет значение в теллуре: от 1,4 по Ni до 7 по Mg и в кадмии от 1,2 по Ni до 8 по Si и является недостаточной для получения конечного продукта требуемого качества. В связи с этим изучено распределение примесей в условиях зонной плавки. Найдено, что характер распределения примесей по длине слитка соответствует значениям $K_{эф.}$ и

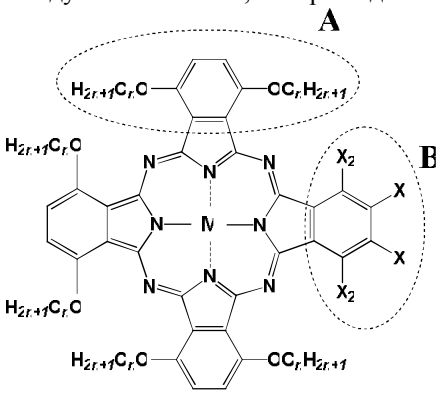
свидетельствует о возможности достижения более эффективной очистки от большинства рассмотренных примесей. Наиболее трудноудаляемыми примесями являются Ni, Cr, Fe, Si в кадмии, Ni, Cr, Ca в теллуре (величина N при n=12, скорости перемещения 20 мм/ч. и выходе годного 87 – 92% составляет соответственно 25, 75. 100, 110 и 75, 120, 200). При числе проходов зоны более 12 не наблюдалось существенного изменения в распределении примесей по длине слитка.

На основании полученных результатов разработана комплексная технологическая схема очистки теллура и кадмия, включающая предварительную очистку исходного сырья путем простой перегонки, последующее зонное рафинирование, финишную горизонтально-направленную кристаллизацию. Качество теллура и кадмия после очистки составляет более 99,99999 мас.% по 20-и примесям , что обеспечивает получение кристаллов теллурида кадмия с существенным улучшением их качества: плотность дислокаций снижается в 4 – 6 раз при снижении общего расхода материала на их изготовление в 1,5 – 1,9 раза. Технологическая схема получения высокочистых теллура и кадмия реализована в опытно-промышленном варианте.

СМЕШАННО-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ КАК МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Усольцева Н.В.[1], Смирнова А.И.[1], Казак А.В.[1], Галанин Н.Е.[2], Шапошников Г.П.[2]
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
antonia_smirnova@mail.ru

С момента создания в середине прошлого века солнечных батарей на основе монокристаллического кремния поиск их усовершенствования не прекращается. В конечном итоге эффективность превращения солнечной энергии в электрическую достигла 25%. Поскольку эти устройства сохраняют ряд недостатков, внимание ученых направлено на получение более дешевых и эффективных материалов, например органических полупроводников. К ним относятся гетероциклические соединения и дискотические мезогены, молекулы которых могут организовываться в колонны, тем самым увеличивая перенос зарядов. Для повышения их КПД обычно используются композиции, которые содержат наряду с органическими полупроводниками – стеклующиеся полимеры. Тонкопленочные полупроводниковые материалы должны обладать особыми физико-химическими свойствами: абсорбцией в широкой области солнечного спектра с высоким молярным коэффициентом погашения, значительной разницей энергий между ВЗМО/НСМО, материал должен стекловаться, оптимально в мезофазе.



Ia: M = $2H^+$, X_1 = Cl, X_2 = H
Ib: M = Cu^{2+}, X_1 = Cl, X_2 = H
Ic: M = Zn^{2+}, X_1 = Cl, X_2 = H
Id: M = InCl, X_1 = Cl, X_2 = H

IIa: M = $2H^+$, X_1 = X_2 = Cl
IIb: M = Cu^{2+}, X_1 = X_2 = Cl
IIc: M = Zn^{2+}, X_1 = X_2 = Cl

n = 8, 16

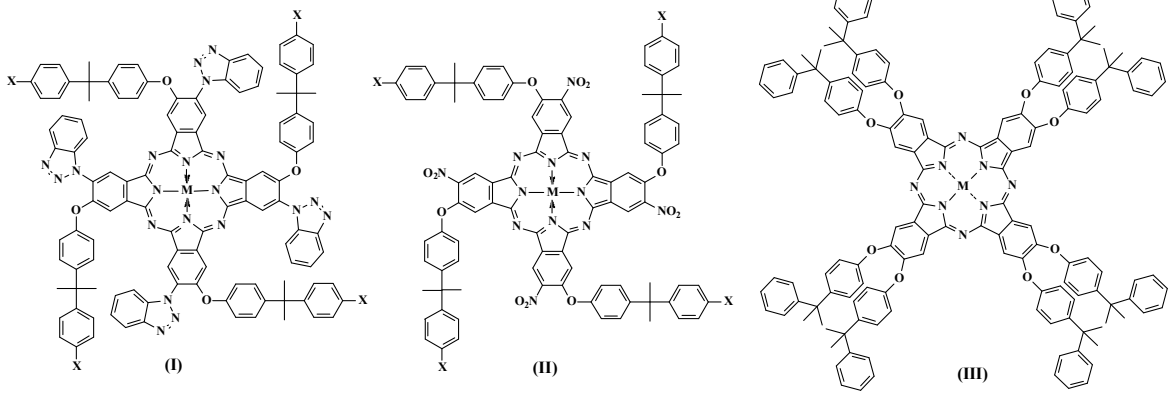
В докладе сообщается о синтезе и исследовании физико-химических свойств новых дискотических мезогенов – производных фталоцианина и их металлокомплексов, которые могут удовлетворять всем указанным выше требованиям. Представлено получение тонкопленочных наноматериалов на основе этих фталоцианинов, а также данные по их оптическим и фотовольтаическим свойствам в пленках. Замещение в одной молекуле донорными и акцепторными группами создает уникальные условия формирования комплексов с переносом заряда, что придает особые свойства этим соединениям в объеме и тонких пленках. Показано, что все исследуемые соединения, за исключением индиевого комплекса, проявляют термотропную мезофазу, тип которой зависит от числа атомов хлора и длины алкоксильных заместителей, введенных в молекулу фталоцианина и при охлаждении склонны к стеклованию. Полученные результаты позволяют предложить представленные смешанно-замещенные фталоцианины для использования в оптических, наноэлектронных и органических фотовольтаических устройствах.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ на 2014-2016 гг и частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-03-00883а и № 16-37-50026 мол_нр)

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА В РЯДУ ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С 4-(1-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛЭТИЛ)ФЕНОКСИГРУППАМИ

Бумбина Н.В.[1], Знойко С.А.[2], Акопова О.Б.[1], Усольцева Н.В.[1], Серова М.А.[2], Савинова А.И.[2], Майзлиш В.Е.[2], Шапошников Г.П.[2]
[1]*Ивановский государственный университет, НИИН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ, Иваново, Россия*
n_bumbina@mail.ru

В последнее время арилоксизамещенные фталоцианины и их комплексы с различными металлами в координационном узле интенсивно исследуются для создания новых перспективных наноматериалов. Особый интерес вызывает изучение их жидкокристаллических представителей. По-прежнему актуальным остается поиск связи химического строения различных производных фталоцианина с проявлением мезоморфизма. Так в [1, 2] установлено, что тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианин меди **(I)** [1] и его сульфо- и сульфамоильные производные [2] проявляют мезоморфные свойства и способность стекловаться с сохранением текстуры мезофазы.



(I) M = Cu, Ni; X = SO_3H, $SO_2NHC_{18}H_{37}$

(II) M = Cu, Ni; X = H, SO_3H, $SO_2N(C_2H_5)_2$, $SO_2NHC_{18}H_{37}$

(III) M = Cu, Ni

С целью изучения влияния химического строения октазамещенных фталоцианинов на их жидкокристаллические свойства было проведено варьирование природы заместителя, введенного в *орто*-положение к 4-(1-метил-1-фенилэтил) феноксигруппе путем синтеза как высоко симметричных производных фталоцианина **(III)** с фрагментами 4-(1-метил-1-фенилэтил)фенола, так и соединений, содержащих в качестве электроноакцепторного фрагмента нитрогруппы **(II)** вместо фрагментов 1-бензотриазола **(I)**. Предварительно с целью выявления способности производных фталоцианина **(II**, **III)** формировать термотропную мезофазу, нами выполнен прогноз мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов, с помощью расчета и анализа молекулярных параметров. Данные прогноза проверены путем синтеза исследуемых соединений.

Работа выполнена при поддержке базовой части государственного задания №795 (ИГХТУ) и гранта Минобрнауки РФ НИР № 4.106.2014К (ИвГУ).

1. С.А. Знойко, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников, В.В. Быкова, Н.В. Усольцева *Жидк. крист. и их практ. использ.*, 2011, **4**, 69 – 79.
2. С.А. Знойко, О.Б. Акопова, Н.В. Бумбина, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников, Н.В. Усольцева *Макрогетероциклы*, 2014, **7,** 425 – 428.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦЕОЛИТА LTA

Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Кульпина Ю.Н., Газахова С.И., Хмылова О.Е.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
pv@isuct.ru

В работе было исследовано влияние механохимической активации (МХА) в ролико-кольцевой вибромельнице и ультразвуковой обработки (УЗО) с частотой 22 кГц суспензии $Al_2Si_2O_7$:NaOH:Al_2O_3 = 6:12:2 и последующей термической обработкой при 650°С на процессы гидротермальной кристаллизации (ГТК) цеолита LTA в 2М растворе NaOH.

После МХА и ТО в системе присутствует до 60 мас.% плохоокристаллизованного цеолита LTA (рис., *М1*) [1,2]. УЗО с последующей ТО дает образование $Na_6Al_4Si_4O_{17}$ и $Na_8Al_4Si_4O_{18}$ (рис., *У1*).
ГТК в обоих случаях обеспечивает синтез цеолита LTA с высокой степенью кристалличности (табл.). Основное отличие в зависимости от способа обработки (МХА или УЗО) заключается в морфологии твердой фазы. Так, в случае использования МХА твердая фаза представляет собой отдельные кристаллы, объединенные в агрегаты слабыми ван-дер-Ваальсовскими взаимодействиями (рис., *М2*). Если же смесь была подвергнута УЗО, система представляет собой более прочные агломераты кристаллитов цеолита LTA (рис., *У2*). Эти агломераты образуются из алюмосиликатов в результате рекристаллизации в щелочном растворе. Отметим также, что использование МХА позволяет получить кристаллиты цеолита LTA, размер ОКР которых более чем в 4 раза превышает размер ОКР кристаллитов цеолита, полученных с использованием УЗО. Кроме того, дефектность кристаллитов LTA в случае МХА исходной смеси в 2 раза меньше, чем у кристаллитов цеолита, полученных с использованием УЗО.

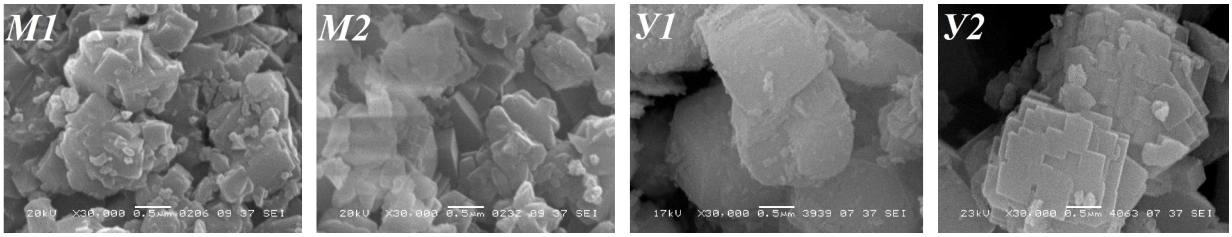


Рис. СЭМ изображения образцов после МХА (*М*) и УЗО (*У*). *1* – ТО; *2* – ТО и ГТК

Таблица.

Параметры кристаллической структуры цеолита LTA

Способ обработки	Фаза	Количество кристаллической фазы, мас.%	Параметр кристаллической решетки, *a*, Å	Размер ОКР, $D_{ОКР}$, нм	Величина микродефор-маций, *ε*, %
МХА, ТО, ГТК	LTA	95	12,36	760	0,07
УЗО, ТО, ГТК	LTA	97	12,09	165	0,13

Выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00163А

1. В.Ю. Прокофьев, Н.Е. Гордина, А.Б. Жидкова. *Ж. прикл. химии*, 2012, **85**, 1108–1113.
2. V.Yu. Prokof'ev, N.E. Gordina, A.B. Zhidkova, A.M. Efremov. *J. Mater. Sci*., 2012, **47**, 5385–5392.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА БЕНТОНИТ/МАГНЕТИТ

Родионова А.Н., Алексеева О.В., Краев А.С., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия,
E-mail: ova@isc-ras.ru

В последние годы значительный интерес уделяется проблеме получения гибридных композитов, содержащих магнитные наночастицы, которые могут быть использованы в качестве магнитоуправляемых сорбентов и носителей лекарственных препаратов. Однако одной из проблем синтеза магнитных частиц является их агломерация. Для стабилизации этих частиц в процессе синтеза могут быть использованы органические и неорганические соединения, в частности, монтмориллонитовые и бентонитовые породы глин.
Целью настоящей работы является получение композита на основе бентонита и магнетита, исследование их структуры и намагниченности.
В качестве объекта исследования использовали бентонит марки «Sigma-Aldrich», США. Магнетизированная глина была получена методом химического соосаждения солей хлорида и сульфата железа в порах и межслоевом пространстве бентонита (молярное соотношение ионов Fe^{3+}/Fe^{2+} в растворе 2:1).
Методом низкотемпературной (77К) адсорбции-десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e определены текстурные характеристики алюмосиликатов. Полученные образцы магнетизированной глины были проанализированы методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе HITACHI TM-1000, оснащенном EDX детектором. Структуру исходного и модифицированного бентонита исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне углов 2θ = 2-70 град на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α-излучение, λ=0,154 нм).

Намагниченность бентонит/магнетита измеряли при температуре 293К на вибрационном магнитометре (ЦКПНО ВГУ, Воронеж).
В соответствие с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции паров азота исследуемые образцы алюмосиликатов можно отнести к мезопористым телам с малым вкладом микропор. Величины удельной площади поверхности и суммарного объема пор у модифицированных образцов имеют более низкие значения по сравнению с исходной глиной. На основании данных энергодисперсионного анализа определено содержание химических элементов в бентонит/магнетите.
Методом дифракции рентгеновских лучей установлено, что при модификации глины магнетитом наблюдается незначительное уменьшение межплоскостного расстояния от 1,26 до 1,21 нм. При этом размеры кристаллитов в композите увеличиваются почти в 2 раза от 5,7 до 10,8 нм, что указывает на встраивание наночастиц Fe_3O_4 в матрицу бентонита.
Выявлено, что зависимости намагниченности полученного композита бентонит/магнетита и композита, прокаленного при температуре 500°С, от напряженности магнитного поля имеют гистерезисный характер. С ростом напряженности магнитного поля наблюдается увеличение намагниченности и при Н=2000 Э происходит насыщение (намагниченность насыщения M_s = 6 $Ам^2$/кг, коэрцитивная сила – 70Э), что может свидетельствовать о ферромагнитных свойствах образца. При этом намагниченность композита после прокаливания не изменяется, что важно для его регенерации.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-43-03034 -р_центр_а)

СОИЗМЕЛЬЧЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ $Z/CaO/Al(OH)_3$ (Z = ZnO ИЛИ $Zn_4CO_3(OH)_6$)

Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Петухова Н.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
pv@isuct.ru

В работе были исследованы процессы соизмельчения в вибрационной мельнице и последующей гидротермальной обработкой композиций $ZnO/CaO/Al(OH)_3$ и $Zn_4CO_3(OH)_6/CaO/Al(OH)_3$. Только в смесях с ZnO было обнаружено образование новой фазы $Ca(Zn_2(OH)_6)\cdot H_2O$ (рис.). Кристаллы основного цинката кальция имели призмоидальную форму.

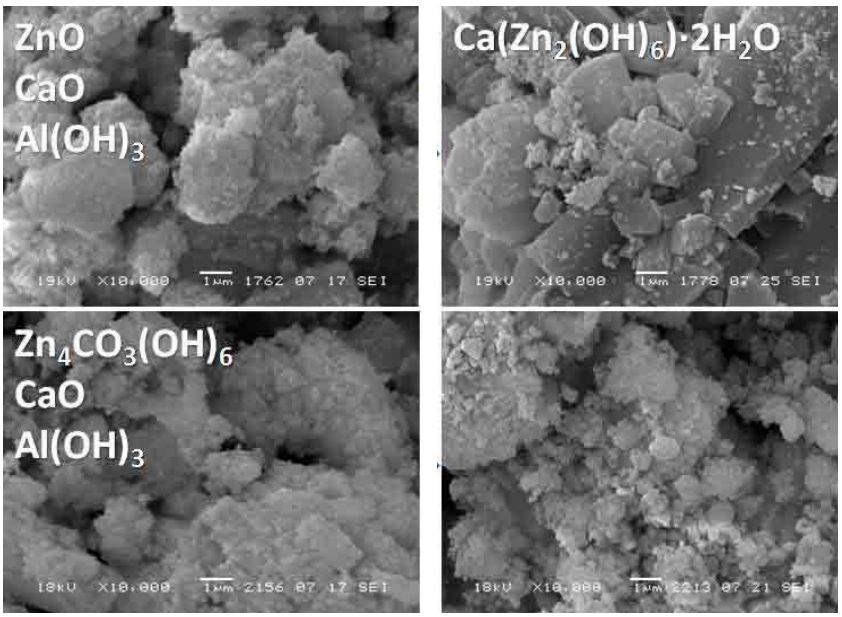


Рис. СЭМ изображения композиций до обработки (*слева*) и после соизмельчения и кристаллизации (*справа*)

Было установлено, что процессы соизмельчения и кристаллизации сопровождаются гидратацией поверхности частиц. Это является причиной выравнивания кислотно-основных свойств композиций. Было показано, что количество гиббсита в композиции влияет на характер изменения параметров кристаллической структуры [1].

1. V.Yu. Prokof'ev, N.E. Gordina, A.M. Efremov. *J. Mater. Sci. Eng.*, 2015, **4**, 195.

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ПЕНТАОКСИДОВ $Nb_{2(1-Y)}Ta_{2Y}O_5$

Щербина О.Б., Палатников М.Н., Ефремов В.В.
ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, Россия
shcerbina@chemy.kolasc.net.ru

Интерес к исследованию керамических смешанных пентаоксидов $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, полученных в сверхнеравновесных условиях, в частности при сверхбыстрой закалке, высок, поскольку данные материалы в зависимости от способа формирования могут обладать повышенной термостойкостью и улучшенными механическими характеристиками [1]. Оксиды $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ составов y = 0.068; 0.111; 0.363 в виде таблетки или «горки» порошка размещали в центре фокального пятна концентратора лучистой энергии на поверхности «наковальни», представляющей собой медное охлаждаемое проточной водой блюдечко. Полученный при температурах до 3500 К расплав, подвергали сильному удару «молотом», в результате чего расплав растекался тонким слоем (плёнкой) между двумя холодными поверхностями с высокой степенью теплоотдачи. Скорость охлаждения расплава при этом достигала значений ~ 10^6 – 10^7 К/с [2]. Приготовленные образцы $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ представляют собой очень хрупкие самостоятельные или расположенные на подложках соответствующих керамических оксидов пленки толщиной около 200 мкм. Микроструктура закаленных образцов $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, изученная с помощью SEM LEO 420, неоднородна: наряду с аморфизированной фазой присутствуют сильно деформированные структурные образования – кристаллиты толщиной от 200 нм до 2мкм. С увеличением содержания Та доля игольчатых кристаллитов до 200 нм увеличивается. Упругие и механические свойства образцов изучались с помощью зондового микроскопа - нанотвердомера «NANOSKAN». Нанотвердость закаленных образцов определялась при нагрузках 25-30 мН, так как при меньших нагрузках царапины на образцах не появлялись. Результаты измерений представлены в таблице 1. Свойства закаленных $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ (пленок) сравнивались со свойствами изученных ранее керамических $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, полученных по традиционной керамической технологии (ТКТ) и путем светотермической обработки в фокальной зоне оптической печи (КСП) [1].

Таблица.

Микротвердость и модуль Юнга керамических $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$

Вид керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$		Микротвердость, Н, ГПа	Модуль Юнга, Е, ГПа
y = 0.068	ТКТ	6,37±0,65	141,3±1,6
	КСП	6,34±0,94	153,4±0,7
	Закалка	29,3±1,86	223,4 ±1,3
y = 0.111	ТКТ	5,45±0,78	124,0±2,8
	КСП	6,78±0,99	141,4±1,5
	Закалка	24,18±2,24	274,2±4,1
y = 0363	ТКТ	5,57±0,5	114,8±1,5
	КСП	5,06±1,04	131,7±5,2
	Закалка	23,7±3,4	279,7±2,9

Следует отметить существенное повышение прочностных характеристик (Е) и нанотвердости (Н) закаленных образцов пентаоксидов $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$.

1. О.Б.Щербина, М.Н.Палатников, В.В.Ефремов. *Неорганические материалы*, 2012, **48**, № 4,506-512.
2. *Traverse J. P.* These de docteur es sciences physiques. 1071.N. d'enregistrement au CNRS: A.O. 5.879.

ОЦЕНКА СПОСОБНОСТИ К САМООЧИЩЕНИЮ ПОЛИЭФИРНЫХ ТКАНЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия,
tyk@isc-ras.ru

Одним из наиболее эффективных путей создания новых функциональных и конструкционных волокнистых материалов является модифицирование волокон и изделий их них. Для материалов различного назначения требуется существенное улучшение их качественных характеристик, а так же придание им принципиально новых свойств. Придать полиэфирным тканям способность к самоочищению можно за счет формирования на их поверхности устойчивого покрытия с

фотокаталитическими свойствами. Одним из наиболее перспективных путей решения этой задачи является нанесение на ткань наноразмерного кристаллического диоксида титана в форме анатаза, обладающего высокой фотокаталитической активностью.
Данная работа посвящена оценке возможности придания полиэфирной ткани устойчивой способности к самоочищению от органических загрязнений за счет формирования на поверхности каждого волокна прочно зафиксированного тонкого покрытия на основе наноразмерных частиц диоксида титана. Получение такого покрытия не должно приводить к отложению в межволоконном пространстве избытка модификатора. В этом случае обработка не окажет отрицательного влияния на такие важные эксплуатационные свойства тканого материала, как драпируемость, мягкость.
Для обеспечения прочной фиксации формируемого покрытия было предложено использовать предварительную активацию волокнистых материалов. Основой активации является регулируемый слабый поверхностный гидролиз полиэтилентерефталата, осуществляемый в условиях, обеспечивающих сохранение исходного уровня прочности волокнистого материала. В результате активации на поверхности полиэфирных волокон образуется дополнительное количество активных функциональных групп и увеличивается степень шероховатости поверхности, что создает благоприятные условия для повышения адгезии к волокнам покрытий на основе диоксида титана. Для уменьшения толщины формируемого покрытия применяли разбавленную суспензию диоксида титана.
С помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа NVision 40 («Carl Zeiss», Германия) выявлен характер покрытия, формируемого из TiO_2. Морфология поверхности изучена с помощью атомно-силового сканирующего зондового микроскопа Solver-47Pro («NT MTD», Россия). Колориметрическим методом проведен анализ фотохимической активности модифицированной ткани в зависимости от условий предварительной активации волокнистого материала. По фотохимическому выходу определены оптимальные концентрации модификатора на поверхности полиэфирной ткани.
Проведена оценка устойчивости достигнутого эффекта к эксплуатационным воздействиям - стирке и сухому трению. Показано, что фотохимическая активность модифицированных образцов сохраняется на приемлемом уровне. Сухое трение в меньшей степени влияет на фотохимическую активность образцов.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-48-03064-р-центр-а)

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИОЛЕФИНАМИ ИЛИ ТЕЛОМЕРАМИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСНЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ

Вавилова С.Ю.[1], Пророкова Н.П.[1], Завадский А.Е.[2]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия,*
[2]*Ивановский химико-технологический университет, г. Иваново, РФ*
sjv@isc-ras.ru

Полипропиленовые волокнистые материалы в настоящее время становятся все более востребованными. ПП нити широко используются для изготовления технического текстиля, которому необходима высокая прочность. Увеличить прочность нитей можно за счет введения наноразмерных модификаторов в расплав полимера в процессе их формования из расплава.
В работе было изучено влияние на структуру и основные характеристики полипропиленовой нити её объемного модифицирования наноразмерными металлсодержащими частицами. На основе проведенных исследований предложен новый метод модифицирования полипропиленовых нитей при формовании их из расплава, заключающийся во введении в структуру полимерного материала микроколичеств наноразмерных металлсодержащих частиц, стабилизированных в процессе синтеза инертными полимерными матрицами. Показано, что иммобилизация наноразмерных железо-, марганец-, никель-, кобальт-, золото-, палладий-, серебросодержащих частиц в полиолефиновой или политетрафортеломерной матрице в процессе синтеза создает условия, препятствующие их агрегации, приводит к сохранению стабильности размеров наночастиц.
Получение модифицированных комплексных полипропиленовых нитей осуществляли с использованием уникального комплекса лабораторных стендов, позволяющих воспроизводить условия производственного процесса формования нитей из расплава и их ориентационного вытягивания. Формование нитей осуществляли на стенде СФПВ-1 при следующих температурах зон экструдера: зона преднагрева T_1 = 120 ^oC, зона плавления T_2 = 220 ^oC, зона стабилизации расплава T_3 = 220 ^oC, зона нагрева формовочной головки T_4 = 220 ^oC. Работу осуществляли при скорости подачи расплава 20 г/мин. Скорость приемного устройства составляла 100 м/мин.

После формования нити подвергали ориентационному вытягиванию и термостабилизации с использованием стенда ОСВ-1. Процесс осуществляли при температурах в зонах вытягивания: T_1 = 120 ^oC (верхний обогреваемый диск), T_2 = 140 ^oC (нижний обогреваемый диск), T_3 = 150 ^oC (утюг), при скоростях 20-25 м/мин.
Были получены модифицированные комплексные текстильные нити диаметром 30-40 мкм, состоящие из 24 элементарных нитей.
Исследования показали, что матрица, стабилизирующая наноразмерные металлсодержащие частицы, оказывает большое влияние на структуру и свойства полипропиленовой нити, модифицированной металлсодержащим композитом. Установлено, что для придания полипропиленовым нитям высокой прочности в качестве модификатора целесообразно использовать наноразмерные металлсодержащие частицы, иммобилизованные в процессе получения в полиэтилене низкой плотности.

INFLUENCE OF SURFACE ROUGHNESS ON ADSORPTION PROPERTIES OF GRAPHENE

Prudkovskiy V.S.[1,2], Katin K.P.[2,3], Maslov M.M.[2,3], Puech P.[4], Yakimova R.[5], Deligeorgis G.[6]
[1]*Department of Physics, University of Crete, Heraklion 71003, Greece*
[2]*Research Institute for the Development of Scientific and Educational Potential of Youth, Aviatorov str. 14/55, Moscow, 119620 Russia*
[3]*National Research Nuclear University "MEPhI," Kashirskoe sh. 31, Moscow, 115409 Russia*
[4]*Centre d'élaboration des Matériaux et d'études Structurales (CEMES), UPR-8011 CNRS, University of Toulouse, BP 94347, 31055 Toulouse, France*
[5]*Semiconductor Materials, IFM, Linköping University, SE-58183, Linköping, Sweden*
[6]*Foundation for Research and Technology Hellas (FORTH), P.O. Box 1527, Vassilika Vuton, Heraklion 71110, Crete, Hellas, Greece*
vladimir@physics.uoc.gr

Graphene contamination by polymer residues is a critical problem for its applications in nanoelectronics. Different polymer resists: PMMA, NLOF, ECI, etc. commonly used for nanofabrication leave a thin layer of residue, leading to doping effects and graphene band structure modifications. Various cleaning procedures were developed to re-establish the intrinsic electronic properties of graphene. In this work we perform experimental and theoretical analysis of ozone treatment influence on the graphene properties using electron transport measurements and resonant micro-Raman spectroscopy. We focused on a systematic study of a residual polymer decomposition on an epitaxial graphene on SiC substrate.
We found that graphene prepared by sublimation on 4H-SiC Si terminated substrate is extremely stable to radical oxygen atoms. Our measurements reveal the absence of defects in graphene lattice after four minutes of ozonation, while recent experiments on exfoliated and CVD graphene [1, 2] show that even one minute of ozonation leads to significant increase of the intensity of the D band in Raman spectra, due to epoxy groups formation. Our calculations revealed that surface roughness of the SiC substrate could change the energy gain from epoxy group adsorption on a few tens of kilocalories per mole. Such variations of energy are sufficient to do the two-epoxy groups adsorption more or less energetically favourable in comparison with the O_2 molecule formation depending on local sheet curvature. Thus, the substrate topology can significantly affect the graphene stability under UV/Ozone treatment.
The reported study was funded by RFBR, according to the research project No.16-32-60081 mol_a_dk

1. Y. Mulyana, M. Uenuma, Y. Ishikawa, Y. Uraoka. *J. Phys. Chem. C,* 2014, **118**, 27372-27381.
2. M.G. Chung, D.H. Kim, H.M. Lee, T. Kim, J.H. Choi, D.K. Seo, J. Yoo, S. Hong, T.J. Kang, Y.H. Kim, *Sensors and Actuators B*, 2012, **166**, 172-176.

ДСК ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИСТИРОЛ/ДИОКСИД КРЕМНИЯ

Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С., Давыдова О.И., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия,
E-mail: *avn@isc-ras.ru*

В настоящее время важнейшей задачей физической химии высокомолекулярных соединений является создание полимерных композитов с регулируемыми свойствами. Такие материалы могут найти применение в электронике, оптике, медицине, что обусловлено их улучшенными механическими, электрическими, термодинамическими, трибологическими характеристиками. Особый интерес в качестве наполнителя для полимеров представляют частицы диоксида кремния.

В настоящей работе проведена модификация полистирола (ПС) диоксидом кремния, синтезированного золь-гель методом, и изучено термическое поведение полученного композита в зависимости от концентрации наполнителя. Кремнеземсодержащие полистирольные пленки получали методом полива раствора SiO_2 и ПС в о-ксилоле на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя. Термическое поведение немодифицированного полимера и кремнеземсодержащих композитов было изучено методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Проведенные исследования показали, что для всех изученных полимерных материалов с повышением температуры наблюдается обратимый фазовый переход из стеклообразного состояния в высокоэластичное, проявляющийся в виде излома на термограмме. Установлено, что концентрация SiO_2 в пленке влияет на температуру стеклования материала (T_g). Введение малых добавок диоксида кремния снижает температуру стеклования композита по сравнению с немодифицированным полимером. Минимальное значение T_g наблюдается при концентрации SiO_2 в композите 1 мас. %. Такой ход зависимости свидетельствует о пластифицирующем действии небольших добавок кремнезема. По-видимому, частицы SiO_2 встраиваются между полимерными цепями и ослабляют межцепное взаимодействие, что приводит к увеличению сегментальной подвижности макромолекулярных цепей и снижению T_g.

Дальнейшее повышение концентрации диоксида кремния в композите увеличивает температуру стеклования. Вероятно, это связано с большей вероятностью образованием связей полимер-наполнитель, в результате чего снижается подвижность сегментов цепей ПС и возрастает T_g.

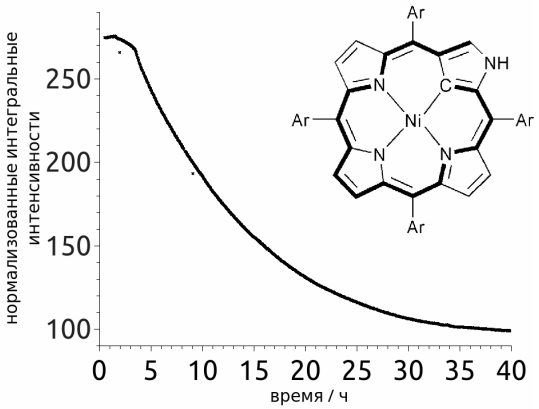
Таким образом, проведенные исследования выявили сложный характер изменения температуры стеклования композиционного материала полистирол/кремнезем с увеличением содержания SiO_2, что, по-видимому, является следствием агрегирования и неравномерного распределения молекул наполнителя в полимерной матрице.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-43-03034- р-центр-а).

ЯМР МОНИТОРИНГ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ КООРДИНАЦИИ КАК ВАЖНЫЙ ЭТАП ОПИСАНИЯ ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМОВ КРИСТАЛИЗАЦИИ ИНВЕРТИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВЫХ КОМЛЕКСОВ

Ходов И.А.[1,2], Мальцева О.В.[1], Альпер Г.А.[1], Мамардашвили Н.Ж.[1]
[1] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2] *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", Казань, Россия*
iakh@isc-ras.ru

Известно, что кристаллическую структуру инвертированных порфириновых комплексов во многом определяет конформационное состояние в жидкой фазе [1]. Поэтому вопрос стабильности данных соединений в растворах является весьма важным в процессах формирования кристаллических структур. Метод оптической спектроскопии в видимом диапазоне длин волн является основным методом контроля стабильности данных комплексов в растворах. Однако данный подход имеет ряд недостатков, обусловленных недостаточным разрешением и низкой селективностью исследуемого соединения.



В данной работе мы представляем подход, основанный на анализе данных ^{1}H ЯМР спектроскопии, который сможет существенно дополнить данные оптической спектроскопии в видимой области. На графике показана зависимость нормализованной интегральной интенсивности от времени для никелевого инвертированного комплекса, которая дает информацию не только о временном интервале стабильного существования комплекса, но и о характере, скорости и механизме кинетики.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00232).

1. P.J. Chmielewski, M. Siczek, L.Szterenberg. *Inorg. Chem.* 2011, **50**, 6719–6736.

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЛАКТИДА ИЗ РАСПЛАВА И РАСТВОРА

Тертышная Ю.В., Шаталова О.В., Кривандин А.В.
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия
moraxella@bk.ru

Известно, что кристаллизация полимеров – это процесс, зависящий от нескольких факторов: от природы полимера, степени переохлаждения, скорости охлаждения. Имеет также значение из расплава или раствора происходит формирование кристаллических структур. В данной работе исследовался процесс неизотермической кристаллизации полилактида из раствора хлороформа и из расплава.

Полилактид (ПЛА) – прозрачный, бесцветный, термопластичный полимер, который получают из природного сырья путем молочнокислого брожения сусла кукурузы, картофеля, зерновых культур. ПЛА проявляет оптическую активность и существует в виде L - и D- изомеров. L–ПЛА является кристаллическим термопластом, а D–ПЛА – аморфным. ПЛА подвергается биодеструкции, распадаясь на низкомолекулярные вещества, такие как углекислый газ и воду. Используется ПЛА в основном для производства изделий с коротким сроком службы: одноразовая посуда, медицинские шовные нити, системы по доставке лекарств в организме.

Для исследования был использован ПЛА марки 4032D производства Nature Works (США). Пленочные образцы были получены методом прессования на лабораторном прессе при T = 185 ^{o}C с последующим охлаждением на воздухе и из раствора (растворитель – хлороформ). 5 мас.% ПЛА растворяли в хлороформе при T = 65 ^{o}C и заливали в чашки Петри, из которых растворитель испарялся в естественных условиях. Полученные образцы исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии, оптической микроскопии и рентгенодифракционного анализа (РДА).

Температуры плавления полилактида, полученного из раствора и из расплава, близки по значению: 164 и 166 ^{o}C соответственно. Однако процесс кристаллизации в растворе и расплаве имеет свои особенности. Из данных РДА следует, что ПЛА из расплава имеет метастабильное состояние кристаллитов, так называемое “frustrated structure”. У ПЛА из раствора наблюдаются четкие рефлексы кристаллической фазы, соответствующие α – форме, т.е. орторомбической решетке.

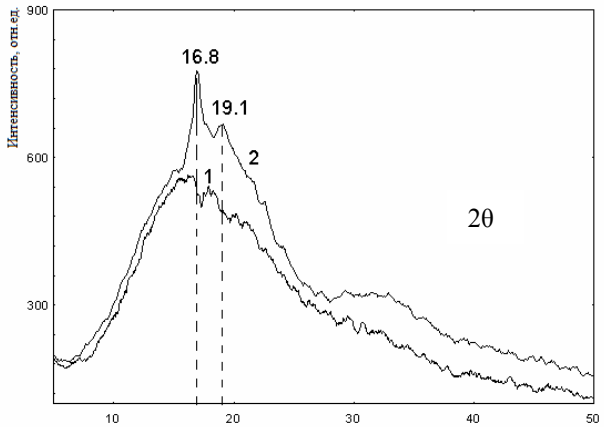


Рис. Дифрактограммы пленок ПЛА: 1- из расплава, 2 – из раствора.

На дифрактограмме после отжига при T= 90 ^{o}C кристаллиты в образце ПЛА из расплава дают четкие рефлексы подобно образцу из раствора.

На микрофотографиях ПЛА, полученных методом поляризационной оптической микроскопии, у полимера из раствора четко определяются сферолиты. Для ПЛА из расплава подобной картины не наблюдается. Можно заключить, что способ получения пленок ПЛА значительно влияет на процесс кристаллизации.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЛАКТИДА В СМЕСИ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ

Тертышная Ю.В.[1] Подзорова М.В.[2], Шибряева Л.С.[3], Попов А.А.[1]
[1]*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия*
mariapdz@mail.ru
[3]*Всероссийский научно-исследовательский институт механизации сельского хозяйства, Москва, Россия*

В данной работе исследуются композиции на основе двух кристаллизующихся полимеров — полилактида и полиэтилена. Наиболее важно изучить взаимное влияние данных полимеров на процесс их кристаллизации.

Целью данного исследования являлось изучение процесса неизотермической кристаллизации композиций на основе полилактида и полиэтилена. Полилактид — линейный полиэфир, получаемый из возобновляемого сырья. По своим свойствам подобен полипропилену.

Объектами исследования являлись пленки на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 15803-020 производства ОАО «НефтеХимСэфилен» и полилактида (ПЛА) марки 4032D производства компании NatureWorks. Количество ПЛА в смеси было кратно 10 мас. %.
С помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-10М было проведено исследование теплофизических параметров композиций. В таблице представлены полученные данные.

Таблица. Результаты исследования теплофизических параметров образцов биопленок.

Соотношение ПЛА/ПЭНП, мас.%	Т плавления, ^{o}C (ПЛА/ПЭ)	ΔH, Дж/г (ПЛА/ПЭ)	α, % (ПЛА/ПЭ)
100/0	165	42	45
90/10	166/104	36/43	38/15
80/20	167/104	37/49	40/17
70/30	163/104	37/36	39/12
60/40	164/104	40/51	44/18
50/50	164/104	54/57	58/19
40/60	164/104	50/44	54/14
30/70	164/105	49/46	52/16
20/80	165/104	37/54	40/18
10/90	165/105	46/48	50/16
0/100	103	61	21

На термограммах плавления наблюдаются 2 пика, соответствующие ПЛА и ПЭ. Это говорит о том, то система гетерогенна. Из таблицы видно, что температура плавления у полиэтилена и полилактида в смесях изменяется незначительно.
В основном изменяются энтальпия, следовательно, степень кристалличности компонентов. Самые высокие величины степени кристалличности ПЛА и ПЭ отмечаются в смесях 40ПЛА:60ПЭНП и 50ПЛА:50ПЭНП, что может быть связано с инверсией фаз, когда у полимеров есть возможность кристаллизоваться в собственной фазе без побочного влияния второго полимера.

KINETIC STABILITY OF HYDROCARBON BI[6]PRISMANE

Katin K.P.[1,2], Podlivaev A.I.[1,2], Shostachenko S.A.[1,2], Avkhadieva A.I.[1,2], Maslov M.M.[1,2]
[1]*National Research Nuclear University "MEPhI," Kashirskoe sh. 31, Moscow, 115409 Russia*
[2]*Research Institute for the Development of Scientific and Educational Potential of Youth, Aviatorov str. 14/55, Moscow, 119620 Russia*
KPKatin@yandex.ru

Carbon prismanes are high-strained prism-shaped hydrocarbon molecules. They can be regarded as stacked layers of dehydrogenated cycloalkane molecules terminated by hydrogen atoms to avoid the dangling bonds on the ends of the systems [1]. Long prismanes are the analogues of single-walled carbon nanotubes with an extremely small cross-section. The formation of prismanes is energetically unfavourable due to their high-strained carbon frame. Prismanes have rectangles on their surfaces and so the angles between covalent C–C bonds are 90°, far from the value 109.5°, typical for the stable hydrocarbons. Nevertheless, prismanes are metastable compounds and demonstrate high kinetic stability. For example, the simplest member of prismane family, hydrocarbon cubane, was successfully synthesised in 1964 at room temperature [2]. Here we present the computational modelling of kinetic stability and thermal decay of the bi[6]prismane $C_{18}H_{12}$.
In our study we apply the nonorthogonal tight-binding model [3] as well as density functional theory. Nonorthogonal tight-binding model was used for long-time molecular dynamics simulations of the thermal decay of prismanes. At the initial moment of time, all atoms of the prismane are assigned random velocities and displacements so that the total momentum and the total angular momentum of the system are equal to zeros. Next the forces acting on the atoms were calculated using the Hellmann-Feynman theorem. Then the classical Newtonian equations were integrated numerically with a time step of 2 fs using the velocity Verlet algorithm. Numerical simulations were carried out at a fixed total energy. Molecular dynamic study helps us to identify the decay channels and corresponding transition states and to find guess minimum energy reaction paths. Density functional theory with Becke's three-parameter hybrid method and the Lee-Yang-Parr exchange-correlation energy functional (B3LYP) [4] with the electron basis set of 6-31G* [5] were used to optimize the geometries of the equilibrium configurations and transition states of prismanes. All *ab initio* calculations were carried out using the GAMESS program package [6].
We find that the most probable path for the prismane decay starts from the rapture of one of the middle C-C bonds, perpendicular to the system axis of symmetry. The lowest energy barrier, preventing to the

decomposition, is equal to 0.82 eV. The product of the decay is a low-energy isomer $C_{18}H_{12}$. Its geometry is also obtained.

The reported study was partially supported by RFBR, research project No. 15-32-20261 mol_a_ved

1 T.J. Katz, N. Acton. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 2738-2739.
2 P.E. Eaton, T.W. Cole. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3157-3158.
3 M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, K.P. Katin. *Mol. Simul.*, 2016, **42**, 305-311.
4 C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785-789.
5 R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650-654.
6 M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz et al. *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347-1363.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СЛОЕВ ИЗ МАТЕРИАЛА С ЭПФ TiNiHfCu ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Русинов П.О.[1], Бледнова Ж.М.[1]
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», Краснодар, Россия
ruspiter5@mail.ru

Задача формирования поверхностных слоев из материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) актуальны для различных отраслей [1]. Разработанные технологии поверхностного модифицирования сталей материалами с ЭПФ на основе TiNi [2] с использованием высокоскоростного газопламенного напыления в защитной атмосфере показали возможность обеспечения ЭПФ при прочности соединения «покрытие–основа» 110-130 МПа. Для формирования композиционных слоев TiNiHfCu с более высокой адгезионной прочностью разработан комбинированный метод, включающий высокоскоростное газопламенное напыление механически активированного порошка в защитной атмосфере с последующей термической и термомеханической обработкой в едином технологическом цикле. Формирование поверхностных слоев производилось на модернизированной установке высокоскоростного газопламенного напыления GLC-720 (патент № 2475567). Для обеспечения заданного химического состава многокомпонентных слоев с различными температурами составляющих компонентов реализована возможность их ввода в различные зоны газового потока. В качестве материала для поверхностного модифицирования использовали порошок ПН35Т24ГФ37М4 различного состава, в качестве основы – сталь 45. Предварительно порошки подвергались механоактивации в шаровой мельнице ГЕФЕСТ – 2 (АГО-2У).

Выполненные исследования позволили установить управляющие параметры поверхностного модифицирования стали 45 материалом с ЭПФ TiNiHfCu, контролирующие структурное состояние материала, как на этапе высокоскоростного газопламенного напыления, так и при последующей комбинированной обработке, позволяющей целенаправленно влиять на функциональные свойства слоя с ЭПФ. Рекомендованы оптимальные режимы обработки (расход кислорода, пропана, скорости частиц порошка, режим термической и термомеханической обработки), обеспечивающие формирование наноструктурированного поверхностного слоя с ЭПФ. После полного цикла обработки адгезионная прочность составила 100-130 МПа, а наибольшая величина обратимой деформации TiNiHfCu - 2-2,3%.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 9.555.2014/К при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации и гранта Президента № МК-5445.2016.8.

1. П.О. Русинов, Ж.М. Бледнова, Э.Ю. Балаев. Известия Самарского научного центра РАН. 2013, 15, №4(2), 484-488.
2. Zh.M.Blednova, P.O. Rusinov. Formation of nanostructured surface layers by plasma spraying the mechanoactivated powders of alloys with Shape Memory Effect. Nanotechnologies in Russia V. 5, №3-4, 2010, 58-64.

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ ИЗ АЛКОКСИДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Кузнецов Д.А.[1], Конев Д.В.[1], Комарова Н.С.[1], Федянин И.В.[2], Ионов А.М.[3], Можчиль Р.Н.[3]
[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
[3]*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия*
kuz_da@icp.ac.ru

Создание устройств, способных запасать энергию солнечного излучения в форме химических связей, является на сегодня одной из самых актуальных научных проблем по причине необходимости ухода от невозобновляемых природных ресурсов. Создание фотоэлектрохимической ячейки либо автономного

“искусственного листа” [1], на котором протекала бы реакция разложения воды на H_2 и O_2 под действием солнечного света, является, таким образом, амбициозной задачей, на решение которой направлена деятельность множества исследовательских групп. Одним из ключевых компонентов такого рода устройств являются электрокатализаторы полуреакций разложения воды, которые оказывают решающее влияние на эффективность их функционирования.

Целью настоящей работы было получение новых материалов, исходя из алкоксидных прекурсоров, на основе неблагородных металлов Ni и Co, способных эффективно катализировать реакцию электроокисления воды. Такой подход имеет важные конкурентные преимущества в виде простоты получения пленок катализатора на поверхности электрода, возможности легкого варьирования состава и высокой степени их гомогенности.

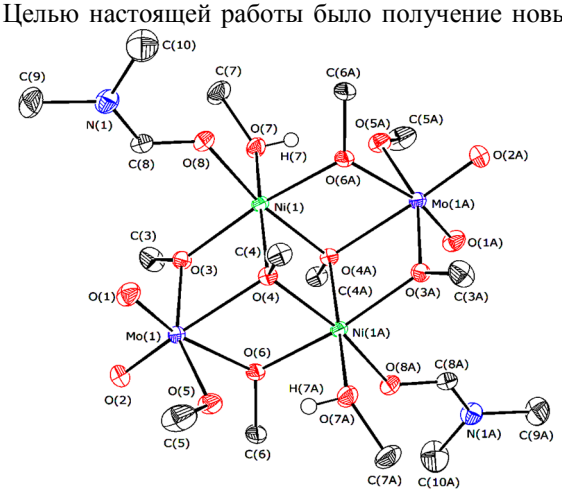


Рис. 1. Строение $\mathbf{Ni_2Mo_2}$, по данным РСА. Н атомы, за исключением О-*Н*, не показаны.

Нами был выделен и охарактеризован ряд биметаллических алкоксидов никеля и кобальта с молибденом (строение одного из соединений, $[Ni_2Mo_2O_4(OCH_3)_8(CH_3OH)_2(DMF)_2]$ (**Ni_2Mo_2**), показано на рис. 1). Было показано, что нанесение полученных соединений на проводящую подложку после предобработки приводит к образованию пленок, обладающих исключительно высокой активностью в реакции окисления воды (для катализаторов на основе **Ni_2Mo_2** значения η для достижения плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ достигали значений 0.32 В). Столь высокая активность обусловлена, в частности, образованием in situ пористой структуры катализатора за счет растворения молибдена в ходе предобработки. Более того, полученные соединения продемонстрировали высокую стабильность в условиях электролиза, что позволяет позиционировать предложенный подход как действенный и перспективный способ получения каталитических оксидных материалов с заданными свойствами.

Работа поддержана грантом РФФИ, № 16-33-00754 мол_а.

1. D.G. Nocera. *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 767-776.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФТОРИДОВ ЛАНТАНОИДОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ СИНТЕЗА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА РАСТВОР СОЛИ МЕТАЛЛА - ГАЗООБРАЗНЫЙ ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД И ПОЛУЧЕНИЕ ИХ МИКРОТРУБОК

Гулина Л.Б., Толстой В.П.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
l.gulina@spbu.ru

В результате проведения химических реакций и кристаллизации в неравновесных условиях, в частности на границе раздела раствор-газ, формируются уникальные возможности для синтеза наноматериалов широкого круга неорганических и гибридных неорганических и органических соединений. Ранее это было продемонстрировано на примере синтеза сульфидов [1], оксидов [2] и фторидов неорганических соединений [3]. Синтезированные в таких неравновесных условиях нанокристаллы могут являться основой для создания нового поколения микро- и наноструктурированных материалов с улучшенными свойствами. Так, в [4], показано, что 2D кристаллы фторида лантана обладают значениями коэффициента диффузии фтора на 2 порядка превышающими эти характеристики для монокристаллов.

В настоящем сообщении на примере синтеза 2D нанокристаллов и микротрубок на их основе впервые систематически рассматриваются условия получения наноматериалов путем кристаллизации неорганических фторидов на поверхности водного раствора соли металла в результате взаимодействия с газообразным фтористым водородом. При изучении условий протекания данных процессов экспериментально варьировали широкий круг параметров синтеза, включая концентрацию и pH растворов реагентов, их состав, время обработки и т.д. Исследование синтезированных нанокристаллов 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 фторида условия синтеза, при которых на границе раздела происходит образование слоя нанокристаллов с плотностью, которая изменяется в направлении перпендикулярно границе раздела. Причем, варьируя

условия синтеза, например, состав растворов реагентов, управлять морфологией синтезированного слоя, и вследствие этого – строением и геометрическими характеристиками микротрубок, которые образуются в процессе высушивания слоя после переноса его на поверхность подложки. В частности, на рисунке 1 представлена модель образования микротрубок, демонстрирующая эффект изменения направления скручивания слоя, образованного на границе раздела раствор – газ. Данный эффект обусловлен различной морфологией слоев, образованных на поверхности водного раствора соли $LaCl_3$ (в случае *a*) или на поверхности водного раствора с добавкой уксусной кислоты (в случае *b*). В первом случае микротрубки имеют плотную непористую поверхность снаружи и образованы массивами упорядоченных 2D нанокристаллов, ориентированных преимущественно перпендикулярно стенке трубки. В случае добавки к фоновому раствору уксусной кислоты при синтезе не наблюдается образования массивов, 2D нанокристаллы расположены разупорядоченно друг относительно друга, и микротрубки при этом имеют плотную поверхность внутри и пористую снаружи.
Существенно, что при получении слоя по методике *a* в случае, если в этом растворе содержится ряд комплексообразователей катионов лантана, например цитрат-анионы, можно получить на поверхности подложки плотный слой LaF_3 планарной геометрии.

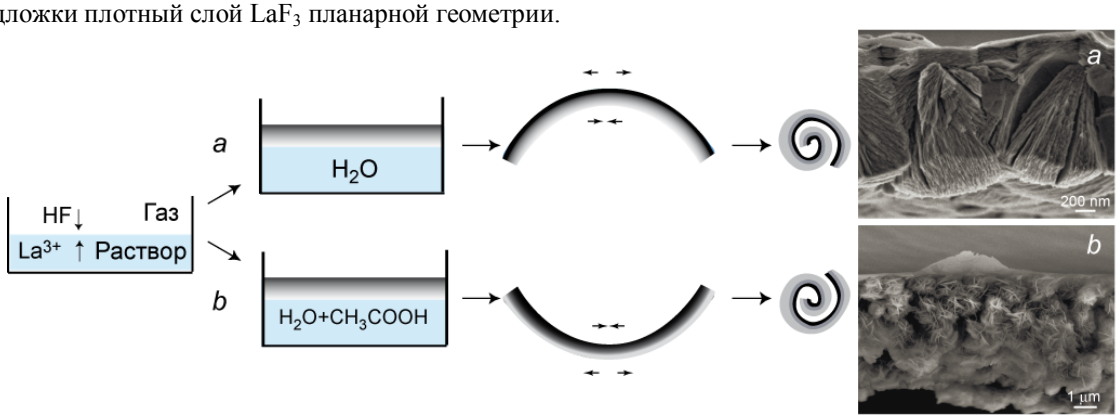


Рис. 1. Модель образования микротрубок фторида лантана в процессе скручивания слоя, образованного в результате взаимодействия на границе раствор – газ. Различными оттенками серого показан градиент плотности слоя.

На основе экспериментальных результатов, таким образом, были определены закономерности кристаллизации фторидов лантаноидов с регулируемой морфологией в условиях межфазного синтеза на границе раздела раствор – газ.
Работа выполнена в соответствии с грантом РНФ № 16-13-10223. Исследование морфологии синтезированных материалов методом СЭМ проведено в ресурсном центре «Нанотехнологии» СПбГУ.

1. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina. *J. Nano- Electron. Phys.,* 2013, **5 (1)**, 01003.
2. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina. *Langmuir,* 2014. **30**, 8366−8372.
3. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina. *Russ. J. Gen. Chem.,* 2014, **84**, 1472–1475.
4. L.B. Gulina, M. Schäfer, A.F. Privalov, V.P. Tolstoy, I.V. Murin. J. Chem. Phys., 2015, **143**, 234702

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТОВ ДОПИРОВАНИЯ 2D НАНОКРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА ЛАНТАНА КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОТРУБОК НА ИХ ОСНОВЕ

Кукло Л.И., Кодинцев И.А., Лобинский А.А., Гуренко В.Е., Гулина Л.Б., Толстой В.П.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
l.gulina@spbu.ru

Одним из перспективных направлений развития современной химической технологии может являться создание нано- и микроматериалов, которые обладают уникальными свойствами, обусловленными их морфологией. Так, микротрубки неорганических веществ, впервые синтезированные всего лишь 20 лет назад [1], к настоящему моменту времени демонстрируют перспективные свойства при применении их в составе катализаторов, сенсоров, микро- и наноконтейнеров, оптических материалов и т.д.
Целью нашей работы являлось изучение эффектов допирования катионами металлов нанокристаллов в составе стенок микротрубок фторида лантана, синтезированных в результате “скручивания” слоя, образованного на границе раздела водный раствор соли лантана – газообразный фтористый водород. Особенностью данного предложенного в работах [2,3] метода является возможность сравнительно

простого введения в состав синтезируемого слоя катионов других металлов путем добавления солей, содержащих эти катионы, в раствор соли лантана. В качестве катионов, допирующих фторид лантана, был опробован широкий круг 2-х – 4-х зарядных катионов, включая катионы Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Yb, Sr, Sc, Mn, Fe, Bi, Ag, Zr и др. Исследование синтезированных материалов выполнено методами рентгеновской дифракции, электронного микроанализа, оптической и электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии пропускания и диффузного отражения, КРС и люминесцентной спектроскопии, термогравиметрии, термического визуального анализа и др. Для каждого из изученных составов растворов варьировали концентрацию катионов в растворе и методом рентгеноспектрального микроанализа определяли ее в составе слоя фторида лантана. Эксперименты показали, что существует предельное значение концентрации катиона-допанта в составе слоя, которое может быть достигнуто в ходе такого синтеза. На основе полученных экспериментальных результатов выявлены общие закономерности и построены модели отмеченных химических процессов синтеза наноразмерных допированных кристаллов фторида лантана.

В ходе выполнения настоящей работы получен также ряд практически важных результатов, в частности, показано возникновение люминесценции микротрубок фторида лантана при легировании его европием и определены оптимальные ее условия по концентрации европия и по длине волне возбуждения, которая составила 390 нм.

Авторы благодарят сотрудников ресурсных центров СПбГУ, в частности Центра рентгенодифракционных методов исследования, Центра термогравиметрических и калориметрических методов исследования и Центра оптических и лазерных методов исследования вещества за помощь в проведении данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-13-10223.

1. M. Remskar, Z. Skraba, F. Cléton, R. Sanjinés, F. Lévy. *Appl. Phys. Lett.,* 1996, **69**, 351-353.
2. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina. *Russ. J. Gen. Chem.,* 2013, **83**, 1635-1639.
3. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina. *J. Nano- Electron Phys.,* 2013, **5**, 01003.

NUMERICAL SIMULATION OF PEAPODS BASED ON C_{36} FULLERENES

Maslov M.M.[1,2], Grishakov K.S.[1,2], Katin K.P.[1,2]

[1]*National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia*

[2]*Research Institute for the Development of Scientific and Educational Potential of Youth, Moscow, Russia*

ksgrishakov@yahoo.com

Different clusters and molecules encapsulated inside the carbon nanotube can drastically change its electronic properties. Therefore, fullerene peapods (first synthesized in [1]) consisting of fullerenes encapsulated inside the carbon nanotube are of fundamental and practical interest. Their applications include field-effect transistors [2], data storage devices [3], magnetic nanodevices [4], etc. In order to realize the potential of these compounds in practical applications, one needs the full understanding of interactions between fullerenes and nanotubes.

We consider peapods, which are based on the C_{36} fullerenes. Using quantum-chemical modeling within the nonorthogonal tight-binding model for hydrocarbons [5, 6], we study the effect of peapods diameter, length and chirality on the binding energy of the system consisting of fullerenes and single walled carbon nanotubes. The highest binding energy of such system is equal to 0.5 eV and it is achieved with nanotube diameters of the order of 1.25 nm, which demonstrates the fundamental possibility of the peapods synthesis.

We investigate zigzag and armchair nanotubes. Our calculations show the weak dependence of the binding energy on the chirality of the system. We have also studied the effect of the nanotube length on binding energy between the fullerene and nanotube. It has been shown that in the case of length decreasing of zigzag nanotubes from 2.6 nm to 1.3 nm the binding energy is remain unchanged, while the analogical changes for armchair nanotubes result in the significant reduction of the binding energy from 0.4 eV to approximately 0 eV. This indicates the strong influence of the armchair nanotube boundaries on the fullerenes.

The reported study was funded by RFBR according to the research project No. 16-32-00588 mol_a.

1. B. W. Smith, M. Monthioux, D. E. Luzzi. *Nature*, 1998, **396**, 323–324
2. H. Y. Yu, D. S. Lee, S. H. Lee, S. S. Kim, S. W. Lee, Y. W. Park, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 163118.
3. F. Simon, H. Kuzmany, B. Nafradi, T. Feher, L. Forro, F. Fulop, A. Janossy, L. Korecz, A. Rockenbauer, F. Hauke, A. Hirsch. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 136801
4. Y.-K. Kwon, D. Tom´anek, S. Iijima. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**, 1470–1473
5. M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Lett. A*, 2009, **373**, 1653-1657
6. M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, K.P.Katin. *Molecular Simulation*, 2016, **42**(4), 305-311

ФОТОАКТИВНОЕ ПОКРЫТИЕ TiO_2/Ag/ TiO_2, ПОЛУЧЕННОЕ РАСТВОРНЫМ МЕТОДОМ НА ПЛАСТИКОВОЙ ПОДЛОЖКЕ

Давыдова О.И., Краев А.С., Евдокимова О.Л., Афанасьев Д.А., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
olgaivdav@mail.ru

Последние исследования в области оптоэлектроники показали, что многослойные структуры слоев металла и диэлектрика или слоёв полупроводника и металла (диэлектрик/металл/диэлектрик) имеют низкие значения удельного сопротивления и перспективные для использования оптические свойства: фотохромные и фотокаталитические свойства, высокие значения коэффициента пропускания в видимой части спектра[1]. В настоящей работе приводится растворный, низкотемпературный метод получения фотоактивного многослойного покрытия на основе чередующихся слоёв наноразмерного диоксида титана (полупроводник) и наносеребра: TiO_2/Ag/TiO_2, обладающего фотохромным эффектом. Необходимым фактором увеличения фотокаталитической и фотовольтаической способности диоксида титана служит повышение окристаллизованности его смешанной кристаллической структуры рутила и анатаза[2], которая достигается воздействием температур порядка 400^0C и выше. Использование золь-гель метода с пептизирующим агентом – HNO_3 позволило в настоящей работе получить хорошо окристаллизованную анатаз-рутильную форму TiO_2 при 80ºC. На рис. 1 приведена СЭМ 3D фотография плёнки, полученной методом вытягивания пластиковой подложки из коллоидного раствора TiO_2. Около острых участков поверхности наночастиц возникают сильные электромагнитные поля, обуславливающие повышенную чувствительность к локальному диэлектрическому окружению и высокую интенсивность рассеяния по сравнению с объёмными сферами. Плёнки коллоидного серебра, полученные фотолизом раствора $AgNO_3$, нанесённого на слой TiO_2, позволили сформировать высоко фотоактивные гетероструктуры, обладающие фотохромным ээффектом. Последующий слой TiO_2, нанесенный на слой серебра, предохраняет его от окисления. Анализ фотоактивности полученных структур был выполнен по результатам фотополяризационных измерений из сравнительного анализа прироста фото эдс в пленках при облучении УФ-лампой. Кроме значительного увеличения фотоактивности полученных покрытий модифицирование пленок чистого диоксида титана наночастицами серебра привело к изменению знака величины фотоотклика, что могло быть вызвано изменением стехиометрии в области контакта металл-полупроводник, а также появлением электронных ловушек в приповерхностном слое TiO_2 при допировании наночастицами серебра.

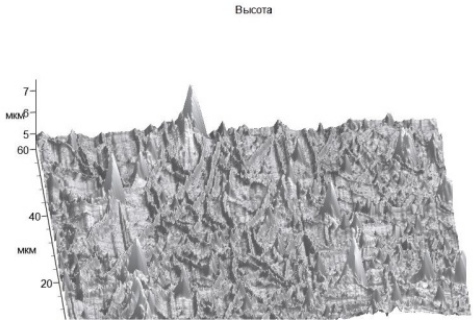


Рис. 1. 3D СЭМ фотография пленки TiO_2

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-43-03148).

1. M. Neghabi, A. Behjat, S.M.B. Ghorashi, S.M.A. Salehi. *Thin Solid Films,* 2011, **519**, 5662-5669.
2. D. Lee, T. Liu. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2002, **25**, 121-136.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА В НАНОПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА

Ярышева А.Ю.[1], Бакиров А.В.[2], Тарасевич Б.Н.[1], Гроховская Т.Е.[1], Ярышева Л.М.[1], Чвалун С.Н.[2]
[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
alyonusha@gmail.com

Вытяжка полимерных пленок в жидких адсорбционно-активных средах происходит по механизму крейзинга и сопровождается образованием нанопористой структуры [1]. Растворенные в жидкой среде низко- и высокомолекулярные соединения способны проникать в образующуюся пористую структуру с образованием полимерных нанокомпозитов после удаления растворителя [2, 3]. Установлено, что растяжение пленок полипропилена (ПП) в водно-этанольных растворах полиэтиленоксида (ПЭО) разных молекулярных масс (4 тыс., 20 тыс., 100 тыс., 1 млн.) происходит по механизму делокализованного крейзинга и сопровождается проникновением ПЭО в образующиеся при вытяжке поры ПП. Содержание ПЭО растет в соответствии с увеличением пористости при увеличении степени деформации ПП. Таким образом, можно получить полимер-полимерные нанокомпозиты с высоким (до 55% по отношению к массе исходной пленки) содержанием вводимого ПЭО.

Кристаллизация ПЭО при удалении жидкой среды происходит в условиях ограниченного нанообъемного пространства пор ПП. Затрудненные условия кристаллизации ПЭО в нанопорах ПП, деформированного по механизму крейзинга, приводят к понижению температуры плавления на 6-10 градусов и уменьшению степени кристалличности на 45-70 % по сравнению с ПЭО, закристаллизованным в блоке. Понижение температуры плавления и степени кристалличности тем больше, чем выше молекулярная масса вводимого ПЭО и чем меньше степень вытяжки ПП, т.е. размер пор ограничивающего пространства. С помощью ИК-Фурье спектроскопии и рентгеноструктурного анализа было обнаружено, что для полимерных нанокомпозитов на основе крейзованных полимеров характерна ориентация цепей макромолекул обоих компонентов вдоль направления вытяжки: ориентация ПП, обусловленная его деформацией и переходом в высокодисперсное фибриллизованное состояние, и ориентация ПЭО, связанная с его направленной кристаллизацией в нанопоровом ограниченном пространстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №15-03-03430а и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы НШ-1683.2014.3.

1. А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев. *Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит,* 2005. 230 с.
2. E.G. Rukhlya, E.A. Litmanovich, A.I. Dolinnyi, L.M. Yarysheva, A.L. Volynskii, N.F. Bakeev. *Macromolecules,* 2011, **44**, 5262–5267.
3. А.Ю. Ярышева, Д.В. Багров, Е.Г. Рухля, Л.М. Ярышева, А.Л. Волынский, Бакеев Н.Ф. *Высокомол. соединения. А*, 2012, **54**, 1507–1515.

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1*N*-АЛКИЛ-3*N* -МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИД

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

Ионные жидкости (ИЖ) – это соли с температурой плавления ниже 100°С. В настоящее время они широко используются в “зеленой” химии как растворители, для получения композитных материалов, например полимерных электролитов и т.д. Для успешного применения IL_s необходимо знать их физико-химические характеристики.

В работе изучали ИЖ с катионом 1-этил-, 1-пропил- и 1-бутил-3-метилимидазолия ($EMIm^+$, $PMIm^+$ и $BMIm^+$) и анионом бис(трифторметилсульфонил)имид ($TFSI^-$). Все ИЖ приводили в равновесие с атмосферной влагой (~45 %), конечное содержание воды составило (0.24-0.25) %. Методом DSC анализа (скорость нагрева/охлаждения 10 К/мин, материал капсулы –Al), определены значения параметров плавления (t_m, ΔH_m), кристаллизации (t_f, ΔH_f), и стеклования (t_g, ΔC_p).

Ионная жидкость EMImTFSI показывает воспроизводимые пики кристаллизации и плавления в циклах нагрева и пик кристаллизации в циклах охлаждения. Кристаллическая фаза формируется в интервале температур от –45 до –65 °С. Профиль пиков 1-го нагрева свидетельствует о том, что для исходной EMImTFSI характерны, как минимум, две кристаллические модификации с параметрами t_f –58 и –51 °С, $\Delta_f H$ ~ –10 и -8 Дж·г$^{-1}$, t_m –б.7 и 1.9 °С, ΔH_m ~ 30 и 26 Дж·г$^{-1}$ соответственно. Во 2-ом цикле нагрева наблюдается симметричный пик кристаллизации, смещенный в область положительных температур (t_f – 47 °С, ΔH_f –7.5 Дж·г$^{-1}$), после которого следуют три перекрывающихся пика плавления с параметрами: t_m –14.3, -4.2 и 4.0 °С и ΔH_m ~ 4, 34 и 26 Дж·г$^{-1}$ соответственно. На стадии охлаждения появляется асимметричный экзотермический пик с максимумами при t_m –57 и –56 °С и площадью ΔH_m –22.9 и –33.4 Дж·г$^{-1}$ для и 1-го и 2-го сканирования соответственно. Стеклование, характерное для 1-го нагрева (t_g –92 °С, ΔC_p 0.12 Дж·г$^{-1}$·К$^{-1}$), не воспроизводится во втором цикле.

Ионная жидкость BMImTFSI показывает симметричный пик кристаллизации (t_f –42 °С, ΔH_f –46.7 Дж·г$^{-1}$) и плавления (t_m 1.5 °С, ΔH_m 44.8 Дж·г$^{-1}$) только в 1-ом цикле нагрева и хорошо воспроизводимое стеклование при t_g –(88-87) °С, ΔC_p (0.40-0.39) Дж·г$^{-1}$·К$^{-1}$. Ионная жидкость PMImTFSI не кристаллизуется, демонстрирует низкоэнергетические перекрывающиеся пики плавления (t_m –52 и –36 °С, ΔH_m ~ 1.67 и 0,44 Дж·г$^{-1}$) и стеклование в широком диапазоне температур: t_g –89, 55, 155 °С, ΔC_p 0.34, 013, 0.08 Дж·г$^{-1}$·К соответственно.

Из полученных данных следует, что все соли являются низкотемпературными ИЖ, при комнатной температуре находятся в расплавленном состоянии, медленно кристаллизуются и стеклуются при –90 °С. С увеличением длины углеводородного радикала в ряду EMIm-, PMIm- и BMImTFSI температура плавления и способность вещества к кристаллизации понижается, что обусловлено понижением симметрии аниона.

О ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ 1,3-ДИАЛКИЛИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С АНИОНОМ $(CF_3SO_2)_2N^-$

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

N,N'-диалкилимидазольные ионные жидкости (ИЖ) привлекают большое внимание исследователей как возможные «зеленые» растворители для технологического применения. Они обладают высокой электропроводностью и могут успешно применяться в качестве электролитов для электрохимических накопителей и преобразователей электрической энергии. Наиболее перспективными являются ИЖ с гидрофобным *бис*-трифторметилсульфонилимидным анионом ($(CF_3SO_2)_2N^-$), так как обладают одними из наилучших показателей термической, химической и электрохимической стабильности.
В данной работе для трех ионных жидкостей с $(CF_3SO_2)_2N^-$ (или $N(Tf)_2^-$) анионом и катионами 1-этил-3-метилимидазолия $EtMeIm^+$, 1-пропил-3-метилимидазолия $PrMeIm^+$ и 1-бутил-3-метилимидазолия $BuMeIm^+$ в состоянии их насыщения атмосферной влагой (0.242, 0.251 и 0.242 масс.% примеси воды соответственно) измерены температурные зависимости удельной электропроводности в температурном диапазоне от -40°C до +80°C.
Как и многие другие ИЖ с гидрофобным анионом, исследуемые соли имеют нелинейные температурные зависимости удельной электропроводности κ в координатах Аррениуса, но удовлетворительно описываются (R-Square 0.999) уравнением VFT (Vogel–Fulcher–Tammann), широко применяемого для характеристики температурного поведения электропроводности стеклующихся ионопроводящих систем. Рассчитанные значения идеальных температур стеклования T_0 для $EtMeImN(Tf)_2$, $PrMeImN(Tf)_2$ и $BuMeImN(Tf)_2$ приведены в таблице в сопоставлении с температурами стеклования T_g, полученными методом DSC, и с некоторыми литературными значениями T_0, рассчитанными по уравнению VFT на основе температурных зависимостей вязкости, удельной и молярной электропроводности [1-4]. Очевидно, что в данном случае соотношение T_0/T_g несколько выше принятого значения ($T_0/T_g \approx 0.75$ [5]) и будет существенно зависеть от температурного диапазона измерений

Ионная жидкость	T_0, K (уравнение VFT)		T_g, K (DSC)	
	наши данные	литературные данные	наши данные	литературные данные
$EtMeImN(Tf)_2$	179*	(137, 153, 158) [3], 180 [4]	181	186 [1]
$PrMeImN(Tf)_2$	157	-	184	183 [2]
$BuMeImN(Tf)_2$	153	(155, 160, 164) [3]	185	186 [1]

* температурный интервал (-20/+80)

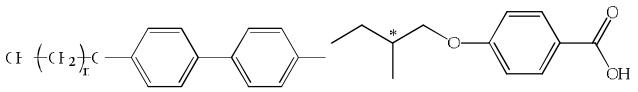
1. H. Tokuda et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 19593-19600.
2. H.L. Ngo et al. *Thermochim. Acta.*, 2000, **357-358**, 97-102.
3. Pan Y. et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158,** F1-F9.
4. H.A. Every et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 1758-1765.
5. M. Gali´nski et al. *Electrochim. Acta.* 2006, **51**, 5567–5580.

МЕЗОМОРФНЫЕ И АНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЦИАНОБИФЕНИЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ДОБАВКАМИ

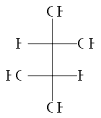
Новиков И.В.[1], Баруздин Е.С.[1], Кувшинова С.А.[1], Бурмистров В.А.[1], Койфман О.И.[1,2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет,*
НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
sofya.kuv@yandex.ru

К настоящему времени известно множество разнообразных жидкокристаллических материалов (ЖКМ), которые успешно применяются в различных областях науки и техники. Такие материалы, как правило, представляют собой механическую смесь мезогенов различных классов с различными заместителями. Одним из путей модификации мезоморфных и физических свойств жидкокристаллических веществ является целенаправленное легирование специальными добавками как жидкокристаллического, так и немезоморфного характера. Наибольшее практическое значение имеют ЖК-растворы на основе нематических цианобифенилов, существенно улучшить эксплуатационные характеристики которых позволяют малые количества полярных и супрамолекулярных немезогенных добавок. Для индуцирования хиральной мезофазы, перспективной при создании современных температурных сенсоров для

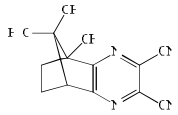
электроники и медицины, фотоактивных материалов для обратимой (и необратимой) цветной записи информации в системах с оптической памятью, для дисплейной технологии, фотоники, оптоэлектроники, голографии и др., необходимы оптически активные допанты. В работе исследованы мезоморфные, диэлектрические и оптические свойства растворов на основе цианобифенилов (ЖК-6) при содержании оптически активных 4-(2-S(+)-метилбутилокси)бензойной кислоты **I**, (+)-бутандиола-2,3 **II** и S(+)1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина **III** в количестве 1, 3, 5 и 7 масс.%.



ЖК-6, n=2, 3, 4, 5, 6, 7



I



II **III**

Методом поляризационной термомикроскопии показано, что **I**, **II** и **III** индуцируют хиральную нематику с образованием характерной текстуры, незначительно дестабилизируют мезофазу, сохраняя интервал ее существования достаточно широким.

Диэлькометрическим методом получены температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости в мезоморфном ($\varepsilon_{\parallel}$, $\varepsilon_{\perp}$) и изотропно-жидком (ε_{is}) состояниях исследуемых ЖКМ при различном содержании хиральных добавок. Показано, что исследуемые системы имеют положительную диэлектрическую анизотропию при всех концентрациях оптически активных немезогенов. Рефрактометрически изучено двулучепреломление модифицированных систем. Установлено, что добавление немезогена приводит к увеличению индексов рефракции как в мезофазе, так и в изотропножидком состоянии. С использованием данных по термомикроскопии, спектрофотометрии и среднему показателю преломления рассчитан шаг спирали хиральной нематики некоторых ЖКМ. Обсуждается влияние природы и оптической активности добавки на мезоморфные и анизотропные свойства модифицированных ЖКМ.

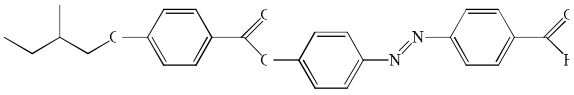
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

МЕЗОМОРФИЗМ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ КАК СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

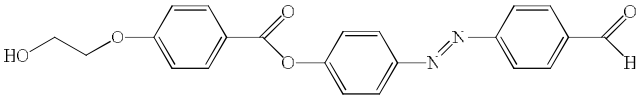
Кувшинов Г.В.[1], Новиков И.В.[1], Кувшинова С.А.[1], Бурмистров В.А.[1], Койфман О.И.[1,2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет,*
НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
sofya.kuv@yandex.ru

Хроматография – один из наиболее распространенных физико-химических методов исследования, который успешно используется в химии и биохимии, находит применение в нефтехимической, металлургической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности. Для успешного решения задач хроматографического разделения сложных смесей различных по природе и свойствам компонентов необходимо использование высокоселективных неподвижных фаз, реагирующих на тонкие различия в молекулярной структуре, например, жидкокристаллических. Введение в практику газовой хроматографии высокотемпературных трициклических жидких кристаллов показало их превосходную разделительную способность при анализе полиароматических углеводородов, превосходящую возможности обычных жидкокристаллических стационарных фаз с более низкими температурами фазовых переходов. Уникальные возможности разделения органических соединений продемонстрировали стационарные фазы на основе супрамолекулярных жидких кристаллов. Использование подобных систем в качестве неподвижных фаз для газожидкостной хроматографии позволило резко повысить структурную селективность по сравнению с традиционными жидкокристаллическими сорбентами.

Исходя из этого в работе в качестве стационарных фаз исследованы трициклические альдегиды **I** и **II**:



I, ***C*** 115.8 ***S*** 143.0 ***N*** 228.7 ***I***



II, ***C*** 155.7 ***N*** 273.9 ***I***

Методами поляризационной термомикроскопии и дифференцально-сканирующей калориметрии изучены мезоморфные свойства синтезированных соединений. Установлено, что **I** и **II** являются энантиотропными мезогенами с широким температурным интервалом мезофазы (Δt 113 ºС для **I**, 118.2 ºС для **II**). Альдегид **I** проявляет полиморфизм, образуя после плавления сначала смектическую, а затем нематическую фазы. Соединение **II** является нематическим мезогеном.

В качестве сорбатов для тестирования хроматографических колонок длиной 1м использовались изомеры ксилола, метиланизола, лутидина, пиколина, крезола, нафтола. Мезогены (10 масс.%) наносили на твердый носитель Chromaton N-AW (0,40-0,63) путем упаривания из раствора хлороформа. Тестирование сорбентов осуществляли на газовом хроматографе GC-2014 фирмы Shimadzu. На основании проведенного газохроматографического эксперимента были рассчитаны удельные удерживаемые объемы (V_g) тестовых пар немезоморфных сорбатов, построены зависимости $\ln V_g$ от обратной температуры колонки. Для оценки структурной селективности фаз мезогенов **I** и **II** рассчитывали отношение приведенных времен удерживания пар пространственных изомеров $\alpha=\tau_1/\tau_2$. Обсуждается влияние строения мезогенов на их селективные свойства.

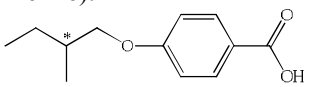
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

АЗОПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИДИНА И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ

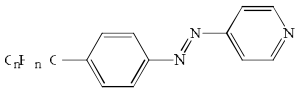
Новиков И.В.[1], Баруздин Е.С.[1], Кувшинова С.А.[1], Бурмистров В.А.[1], Койфман О.И.[1,2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
sofya.kuv@yandex.ru

Перспективность комплексов с Н-связью при создании жидкокристаллических материалов с новыми необычными свойствами стала общепризнанной сравнительно недавно. При смешении компонентов различного строения за счет образования прочного Н-комплекса может возникать система с мезоморфными и другими физическими свойствами, отличающимися от таковых для исходных соединений. При этом перспективными строительными единицами считаются производные пиридина, азопиридина или 4,4'-бипиридина. Такая популярность перечисленных немезогенов, очевидно, связана с возможностью получения на их основе практически бесконечного числа супрамолекулярных жидких кристаллов с различными интервалами существования мезофазы.

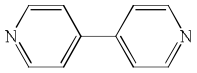
В работе синтезированы и охарактеризованы 4-(2-S(+)-метилбутилокси)бензойная кислота **I**, 4-алкилоксифенилазопиридины **II**, **III**, 4-пиридиназофениловый эфир 4-пропилоксибензойной кислоты **V**. Соединения **I-IV** – немезогены, трициклический замещенный азопиридин **V** является энантиотропным жидким кристаллом. Комплексы с Н-связями готовили механическим перемешиванием эквимолярных количеств компонентов в изотропно-жидком расплаве в течение 1 часа. Мезоморфные свойства полученных систем в режимах нагревания и охлаждения исследовали методами поляризационной термомикроскопии (ПТМ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Структурные формулы синтезированных компонентов и температуры фазовых переходов (ºС) систем с Н-связями приведены ниже (***C***, ***S***, ***N***, ***I*** – кристаллическая, смектическая, нематическая и изотропно-жидкая фазы соответственно):



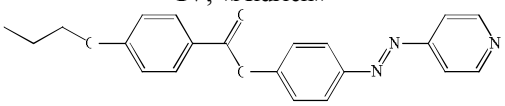
I



II, n=3; **III**, n=8



IV, «Aldrich»



V, ***C*** 138,1 ***N*** 145,0 ***I***

I + II	***C*** 88.1 ***S*** 104.5 ***N*** 177.0 ***I*** нагрев, ПТМ ***C*** 76.3 ***S*** 100.3 ***N*** 177.0 ***I*** охлаждение, ПТМ
2 I + IV	***C*** 143.9 ***I*** нагрев, ДСК ***I*** 140.0 ***N*** 119.3 ***C*** охлаждение, ДСК
I + III	***C*** 95.5 ***N*** 106.0 ***I*** нагрев, ПТМ
I + V	***C*** 93.5 ***N*** 109.1 ***I*** нагрев, ПТМ ***C*** 96.9 ***N*** 112.3 ***I*** нагрев, ДСК ***I*** 107.8 ***N*** 79.9 ***C*** охлаждение, ДСК

Установлено, что все полученные системы с Н-связями проявляют энантиотропный или монотропный мезоморфизм. Оптически активная бензойная кислота **I** индуцирует хиральную нематическую фазу. Удлинение алкильного заместителя 4-алкилоксиазопиридинов дестабилизирует смектику и стабилизирует нематическую фазу в полученных комплексах.

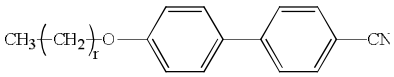
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-23-00204).

МЕЗОМОРФНЫЕ И АНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ АЛКОКСИЦИАНОБИФЕНИЛОВ И 5,10,15,20-ТЕТРАКИС[3',5'-ДИ-(2''-МЕТИЛБУТИЛОКСИ)ФЕНИЛ]ПОРФИНАТА НИКЕЛЯ

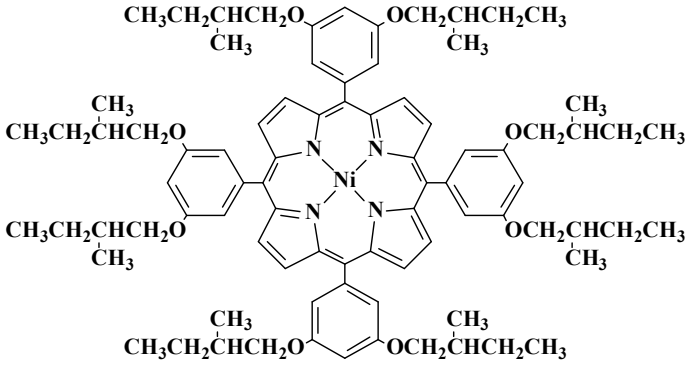
Новиков И.В.[1], Кувшинова С.А.[1], Бурмистров В.А.[1], Койфман О.И.[1,2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
sofya.kuv@yandex.ru

Развитие информационной техники и систем телекоммуникаций на современном этапе невозможно представить без использования жидкокристаллических материалов. Наиболее яркие примеры их применения – плоские экраны телевизоров, мониторы персональных компьютеров, дисплеи мобильных телефонов и т.п. Не так широко, но весьма эффективно жидкие кристаллы и их смеси используют в устройствах для управления оптическим излучением – низкочастотных модуляторах, аттенюаторах, девиаторах и коммутаторах световых пучков. Наибольшее практическое значение имеют жидкокристаллические смеси на основе нематических цианобифенилов вследствие хороших эксплуатационных характеристик: широкого интервала существования мезофазы, низкой вязкости, высокой диэлектрической анизотропии и хороших электрооптических характеристик. Одним из перспективных путей модификации мезоморфных и физических свойств жидкокристаллических систем является целенаправленное легирование специальными добавками различной природы.

В работе исследованы мезоморфные, диэлектрические и оптические свойства растворов на основе алкоксицианобифенилов (ЖК-6) при содержании металлопорфирина 1, 3, 5 и 7 масс.%.



ЖК-6, n=2, 3, 4, 5, 6, 7



синтезирован проф. А.С. Семейкиным, ИГХТУ

Методом поляризационной термомикроскопии показано, что малые добавки макрогетероцикла незначительно дестабилизируют мезофазу ЖК-6, сохраняя при этом интервал ее существования достаточно широким (около 60°С).

Диэлькометрическим методом получены температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости в мезоморфном ($\varepsilon_{\parallel}$, $\varepsilon_{\perp}$) и изотропно-жидком (ε_{is}) состояниях исследуемых жидкокристаллических растворов при различном содержании макрогетероцикла. Показано, что исследуемые системы имеют положительную диэлектрическую анизотропию при всех концентрациях добавки. Анализ данных по двулучепреломлению исследуемых систем показывает, что добавление порфирина приводит к увеличению индексов рефракции как в мезофазе, так и в изотропножидком состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-23-00204).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЦЕРИЕВОГО МОНАЦИТА ИЗ ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Скогарева Л.С.[1], Шекунова Т.О.[1,2], Баранчиков А.Е.[1], Рюмин М.А.[1], Иванов В.К.[1,3]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Россия*
[3]*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия*
skog@igic.ras.ru

Интерес к фосфатам РЗЭ с монацитовым (моноклинным) типом структуры ($LnPO_4$, Ln = La–Gd) вызван их уникальными свойствами, позволяющими использовать их в оптоэлектронике, люминофорах, специальной керамике и т.д. Люминесцентные свойства кристаллов монацитов сравнимы со свойствами допированных РЗЭ иттрий-алюминиевых гранатов $Y_3Al_5O_{12}$–РЗЭ, применяемых в лазерах. Фосфаты монацитовой структуры являются хорошими сорбентами радионуклидов, легко встраивающихся в

решетку монацита. Высокотемпературная устойчивость монацитов позволяет использовать их для защитных покрытий.

Цериевый монацит $CePO_4$ обычно получают прокаливанием цериевого рабдофана ($CePO_4 \cdot xH_2O$) при 1000°C, реакцией солей церия(III) с фосфорной кислотой в среде органических растворителей или гидротермальным методом при температурах выше 200°C. В нашей работе осаждение безводного $CePO_4$ было проведено из растворов CeO_2 в 85% H_3PO_4 в присутствии 4–48% H_2O_2. Факт выделения безводного соединения из водных фосфорнокислых растворов мы связываем с образованием смешанных пероксоортофосфатных комплексов $[Ce^{IV}(H_2PO_4)_x(O_2)_y]^{m-}$ или $[Ce^{IV}(H_2PO_4)_x(HO_2)_y]^{m-}$, в которых церий не координирован молекулами воды. При нагревании растворов таких комплексов при 80°C происходит их разрушение, сопровождающееся восстановлением церия(IV) до церия(III), выделением кислорода и осаждением монацита. Последний был исследован методами ИК-спектроскопии, РФА, ДСК-ТГА, РЭМ. Отмечены неординарные свойства полученного $CePO_4$ (необычные для монацита с C_{2v}-координацией PO_4-групп колебательные спектры, морфология).

Образцы цериевого монацита, полученные в среде 4%, 35% и 48% H_2O_2, состоят из частиц звездчатой формы (около 1 мкм) с наноразмерными (до 30 нм) ограненными лучами или лучами в форме дисков (рис. 1).

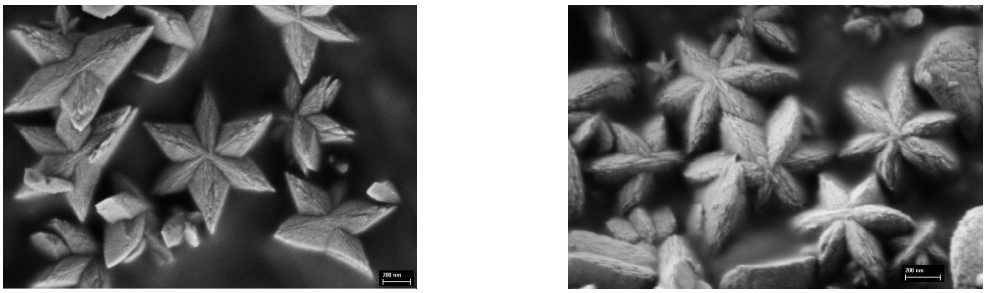


Рис. 1. Микрофотографии порошков монацита, полученных реакцией CeO_2 с 85% H_3PO_4 в присутствии 4% H_2O_2 (слева) и 48% H_2O_2 (справа).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-8977.2016.3.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СТАБИЛЬНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ КРИОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Курапова О.Ю.[1], Конаков В.Г.[1], Голубев С.Н.[2], Ушаков В.М.[2]
[1]*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *ООО «ТНЦ «Стекло и Керамика» Санкт-Петербург, Россия*
olga.yu.kurapova@gmail.com

Наноразмерные прекурсоры на основе флюоритоподобных твердых растворов диоксида циркония традиционно привлекают пристальное внимание исследователей, поскольку они широко используются для изготовления наноструктурированной анионпроодящей керамики, также улучшения физико-химических и теплофизических свойств различных органических и неорганических материалов. Известно, что использование жидкофазных методов, таких как золь-гель синтез с такой последующей криохимической обработкой геля позволяет получить порошки высокой дисперсности, что ведет за собой значительный сдвиг фазовых соотношений в исследуемой системе, а также существенно влияет на механизм и кинетику фазообразования. В связи с вышесказанным, целью настоящей работы явилось установление взаимосвязи между последовательностью превращений «аморфная фаза → метастабильный кристаллический твердый раствор → стабильный кристаллический твердый раствор» и эволюцией размеров агломератов и кристаллитов в прекурсорах, полученных золь-гель синтезом с различной последующей обработкой при их термоэволюции в области 400-1300 °C на примере модельных составов ZrO_2, $5CaO\text{-}95ZrO_2$ и $9CaO\text{-}91ZrO_2$.

Золь-гель синтез проводили в варианте обратного соосаждения из раствора 0.1M $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (ч.д.а.) и $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (х.ч.) при определенных оптимальных условиях. В качестве осадителя использовали 1M раствор аммиака. Полученный гель промыли дистиллированной водой до нейтрального pH и подвергли различной последующей обработке (лиофильная сушка, лиофильная сушка с добавкой криопротектора в виде 10 вес. % глицерина, криохимическая обработка жидким азотом, высокотемпературная сушка под избыточным давлением). Прекурсоры после криохимической обработки жидким азотом и лиофильной сушки в различных вариантах подвергли параллельному прокаливанию

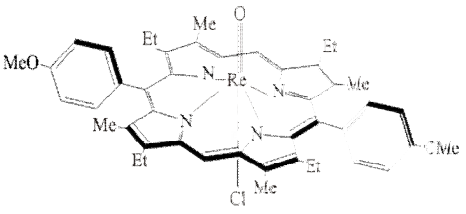
при 400-1300 °С. Все прекурсоры были исследованы методами СТА (STA 449 F1 Jupiter Netzsch), РФА (XRD-6000 SHIMADZU), лазерного рассеяния (Horiba partica LA-950). Методами ДСК, РФА, и PSD-анализа проведено комплексное исследование взаимосвязи дисперсности прекурсоров после криохимической обработки и фазовых соотношений в образцах с изменением температуры; предложены процессы, ответственные за превращение метастабильных фаз в равновесный твердый раствор. Показано, что применение криохимической обработки позволяет элиминировать процессы агломерации прекурсоров до 1000 °С, что способствует стабилизации флюоритоподобного твердого раствора на основе диоксида циркония в области температур и концентраций, более широкой, чем на равновесной фазовой диаграмме. Предложен критерий определения полноты кристаллизации метастабильных флюоритоподобных твердых растворов в системе CaO-ZrO_2 на основе величины энтальпии кристаллизации при фазовом переходе аморфный прекурсор → кристаллический твердый раствор.

Исследование выполнено при поддержке стипендии президента РФ для молодых ученых (НИР № СП-1967.2016.1).

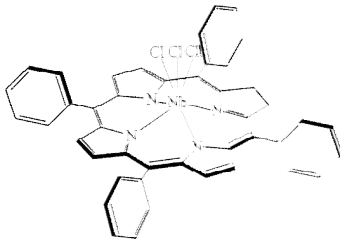
ПОРФИРИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ(V) И НИОБИЯ(V) КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Моторина Е.В., Бичан Н.Г., Можжухина Е.Г., Тюляева Е.Ю., Ломова Т.Н.
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново

Получение кристаллических образцов порфириновых комплексов высокозарядных катионов металлов является актуальной задачей гетерогенного катализа [1–3] в связи с тем, что эти соединения отличаются высокой координационной емкостью и разнообразием координационных форм. Это установлено при изучении их реакций в координирующихся растворителях, в средах с высоким содержанием протонов, в окислительно-восстановительных химических и электрохимических системах [4, 5].



I



II

В данной работе по оригинальной методике реакцией комплексообразования между солями металлов и порфиринами получены соединения рения(V) O=Re(Cl)P (в частности, **I**) и ниобия (V) $(Cl)_3NbTPP$ (**II**). Твердые образцы комплексов получены кристаллизацией из растворов, выделенных после хроматографической очистки (на Al_2O_3 или $nSiO_2{\cdot}mH_2O$) из реакционных сред H_2ReCl_6 - 5,15-бис(4′-метоксифенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфин (**H_2P**) (1: 3) - фенол и $NbCl_5$ - 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (**H_2TPP**) (1: 3) –бензонитрил. В случае комплекса **I** вещество зоны, содержащей соединение Re^V, обрабатывали газообразной HCl. В результате выделяли устойчивый комплекс O=Re(Cl)P.

Для комплекса **II** применяли двукратную хроматографию сначала на Al_2O_3, а затем на $nSiO_2{\cdot}mH_2O$ (элюент - смешанный растворитель $CHCl_3$–C_2H_5OH).

Индивидуальность и структура синтезированных соединений установлена методами элементного анализа, УФ, видимой, ИК, ^{1}H ЯМР спектроскопии и ТСХ на пластинах Silufol.

В докладе представлена схема сложного превращения в ходе синтеза комплексов Re^V, включающего реакции образования комплекса, аксиального замещения и окисления-восстановления с участием катиона металла. Совокупность этих реакций приводит к формированию нескольких комплексов в одном процессе. В докладе анализируется влияния заместителей в порфириновом макроцикле на структуру синтезированных соединений. Модификацией аксиальных положений соединений **I** и **II** могут быть получены новые донорно-акцепторные комплексы, обладающие свойством формирования агрегатов и организованных твердых слоев для использования в оптоэлектронике в качестве компонентов фотопреобразующих устройств.

Выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-03-00646-а

1. *Beletskaya I., Tyurin V. S., Tsivadze A. Yu., Guilard R. and Stern C.* // Chem. Rev. 2009. **109.** 1659.
2. *Toganoh M., Fujino K., et. al* // Tetrahedron Letters. 2008. **49.** 1488.
3. *Masa J., Ozoemena K., et.al* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2012. **16.** 761.
4. *Lomova T. N., Klyueva M. E., Tyuluaeva E. Yu., et.al* // Mendeleev Communicaitions. 2012. **22** (5). 281.
5. *Бичан Н. Г., Тюляева Е. Ю., Ломова Т. Н.* // ЖНХ. 2014. **59** (12). 1692.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ященко А.Г.[1], Орлова Н.В.[1], Пугачева Ю.В.[1], Пятакова Н.В.[1]
[1]*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия*
kvidep@cen.tstu.ru

Кристаллизация сульфаминовой кислоты из водных растворов является одной из основных стадий в производстве, так как именно она определяет качество готового продукта. Изменяя факторы, влияющие на скорость образования зародышей и скорость их роста, можно регулировать размеры кристаллов.
Целью работы являлось исследование влияния температурного режима кристаллизации на гранулометрический состав, насыпную плотность и сыпучесть целевого продукта.
Исследование влияния температурного режима проводились на лабораторной установке, включающей в себя стеклянный реактор с рубашкой, термостат с термометром, мешалку с частотным регулятором. Было выбрано четыре начальные температуры суспензии (50, 60, 65 и 70°С) и частоте вращения мешалки 40 об/мин.

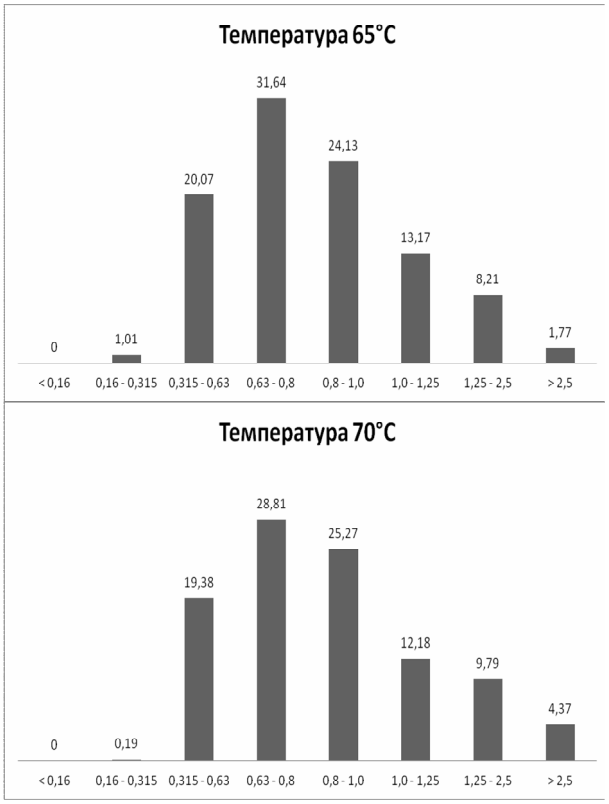


Рис. Зависимость распределения кристаллов сульфаминовой кислоты при начальной температуре суспензии 65°С и 70°С и частоте вращения мешалки 40 об/мин.

В результате экспериментальных исследований были получены зависимости гранулометрического состава от температуры суспензии и частоты вращения мешалки.
Увеличение температуры раствора приводит к уменьшению его вязкости, следовательно, диффузионный подвод вещества к граням кристалла осуществляется легче. Это приводит к увеличению скорости роста кристаллов и увеличению среднего диаметра кристаллов.
Анализ зависимостей показал, что наиболее однородный гранулометрический состав был получен при начальной температуре суспензии 65 и 70°С. В диапазоне 0,315 – 1,0 мм находится 89,01% и 85,64% от общей массы кристаллов сульфаминовой кислоты, при начальной температуре 65 и 70°С соответственно. Так как существенных различий между гранулометрическим составом не наблюдается, целесообразно проводить процесс кристаллизации при начальной температуре суспензии 65°С.
Наряду с гранулометрическим составом, в проведенных экспериментах определялась также насыпная плотность и сыпучесть полученного продукта. Насыпная плотность и сыпучесть зависят, в первую очередь, от размера и однородности кристаллов, поэтому для них сохраняются аналогичные зависимости, что и для гранулометрического состава. Экспериментальные данные это подтверждают.

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОПРЕКУРСОРОВ СИСТЕМЫ Al_2O_3 – [T–ZrO_2]

Подзорова Л.И., Ильичёва А.А., Пенькова О.И., Шворнева Л.И.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва
e-mail: podzorova@pochta.ru

В настоящее время в качестве перспективных конструкционных материалов рассматриваются керамические композиты, содержащие в различных пропорциях фазы корунда и твердого раствора на основе ZrO_2 тетрагональной модификации (T–ZrO_2). Известно, что модифицирование составов оказывает существенное влияние на характеристики керамических материалов [1,2].

Цель работы установить влияние модифицирования системы Al_2O_3 – [T–ZrO_2] катионами Ca^{+2} на формирование фазового состава керамических материалов.
Прекурсоры системы Al_2O_3 – [ZrO_2 – CeO_2], с переменным содержанием Al_2O_3 от 10 до 65 мол%, получали золь-гель методом, обеспечивающим достижение статистического распределения модифицирующего катиона Ca^{+2}.
Представлены результаты исследования методами: ДСК, дифрактометрии, электронной микроскопии, а также определения элементного состава нанопорошков и керамик атомно-эмиссионной и энергодисперсионной спектрометрией.
Показано, что фазовый состав исходных нанопорошков, как базовых, так и модифицированных катионами Ca^{+2}, представлен фазой твердого раствора T– ZrO_2 и аморфной составляющей. При повышении температуры термообработки от 950 до 1300°C происходит кристаллизация стабильной формы оксида алюминия (корунда) α- Al_2O_3.

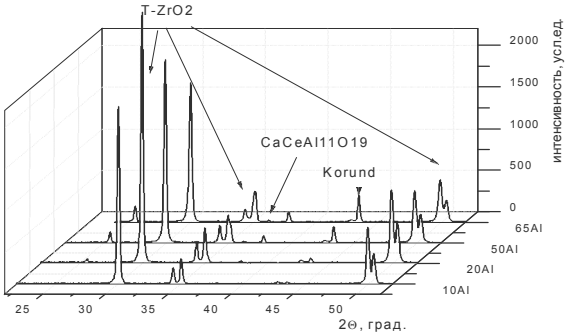


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм порошков, термообработанных при 1400°C

Установлено, что модифицирование Ca^{+2} инициирует в процессе спекания образование второй алюмосодержащей фазы: гексаалюмината кальция-церия $(CeCa)Al_{12}O_{19}$ (JCPDS карт. № 38-0470), количество которого симбатно содержанию оксида алюминия, что иллюстрирует рис.1.

1. Л.И. Подзорова, Л.И. Шворнева, А..А. Ильичёва и др. *Ж. Неорганические материалы*, 2013, 49, №4, 389 – 394
2. Л.И. Подзорова, А..А. Ильичёва, О.И. Пенькова и др. *Ж. Перспективные материалы*, 2016, №1, 32-38

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОЛИСАХАРИДАМИ

Порозова С.Е., Чулюков С.П., Гуров А.А.
ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский университет», Пермь, Россия
sw.porozova@yandex.ru

При получении объемных изделий из нанопорошков диоксида титана необратимый переход анатаза – низкотемпературной активной фазы, – в рутил осуществляется либо при предварительной термообработке порошка перед формованием, либо при спекании уже сформованного изделия. Эффекты, связанные с изменением модификации, могут отрицательно влиять на процессы структурообразования в материале. При этом широко известна существенная зависимость свойств диоксида титана от предыстории порошков и изделий из них. Для исследования кинетики спекания и свойств образцов, полученных прессованием и гелевым литьем нанопорошков рутила и анатаза, провели синтез порошков диоксида титана обеих модификаций. В качестве основной методики была выбрана разработанная ранее методика синтеза диоксида титана осаждением из раствора четыреххлористого титана в среде аммиачно-ацетатного буфера с использованием добавки природного полисахарида агар-агара [1].
Дифференциально-термический анализ высушенных коагулятов проводили на дериватографе Q-1500D системы *Paulic-Paulic-Erdey* при скорости нагрева 5 °C/мин до температуры 1000 ^{0}C. Инфракрасные спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре *IRPrestige*-21 (*SHIMADZU*). Фазовый состав исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии). КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «*SENTERRA*» (*Bruker*) при длине волны излучающего лазера 532 нм.
Показано, что агар-агар образует с солью титана комплексное соединение, приобретающее при выдержке в течение 3-7 суток темно-бордовую окраску. При этом из полученного раствора всегда выделяется осадок, образующий при прокаливании хорошо окристаллизованный анатаз. Полученный из темно-бордового комплексного соединения анатаз имеет ярко-желтую окраску, нехарактерную для этой

кристаллической модификации и встречающуюся только в альпийских горных породах. При термолизе темно-бордового комплексного соединения при температуре 80-90 ^{0}С [2, 3] также получали только анатаз, однако окраска синтезированного анатаза была белой или слегка кремового оттенка. Термолиз раствора после выдержки в течение суток позволил получить рутил, появление которого хорошо фиксировалось на КР-спектрах уже на стадии выделения осадка. Дифференциально-термический анализ позволил установить, что все изменения массы и термические эффекты заканчиваются при 380 ^{0}С. Уже при этой температуре порошок представлен хорошо окристаллизованным рутилом без примеси анатаза.

1. А.А. Гуров, В.И. Карманов, С.Е. Порозова, В.О. Шоков. *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение,* 2014, № 1, 23-29.
2. Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Masato Kakihana. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2013, **3**, 1-10.
3. З.Р. Исмагилов, Е.В. Бессуднова, Н.В. Шикина, В.А. Ушаков. *Российские нанотехнологии*, 2013, **8**, № 11-12, 48-52.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТА $NdLiFeCrMnO_{6,5}$ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673 К

Касенов Б.К.[1], Касенова Ш.Б.[1], Сагинтаева Ж.И.[1], Ермагамбет Б.Т.[2], Бектурганов Н.С.[3]

[1]*Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан*

[2]*ТОО «Институт химии угля и технологий», Астана, Казахстан*

[3]*Национальная академия естественных наук Республики Казахстан, Астана, Казахстан*

kasenov1946@mail.ru

Известно, что ферриты, хромиты и манганиты редкоземельных элементов обладают уникальными физико-химическими свойствами. На наш взгляд сочетание ферритов, хромитов и манганитов в одном соединении в виде ферро-хромо-манганитов, делает их более перспективном в физико-химическом отношении.

В связи с вышеизложенными в данной работе приведены результаты калориметрического исследования теплоемкости наноразмерного ферро-хромо-манганита $NdLiFeCrMnO_{6,5}$, который синтезирован по керамической технологии в интервале 800-1200°С из Nd_2O_3, Li_2CO_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 и Mn_2O_3.

Измельчением ферро-хромо-манганита на вибрационной мельнице «Retsch»(Германия) марки «ММ301» получены его наноразмерные частицы.

Калориметрическое исследование теплоемкости $NdLiFeCrMnO_{6,5}$ проводили в интервале 298,15-673 К на приборе ИТ-С-400. Ниже в таблице приведены результаты калориметрических исследований.

Т, К	$C_P \pm \overline{\delta}$, Дж/(г·К)	$C_P^o \pm \overset{o}{\Delta}$, Дж/(моль·К)	Т, К	$C_P \pm \overline{\delta}$, Дж/(г·К)	$C_P^o \pm \overset{o}{\Delta}$, Дж/(моль·К)
298,15	0.5996±0.0140	251±16	498	0.9156±0.0162	383±19
323	0.7569±0.0147	316±17	523	0.8909±0.0129	372±15
348	0.8442±0.0127	353±15	548	0.9727±0.0140	406±16
373	0.9395±0.0151	393±17	573	0.9974±0.0149	417±17
398	0.9152±0.0156	382±18	598	1.0159±0.0342	425±42
423	0.9017±0.0230	377±27	623	1.0570±0.0146	442±17
448	0.8694±0.0156	363±18	648	1.0726±0.0207	448±23
473	1.0215±0.0149	427±17	673	1.1019±0.0084	460±10

При исследовании теплоемкости ферро-хромо-манганита установлено, что он при 373 К и 473 К имеет скачки теплоемкости, обусловленные вероятно, с фазовыми переходами II-рода. С учетом $T_{пр.}$ выведены уравнения температурной зависимости $C^o_p \sim f(T)$, которые представлены в таблице.

Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/(моль·К)			ΔТ, К
a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
-(313,7±15,5)	1893,8±93,7	-	298-373
538,3±26,6	-(390,3±3,9)	-	373-448
-(775,8±38,4)	2542,8±125,8	-	448-473
-(5803±287)	7931,3±392,5	-(5544,0±274,3)	473-523
589,9±29,2	5,7±0,3	603,0±29,8	523-673

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ШЕСТИЯДЕРНОГО ФЕРОМАГНИТНОГО СМЕШАННОВАЛЕНТНОГО КОМПЛЕКСА ВАНАДИЯ(IV, V)

Корсакова Е.А.[1], Никандров Е.М.[1], Рузанов Д.О.[1], Беляев А.Н.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
katrin_korsakova@mail.ru

Полиядерные комплексные соединения d-элементов обладающие магнитными свойствами занимают отдельное место в современной координационной химии. Это связано с расширением сферы применения таких соединений в науке и жизни.

Для ванадия характерны комплексы, обладающие магнитной активностью. Особое внимание привлекают смешанновалентные ферромагнитные[1] комплексы ванадий(IV,V). Актуальной задачей в координационной химии стоит разработка методик синтеза таких соединений различными путями, приводящими к большим выходам и высокой чистоте продукта. Так в результате взаимодействия ванадил сульфата и 1,10-фенантролина из подкисленного метанольного раствора нами был выделен шестиядерный смешанновалентный комплекс ванадия $[V_4^{IV}V_2^{V}O_{12}(CH_3O)_4(phen)_4{\cdot}2H_2O]$, где phen – 1,10-фенантролин. Полученные монокристаллы были охарактеризованы при помощи рентгеноструктурного анализа. По данным РСА комплекс кристаллизуется в триклинной сингонии, с пространственной группой P-1. Параметры элементарной ячейки: a = 9.7027(11)Å, b = 11.4373(15)Å, c = 13.3243(18)Å, α = 73.979(12)°, β = 77.208(11)°, γ = 87.736(10)°, V = 1385.56Å^3, Z = 2. Выход 45%.

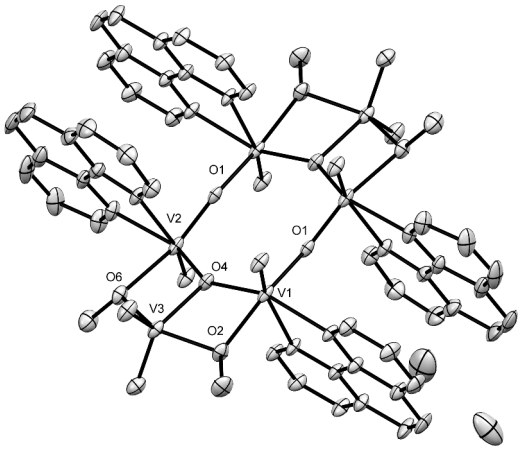


Рис. 1. Структура комплексного соединения $[V_4^{IV}V_2^{V}O_{12}(CH_3O)_4(phen)_4{\cdot}2H_2O]$

На рис. 1 показана структура комплексного соединения $[V_4^{IV}V_2^{V}O_{12}(CH_3O)_4(phen)_4{\cdot}2H_2O]$.

1. Manolis J .Manos, Anastasios J .Tasiopoulos, Evangelos J .Tolis. *Chemistry - A European Journal*, 2003, **9**, 695 – 703.
2. G. Blondin, J. J. Girerd, *Chem. Rev*. 1990, **90**, 1359–1376.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА В УСЛОВИЯХ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ

Артамонова О.В.
Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж, Россия
ol_artam@rambler.ru

Одним из современных направлений получения высокопрочных бетонов является модифицирование структуры связующих строительных композитов наночастицами различного состава и морфологии. Обеспечения условий эффективного развития процесса гидратации цемента при наномодифицировании состоит в оптимальном сочетании кинетической и диффузионной составляющих структурообразования.

В работе исследовали кинетику гидратации наномодифицированого цементного камня. В качестве наномодифицированных добавок использовали синтезированную по оригинальной методике [1] комплексную нанодобавку на основе SiO_2 в сочетании с суперпластификатором марки Sika®ViscoCrete®20HE (на основе поликарбоксилатных эфиров), а также индивидуальную добавку углеродных нанотрубок. При получении цементного теста с В/Ц = 0,33 использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 (ГОСТ 31108-2003) и нанодобавки с дозировкой 0,01 % от массы цемента. Исследования параметров кинетики процесса гидратации цемента проводили в условиях термостатирования при температурах 0; 20; 40; 60 °С, с продолжительностью реализации процесса в течение 1, 3, 7, 12 час. 1, 3, 7, 14, 28 сут. Фазовый состав эталонного и наномодифицированного цементного камня контролировали рентгенодифрактометрическим методом (CuK_α-излучение, λ = 1,541788 Å, дифрактометр ARL X'TRA); обработка дифрактометрических данных осуществлялась автоматически с использованием компьютерной программы PDWin 4.0.

Обобщение экспериментальных данных показывает, что в системах с наномодифицирующими добавками процесс гидратации цемента существенно ускоряется: к суточной продолжительности твердения при 20 °С степень гидратации достигает значений не менее 70 – 75 %. Такой результат для эталонной «бездобавочной» системы фиксируется только к 28 суткам, т.е. имеет место ускорение гидратации почти в 30 раз. Это объясняется снижением 2.3 – 2.8 раза эффективной энергии активации процесса в условиях наномодифицирования. Наименьшее значение величины ЭЭА 61,7 кДж/моль соответствует применению комплексной нанодобавки на основе SiO_2 в сочетании с суперпластификатором. Зафиксированный эффект связан с каталитическим влиянием родственных по кристаллохимическому строению неорганических наночастиц SiO_2 на гидратацию клинкерных минералов, а также с процессами адсорбции суперпластификатора на зернах вяжущего и диспергированием зерен цемента. При этом могут создаваться более ажурные кристаллохимические структуры цементной системы, с облегченным подводом воды к зерну цемента, что способствует дополнительному ускорению процессов гидратации и более интенсивному накоплению цементирующего вещества в процессе формирования системы твердения.

1. О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина, И.В. Останкова, М.А. Шведова. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, Т. 16, **№ 1**, 152 – 162.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Сдобняков Н.Ю.[1], Мясниченко В.С.[2], Колосов А.Ю.[1], Соколов Д.Н.[1]
[1]*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*
[2]*АО «Научно-производственная компания «Катрен», Новосибирск, Россия*
nsdobnyakov@mail.ru

В данной работе проведено исследование изменения локальной структуры нанокластеров алюминия с использованием метода Монте-Карло (МК). Взаимодействие между атомами описывалось многочастичным потенциалом Гупта [1]. Для идентификации фазового перехода возможно изучение важной структурной характеристики - первого координационного числа Z_1, скачок которого непосредственно связан со скачком удельного объема [2, 3]. Согласно температурным зависимостям доли различных структур η в нанокластере Al_{1055} в процессе плавления происходит разрушение кристаллической ГЦК-решетки, при охлаждении системы нами наблюдается появление различных структур (ГПУ, ОЦК, икосаэдрическая решетка). Количественные оценки доли различных структур после охлаждения нанокластера Al_{1055} дают следующие значения: ГЦК структура (~25% атомов) и ГПУ структура (~40% атомов). Для примера приведем подобные значения для других ГЦК металлов: для нанокластеров золота наблюдается практически равное соотношение ГПУ и ГЦК структур на уровне 25% от общего числа атомов, для нанокластеров меди – ГЦК (~33%) и ГПУ (~30%), для нанокластеров кобальта – ГЦК (~30%) и ГПУ (~30%) соответственно. Полученные результаты по обнаружению различных структур при моделировании фазового перехода первого рода коррелируют с результатами, полученными методом молекулярной динамики [4, 5].

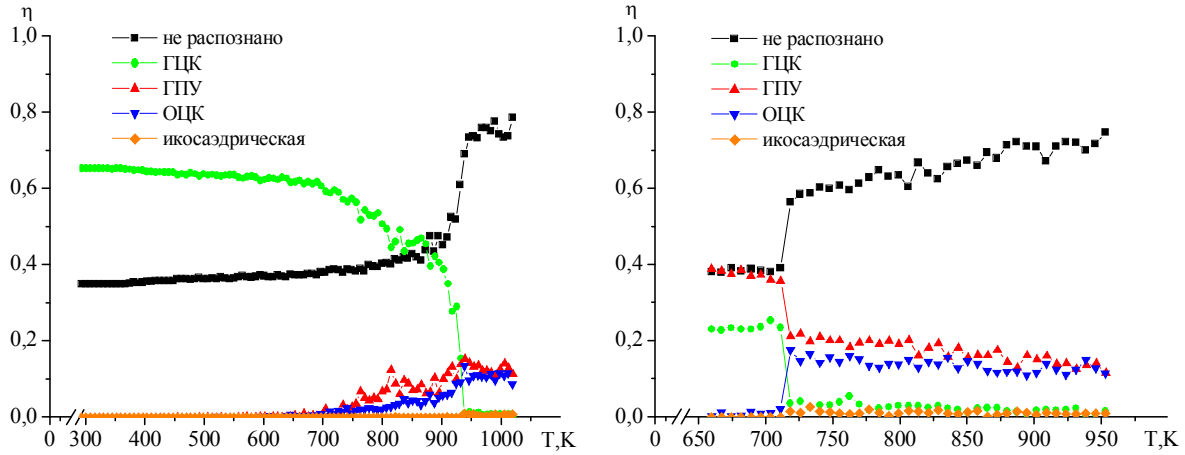


Рис. 1. Температурная зависимость доли различных структур η в нанокластере Al_{1055} в процессе нагревания (левый рисунок) и процессе охлаждения (правый рисунок).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-33-00742_мол_а).

1. R.P. Gupta. *Physical Review B*, 1981, **23** (12), 6265-6670.
2. Н.Ю. Сдобняков и др. *Металлы*, 2012, **2**, 48-54.
3. В.С. Мясниченко, М.Д. Старостенков. *ФПСМ*, 2012, **9** (3), 284-288.
4. С.Л. Гафнер и др. // *Письма в ЖЭТФ*, 2009, **89** (7), 425-431.
5. В.М. Самсонов и др. // *Кристаллография*, 2009, **54** (3),530-536.

О КОЭФФИЦИЕНТЕ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Сдобняков Н.Ю.[1], Мясниченко В.С.[2], Курлапова К.В.[1], Кулагин В.В.[1]
[1]*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*
[2]*АО «Научно-производственная компания «Катрен», Новосибирск, Россия*
nsdobnyakov@mail.ru

Коэффициент теплового расширения является одной из важнейших термодинамических характеристик материалов, однако, для его экспериментальная оценка для наночастиц металлов весьма затруднительна. В связи с бурным развитием компьютерных экспериментов возможности численного определения термодинамических характеристик и предсказания их размерных зависимостей становится гораздо шире. В работе [1] проведено молекулярно-динамическое исследование коэффициента теплового расширения нанокластеров меди сферической и кубической формы в широком диапазоне размеров. Было показано, что коэффициент теплового расширения зависит от размера наноструктуры и с увеличением размера приближается к экспериментальному значению для макрообразцов.

В данной работе нами проведено молекулярно-динамическое исследование коэффициента теплового расширения для наночастиц серебра, в частности, была исследована усредненная в исследуемом температурном интервале температур (120-700 К) размерная зависимость коэффициента линейного расширения (см. рис. 1). Установлено, что с ростом числа частиц в нанокластере наблюдается монотонное уменьшение значения коэффициента линейного расширения. Очевидно, что величина коэффициента линейного расширения стремящееся к значению, соответствующему макроскопическому материалу (в диапазоне 100-800 К $\alpha = 14,7 \div 23,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [2]) Также в данной работе проведен расчет температурных зависимостей коэффициента линейного расширения для наночастиц серебра (см. рис. 2). Установлено, что с ростом температуры коэффициент линейного расширения практически монотонно возрастает.

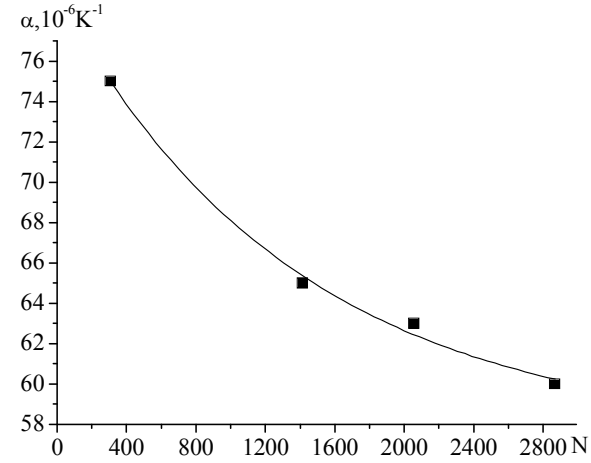


Рис. 1. Размерная зависимость коэффициента линейного расширения для наночастиц серебра.

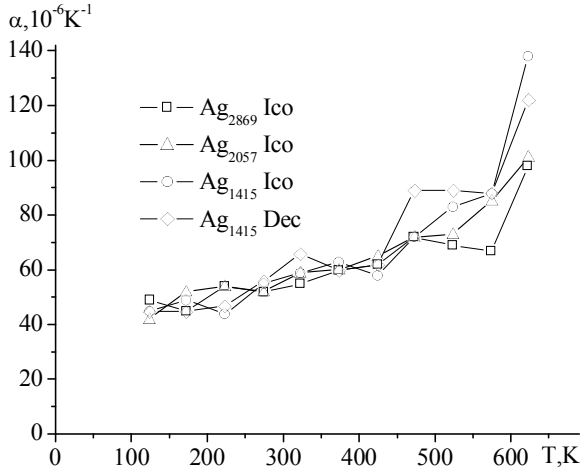


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения для наночастиц серебра.

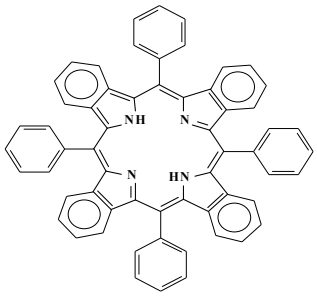
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.2448.2014/К) и гранта РФФИ (проект № 16-33-00742-мол-а).

1. Е.И. Головнева, И.Ф. Головнев, В.М. Фомин. Наносистемы: физика, химия, математика, 2011, **2** (3), 71-78.
2. Физические величины. М.: Энергоатомиздат, 1991, 222-251.

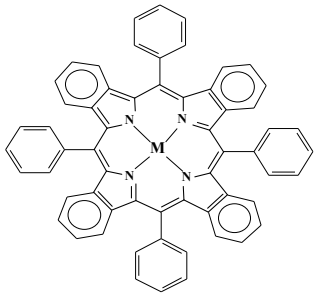
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Ni(II), Pd(II), Pt(II, IV) С 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНОМ

Чижова Н.В., Мальцева О.В., Мамардашвили Н.Ж.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
nvc@isc-ras.ru

Интерес к синтезу и исследованию комплексов порфиринов с никелем, палладием и платиной вызван возможностью их широкого практического применения. Платиновые и никелевые комплексы с порфиринами находят применение в качестве молекулярных термометров, эффективных сенсоров и молекулярных переключателей. Соединения порфиринов с палладием используются при создании управляемых функциональных материалов. В настоящей работе спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфирина (**1**) и его кадмиевого комплекса (**2**) с ацетатами и хлоридами Ni(II), Pd(II) и Pt(II) в диметилформамиде (ДМФА) и феноле. Порфирин **1** синтезирован по методике [1].



1



2 M=Cd(II), **3** M=Ni(II), **4** M=Pd(II), **5** M=Pt(II), **6** M=Pt(IV).

Показано, что реакция комплексообразования порфирина **1** с ацетатом Ni(II) (мольное соотношение 1:10) в кипящем ДМФА в течение 30-40 с приводит к 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфиринату Ni(II) (**3**). В аналогичных условиях, реакция металлообмена комплекса **2** с $NiCl_2$ в ДМФА заканчивается при нагревании реакционной смеси до температуры кипения. Для образования 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензо-порфирината Pd(II) (**4**) достаточно кипячение комплекса **2** с $PdCl_2$ в ДМФА в течение 30 с. При взаимодействии порфирина **1** с $PtCl_2$ в кипящем феноле получен 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфиринат Pt(II) (**5**). При обработке комплекса **5** раствором брома в хлороформе образуется 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфиринат $Pt(IV)Br_2$ (**6**). Соединения **1-6** идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ^{1}H–спектроскопии, масс-спекрометрии и элементного анализа. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых функциональных материалов с высокой сенсорной чувствительностью к малым органическим гетероциклам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда №14-13-00232

1. Н.Е. Галанин, Е.В. Кудрик, Г.П. Шапошников. *Ж. общ.химии,* 2000, **70**, 1379

ОСАЖДЕНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ТВЕРДОГО РАСТВОРА CdHgTe ИЗ ПАРОВ МОС

Чилясов А.В., Моисеев А.Н., Степанов Б.С., Евстигнеев В.С.
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия
tchilyasov@ihps.nnov.ru

Твердые растворы теллуридов кадмия-ртути $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) занимают лидирующее положение среди фоточувствительных материалов, используемых при создании приборов для регистрации инфракрасного излучения. В системе CdTe–HgTe образуется непрерывный ряд твердых растворов и в зависимости от состава $Cd_xHg_{1-x}Te$ (доли теллурида кадмия - x) изменяется ширина запрещенной зоны тройного соединения от - 0,3 эВ (x=0) до 1,6 эВ (x=1) и, соответственно, спектральный диапазон фоточувствительности материала, что позволяет изготавливать детекторы на основе КРТ для ближнего (1-3 мкм, x~0,4), среднего (3-5 мкм, x~0,3) и дальнего (8-14 мкм, x~0,2) инфракрасного (ИК) диапазона спектра.

Современные тепловизионные и теплопеленгационные системы ориентированы на использование фотоприемных устройств нового поколения, а именно на матричные фотоприемные устройства (МФПУ),

которые регистрируют собственное тепловое излучение объектов, его пространственное распределение и имеют высокую информативность.
В настоящей работе будет представлена отечественная технология выращивания эпитаксиальных слоев КРТ большого диаметра методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений (МОС) и ртути.
В докладе будут рассмотрены основные свойства КРТ, современные методы получения слоев, их сравнительная характеристика, влияние примесей на целевые параметры материала и основные результаты, достигнутые в ИХВВ РАН по выращиванию нелегированных и легированных слоев КРТ для изготовления МФПУ.
Осаждение эпитаксиальных слоев КРТ на подложки GaAs диаметром два дюйма проводилось из паров элементарной ртути и металлорганических соединений теллура и кадмия в кварцевом вертикальном реакторе с нагретыми стенками при давлении 0,2 атм в потоке водорода. Использовали IMP-методику выращивания КРТ (послойное осаждение тонких слоев CdTe и HgTe с последующим перемешиванием структуры за счет диффузии).
Разработана технология получения эпитаксиальных слоев КРТ с x~0,2-0,4, неоднородностью состава по площади (диаметр 50,8 мм) Δx ±(0,002-0,003), p-типа проводимости с концентрацией носителей заряда p_{77}=(0,6-2)•10^{16} $см^{-3}$, подвижностью μ_{77}=450-180 $см^2/(в \cdot с)$ для составов с x=0,22-0,45 и временем жизни неравновесных носителей заряда $\tau_{77=}$100-200 нс. Достигнутые параметры позволяют использовать полученные структуры для получения МФПУ большого формата в различных спектральных диапазонах.
Разработана технология легирования мышьяком и иодом гетероструктур КРТ/GaAs в процессе MOCVD-осаждения с использованием в качестве прекурсоров $[(CH_3)_2N]_3As$ и iPrI, позволяющая in-situ получать структуры с p-n- переходом.

ВЛИЯНИЕ МИКРОФИЛЬТРАЦИИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Ананьева Е.А., Месяц Е.А., Миндлина Т.Б.
Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия
eaananyeva@mephi.ru

При использовании воды в теплоэнергетике образование осадков карбоната кальция является основным процессом при формировании накипи. Кристаллическая модификация карбоната кальция, распределение кристаллов по форме и размерам и ряд других свойств образующихся твердых продуктов определяют толщину и плотность отложений на стенках теплообменников. Для уменьшения накипи наиболее экономичными являются безреагентные методы. Микрофильтрация жесткой воды через полимер с пространственно-глобулярной структурой (ПГС) способствует кристаллизации карбоната кальция в форме арагонита, не изменяя при этом жесткости. Тем не менее, последующее нагревание этих растворов приводит к существенному уменьшению накипи. Обнаруженный эффект получил название «квазиумягчение» и был объяснен особыми свойствами полимера ПГС.
В настоящей работе исследовалось влияние различных микропористых фильтрующих материалов на кристаллизацию карбоната кальция с целью уточнения механизма «квазиумягчения» жесткой воды.
Эксперименты по микрофильтрации проводили с использованием фильтрующих элементов ФПП-Арагон на основе ПГС-полимера с размером пор 3 мкм и фильтрующей установки «Millipore» с мембраной 0,45 мкм. Было установлено, что из исходной воды происходит кристаллизация кальцита, а из подвергнутых кипячению фильтратов, полученных с использованием ФПП «Арагон», - смесь кристаллов кальцита, ватерита и арагонита, а полученных с использованием установки «Millipore» - преимущественно арагонита. Таким образом, эффект «квазиумягчения» не является специфическим свойством фильтрующих материалов с пространственно-глобулярной структурой. Этот эффект наблюдается при фильтрации и через другие микропористые материалы и зависит от размера пор.
Можно полагать, что эффект «квазиумягчения» обусловлен удалением при микрофильтрации микрокристаллов кальцита как наиболее термодинамически устойчивой модификации карбоната кальция. При этом создаются условия для формирования кристаллов арагонита, так как кристаллы арагонита менее устойчивы к перенасыщению. Результаты, полученные в работе, свидетельствуют о том, что из воды, освобожденной от центров кристаллизации кальцита микрофильтрацией, кристаллизуется арагонит, но стоит в эту же воду внести затравки кристаллов кальцита, как кристаллизуется кальцит, а не арагонит, что соответствует известному "правилу ступеней" Оствальда (при переходе системы из одного состояния в другое первой выделяется менее стабильная форма [1]). Свободная энергия фазового перехода арагонита в кальцит составляет примерно 1,1 кДж/моль. Энергетический барьер такого

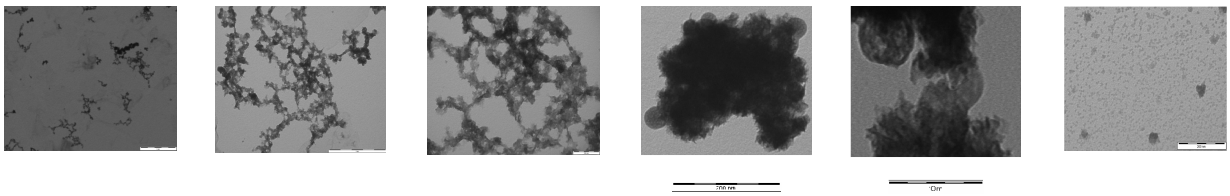
перехода достаточно велик, поэтому неустойчивая форма - арагонит может сохраняться неопределенно долго. Игольчатые кристаллы арагонита имеют плохую адгезию к подложке, слабое сцепление между собой и могут длительное время находиться в растворе, не образуя плотные отложения на трубах теплообменников, что и создает эффект «квазиумягчения», так как жесткость исходной воды при микрофильтрации не уменьшается.

1. А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. Физическая химия: учебник для вузов. Москва: Высшая школа. 2009. 527 С.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ В МАЛОПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Исаева А.А.[1], Бирюков А.А.[2], Смагин В.П.[1]
[1]*Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия*
[2]*Томский государственный университет, Томск, Россия*
smaginV@yandex.ru

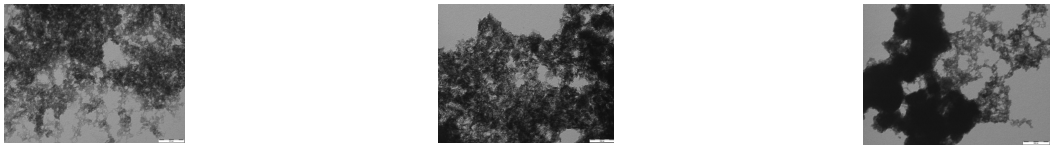
Полупроводниковые наночастицы находят применение в качестве материалов для свето- и фотодиодов, солнечных батарей, биометок и т.д. Активирование частиц полупроводника ионами металлов оказывает положительное влияние на их спектрально-люминесцентные характеристики и устойчивость.
Наноразмерные частицы сульфида кадмия и структуры CdS/PbS и CdS/MnS получены методом коллоидного синтеза в среде этилацетата и метилметакрилата, взаимодействием трифторацетатаов металлов с тиоацетамидом при нагревании.
В электронных спектрах коллоидных растворов в интервале длин волн 300 – 470 нм зарегистрирована полоса, связанная с поглощением наночастиц сульфида кадмия. При активировании CdS ионами металлов край полосы поглощения смещается в длинноволновую область, достигая 500 нм. Это связано с изменением размера частиц, обусловленного внедрением в структуру CdS ионов большего радиуса. Размер частиц, рассчитанный из спектральных данных по методике [1], находится в пределах 3 – 7 нм.
По данным ПЭМ частицы CdS образуют агрегаты (рис. 1 а), которые формируют сетку с отчетливыми шестиугольными пустотами (рис. 1 б, в). Они покрыты слоем комплексов (рис. 1 г, д). При нагревании комплексы и агрегаты разрушаются (рис. 1 е). Светопропускание и однородность образцов улучшаются.



а б в г д е

Рис. 1 - Микрофотографии коллоида сульфида кадмия при различном увеличении: а – 2 мкм; б – 1 мкм; в- 500 нм; г- 200 нм, д- 100 нм. е – 200 нм

Введение в процессе синтеза композиций в CdS ионов Pb^{2+} и Mn^{2+} приводит к изменению вида образующихся структур (рис.2). Исходя из растворимости сульфидов, определяющей образование твердой фазы, высказаны предположения о процессе формирования частиц активированного сульфида кадмия.



а б в

Рис. 2 – Микрофотографии коллоидов, масштаб 200 нм:
а – CdS; б – Cd(Mn)S, Cd:Mn = 1:0,1; в – Cd(Pb)S, Cd:Pb = 1:0,1.

Зарегистрирована люминесценция растворов и полимерных композиций. Выявлены ее зависимости от состава, концентрации и концентрационных отношений компонентов, температуры синтеза и т.д.

1. Н.Г. Пивен, Л.П. Щербак, П.И. Фейчук и др. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2006, **8**, 315-319.

ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗКИ КАК КОМПОНЕНТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Липина Е.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
zyanata@mail.ru

В химии и технологии композиционных материалов и изделий, способных к эксплуатации при высоких температурах, как правило, используют связующие различной химической природы. Связки должны претерпевать такие физико-химические изменения в процессе отвердевания и термообработки, чтобы конечная фаза сохраняла устойчивость и цементирующие свойства.

Выбор рационального связующего осуществляют на основе предварительно проведенных экспериментальных исследований.

Наиболее распространенными в технологии огнеупоров являются неорганические связки на основе ортофосфорной кислоты и ее солей – гомогенные метастабильные водные растворы фосфатных соединений, самопроизвольное отвердевание которых является результатом их превращений под действием нагревания, при изменении pH, при введении отвердителя или при высыхании. Фосфатные связки обеспечивают пластичность масс при уплотнении, повышенную термостойкость, плотность и прочность конечного материала, и в целом повышение износостойкости в службе. Взаимодействие связки с заполнителем приводит к образованию цементирующих фаз, устойчивых в условиях повышенных и высоких температур.

Основные преимущества композиционных материалов на фосфатных связующих заключаются в том, что они сохраняют постоянство объема, обеспечивают высокие эксплуатационные свойства до температур их спекания, позволяют прогнозировать специфические технические свойства, выбирать оптимальные составы в зависимости от конкретных условий их службы. Многие фосфатные связки разработаны на основе оксида алюминия; их модифицированием получены алюмоборфосфатное и алюмохромфосфатное связующие.

Важным является также по возможности близкое соответствие состава связки и связываемого материала с тем, чтобы по окончании отвердевания и после высокотемпературного воздействия продукт (чаще всего оксид) представлял бы собой по возможности химически однородный продукт. Любые неоднородности (как механические, так и химические) служат источником появления дефектов и внутренних напряжений, которые впоследствии приводят к частичному или полному разрушению материала. Так, для особо чистых корундовых изделий лучшей связкой является оксихлорид алюминия, образующий в ходе обжига тонкодисперсный корунд.

Особое место занимают композиционные материалы, в которых на зернах заполнителя в результате взаимодействия со связующим формируется новая фаза, превосходящая по своим качествам основу. К таким новообразованиям, в частности, можно отнести соединения типа шпинели (например $MgAl_2O_4$) и муллита $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$. Даже невысокое содержание такой фазы приводит к заметному улучшению характеристик продукта. Особенностью таких композитов является формирование матрицы не только на границах зерен, но и ее проникновение в поры и микротрещины, что придает бо́льшую связанность и прочность конгломератам.

СИНТЕЗ ШПИНЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Егорова А.А., Родионова В.И., Савичева А.Д.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
zyanata@mail.ru

Получение материалов, содержащих шпинели даже в относительно небольших количествах, является актуальной проблемой. При неполном протекании реакции в материале остаются непрореагировавшие исходные компоненты, поэтому в процессе эксплуатации шпинельсодержащего огнеупора реакция могла бы продолжаться, возможно, сопровождаясь уплотнением футеровки и уменьшением ее износа. Такой материал можно рассматривать как композиционный, в котором частицы исходных оксидов образуют непрерывную матрицу, а синтезированные частицы шпинели являются упрочнителем.

По-прежнему актуальным является выявление оптимальных условий синтеза шпинели с высокой степенью превращения и шпинельсодержащих материалов при снижении температуры и длительности термообработки. Синтезированная *in situ* шпинель в значительной степени сохраняет дефектность структуры, которая облегчает начальную стадию спекания. При охлаждении обожженного в ходе синтеза материала и последующем его нагревании до температуры спекания происходит релаксация накопленной энергии, сопровождающаяся залечиванием дефектов, а значит, замедлением уплотнения.

В работе изучен процесс реакционного спекания шпинелеобразующих компонентов при различных способах предварительной механической активации (ударно-истирающая обработка в планетарной мельнице (ПМ) и истирание в шаро-кольцевой мельнице (ШКМ)) в широком диапазоне температур. В ходе реакционного спекания уплотнение материала, как и следовало ожидать, отстает от синтеза шпинели. Совместная механическая обработка шихты способствует формированию при обжиге более упорядоченной кристаллической решетки шпинели, о чем свидетельствуют более высокая плотность вещества, меньший уровень микронапряжений и величины параметра ячейки, близкие к справочным значениям.

Интенсивная обработка компонентов в ПМ снижает температуру спекания с 1600-1700 ^{o}C до ~1400 ^{o}C.

С увеличением продолжительности механической обработки прочность шпинельсодержащих образцов повышается, однако динамика набора прочности спекающихся материалов различна. Наибольшее увеличение прочности наблюдалось при совместной ударной обработке корунда и периклаза в ПМ, что обусловлено особенностями сформированной при высокотемпературном обжиге структуры α-Al_2O_3. Совместная истирающая обработка компонентов в ШКМ также повышает прочность образцов, хотя и в меньшей степени. Следует отметить, что использование данного активатора может быть оправдано из-за низкой энергонапряженности.

Глинозем Г00 содержит значительное количество γ-Al_2O_3, представленного пористыми агрегатами, которые разрушаются в процессе помола. Порошок керамического глинозема имеет более высокую удельную поверхность, поэтому даже при кратковременной механической обработке образует агрегаты, по форме близкие к пластинчатым. Эти агрегаты с трудом усредняются в составе шихты при перемешивании с периклазом. Следствием этого является наиболее низкая прочность полученных образцов и малая зависимость прочностных показателей от длительности механической обработки.

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАЛОЩЕЛОЧНЫХ ГАЛЛИЕВОСИЛИКОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

Голубев Н.В.[1], Игнатьева Е.С.[1], Козлова Е.О.[1], Сигаев В.Н.[1], Роберто Р.[2], Палеари А.[2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Университет Милана-Биккока, Милан, Италия*
golubev_muctr@mail.ru

Исследования структурных и фазовых превращений нанокристаллов в стекле осложнены не только присутствием, как правило, размерных эффектов, но также и взаимодействием с матрицей стекла. В данной работе синтезированы стекла системы Me_2O-Ga_2O_3-SiO_2-GeO_2 (Me = Li,Na), спектрально-люминесцентные свойства которых были нами недавно изучены [1-3], и установлена последовательность выделения в них кристаллических фаз. Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии демонстрируют, что матрица стекла является не только средой, из которой поставляется материал для новой фазы, но и принимает самое активное участие в процессе ее формирования. В частности, состав первичной кристаллической фазы в значительной степени определяется структурой исходного стекла. Молярное отношение $Me_2O/Ga_2O_3 < 1$ предопределяет возможность выделения в объеме стекла γ-Ga_2O_3 при сохранении прозрачности образцов. Показано, что в отличие от нанокристаллов γ-Ga_2O_3, полученных в коллоидных растворах, где они при нагревании превращаются непосредственно в β-Ga_2O_3, в матрице стекла нанокристаллы γ-модификации превращаются в β-модификацию через образование промежуточной фазы – $LiGa_5O_8$. Последняя формируется за счет диффузии из матрицы ионов лития в структуру ранее выпавших кристаллов γ-Ga_2O_3. С увеличением температуры размерные эффекты обуславливают начало полиморфного превращения типа порядок-беспорядок в шпинели $LiGa_5O_8$, которая на заключительном этапе разлагается с выделением β-Ga_2O_3. Выявлено, что образование $LiGa_5O_8$ описывается уравнением трехмерной диффузии по Яндеру, а формирование фазы β-Ga_2O_3 подчиняется сигмоидальной зависимости.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (гранты МК-8807.2016.3 и 14.Z50.31.0009).

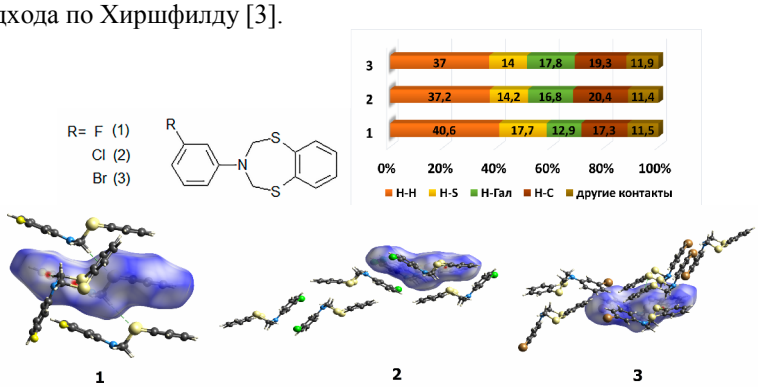
1. V.N. Sigaev, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, V.I. Savinkov, M. Campione, R. Lorenzi, F. Meinardi, A. Paleari. *Nanotechnology*, 2012, **23**, 015708 (7pp).
2. V.N. Sigaev, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, A. Paleari, R. Lorenzi. *Nanoscale*, 2014, **6**, 1763-1774.
3. N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, V.N. Sigaev, L. De Trizio, A. Azarbod, A. Paleari, R. Lorenzi. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 4380-4387.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АТОМА ГАЛОГЕНА В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ УПАКОВКУ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНТАКТЫ БЕНЗО[*f*][1,5,3]ДИТИАЗЕПИНОВ

Мещерякова Е.С., Тулябаев А.Р., Махмудиярова Н.Н., Халилов Л.М.
Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, Россия
khalilovlm@gmail.com

Основной целью инженерии кристаллов является управление топологией кристалла через ковалентные и нековалентные типы взаимодействий для получения материалов с необходимыми физико-химическими характеристиками [1]. Галогеновые связи играют важную роль в химии, биологии, инженерии кристаллов и т.д. [2]. В связи с чем, изучение влияния галогеновых взаимодействий нековалентной природы является актуальной задачей.

В настоящей работе выполнено исследование влияния природы галогена в бензольном кольце на характер упаковки и тип слабых взаимодействий в ряду бензо[*f*][1,5,3]дитиазепинов **1–3** с использованием подхода по Хиршфилду [3].



Все соединения представленного ряда формируют кристаллы, относящиеся к моноклинному типу кристаллической решетки. Природа атома галогена в *N*-арильном фрагменте молекулы практически не оказывает влияния на конформацию кресло, характерную для этого ряда. Данное явление обусловлено наличием аннелированной двойной связи в месте сочленения бензольного и дитиазепанового фрагментов, которая ограничивает конформационную подвижность бензодитиазепинового остова. Следует отметить, что наблюдается увеличение угла вращения *N*-арильного заместителя относительно плоскости бензодитиазепинового фрагмента в ряду соединений **1–3** и составляет, соответственно, 14.38(8)°, 18.58(3)° и 20.17(3)°. Установлено, что способность формировать многочисленные взаимодействия невалентной природы убывает в ряду фтор–хлор–бром производных бензодитиазепинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (14-03-31420 мол_а) и с использованием уникального оборудования Центра коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа РАН.

1. Saikat Kumar Seth, Debayan Sarkar, Amalesh Roy, and Tanusree Kar. *CrystEngComm*, 2011, **13**, 6728–6741.
2. Yan-Zhen Zheng, Nan-Nan Wang, Yu Zhou and Zhi-Wu Yu. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 6946–6956.
3. Joshua J. McKinnon, Mark A. Spackman, and Anthony S. Mitchell. *Acta Cryst.*, 2004, **B60**, 627–668.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОТЖИГА GaAs, ОБЛУЧЕННОГО БОЛЬШИМИ ДОЗАМИ ИОНОВ Mn^+

Данилов Ю.А.[1], Вихрова О.В.[2], Здоровейщев А.В.[2], Кудрин А.В.[1], Павлов С.А.[3], Парафин А.Е.[3,1], Питиримова Е.С.[1], Толкачев Д.С.[1], Якубов Р.Р.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ, Нижний Новгород, Россия*
[3]*Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия*
danilov@nifti.unn.ru

Известно, что имплантация больших доз ионов переходных элементов позволяет формировать ферромагнитные полупроводники (например, GaMnAs имплантацией ионов Mn^+ в GaAs). Структура облученного ионами полупроводника в результате накопления радиационных дефектов становится

аморфной, и для ее восстановления требуется отжиг. При этом происходит рекристаллизация облученного слоя и движение фронта кристаллизации от ненарушенной подложки к поверхности. В настоящей работе отжиг GaAs(001), облученного ионами Mn^+, выполнялся с помощью импульса эксимерного (KrF) лазера с длиной волны 248 нм и длительностью ≈ 30 нс.
Установлено, что при импульсном лазерном отжиге (ИЛО) аморфизованных GaAs:Mn слоев (энергия 100 кэВ, доза $1\cdot10^{16}$ см$^{-2}$) рекристаллизация происходит при плотности энергии лазерного пучка выше 125 мДж/см^2. Это подтверждается электронографией изучаемых структур на отражение. На электронограммах наблюдаются точечные рефлексы, слегка вытянутые в виде тяжей, с правильным симметричным взаимным расположением и размытые малозаметные Кикучи–линии. Точечные рефлексы свидетельствуют о монокристалличности приповерхностных слоев, а тяжи – о наличии механических напряжений после имплантации и отжига. При отжиге ионно-имплантированных образцов GaAs:Mn одним импульсом с энергией 200 - 300 мДж/см^2 имеется пороговая доза ионов D_{Mn} (≈ $1\cdot10^{15}$ см$^{-2}$) для возникновения дырочной проводимости. С увеличением дозы ионов Mn^+ слоевая концентрация дырок монотонно растет от $3.7\cdot10^{13}$ см$^{-2}$ (D_{Mn} = $1\cdot10^{15}$ см$^{-2}$) до $7.7\cdot10^{15}$ см$^{-2}$ (D_{Mn} = $5\cdot10^{16}$ см$^{-2}$). Измеренная холловская подвижность дырок в слоях GaAs:Mn, отожженных ИЛО, составляет 4 – 6 см^2/В·с. Низкотемпературные измерения магнитополевых зависимостей эффекта Холла для слоев GaAs, облученных ионами Mn с энергией 200 кэВ и дозой $5\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ и отожженных методом ИЛО, обнаруживают аномальный эффект Холла с петлей гистерезиса, при этом петля гистерезиса на зависимостях сохраняется вплоть до 110 К. Корреляция температуры Кюри T_C и концентрации дырок в слоях находится в согласии с моделью косвенного обмена (посредством свободных дырок) РККИ для ферромагнитного упорядочения в полупроводниках (III,Mn)V.
Проведено моделирование профилей температуры в облученных ионами слоях GaAs в различные моменты лазерного импульса и после его выключения в зависимости от плотности падающей на образец энергии. Принято во внимание: а) уменьшение коэффициента отражения до 0.2 для аморфного GaAs по сравнению с кристаллическим материалом; б) температурные зависимости коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости. Оценены плотности энергии лазера для плавления GaAs.
Работа выполнена при поддержке гранта президента Российской Федерации МК-8221.2016.2.

ВЛИЯНИЕ ПРОСТЕЙШИХ УГЛЕВОДОВ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ АГАРА

Прудько В.В., Масимов Э.А., Багиров Т.О.
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
samira9597a@gmail.com

На поведение полимеров в водных растворах и на процесс студнеобразования могут оказывать влияние различные вещества, в том числе и неэлектролиты, способные взаимодействовать с полимерами.
Вещества, добавляемые к растворителю, могут влиять либо путем прямого взаимодействия с различными химическими группами, входящими в состав макромолекул (в случае большого сродства между макромолекулами и добавляемым веществом), либо путем косвенного воздействия на полимер в результате изменения структуры и свойств растворителя (т.е. в случае малого сродства), либо при комбинации обоих этих механизмов.
Студнеобразование может быть вызвано добавлением некоторых неэлектролитов, ухудшающих растворяющую способность растворителя. Механизм действия добавок сложный и, по-видимому, различный в каждом конкретном случае. Поведение полимера в смеси с различными веществами нередко трудно предсказуемо, так как на процесс застудневания могут влить и индивидуальные свойства, неэлектролитов, а именно, взаимодействие между молекулами растворителя и неэлектролита и сольватирующая роль неэлектролита.
Главным растворителем в природе является вода, и естественно, что при исследовании полимеров главное внимание уделяется водорастворимым полимерам, к которым относятся природные полисахариды. В данном случае это агар, являющийся студнеобразующим полимером, благодаря чему он нашел широкое применение, как в разных отраслях промышленности, так и в науке.
Было проведено исследование влияния на водные растворы агара простейших углеводов (разных сахаров) – ксилозы, мальтозы, лактозы, рафинозы, глюкозы, сахарозы. Они хорошо растворимы в воде. Концентрации сахаров – от 0,01 до 0,1 моля. Для исследования использовали вискозиметрический метод. Измерения проводили в широком температур от 20^0C до 85^0C.
Были получены температурные и кинетические зависимости вязкости для водных растворов агара с сахарами и без них. По полученным зависимостям определены температуры начала студнеобразования и плавления студня, вычислены параметры теплоты активации вязкого течения ΔH, которые характеризуют прочность структуры исследуемой системы.

Исследования показали, что вышеуказанные концентрации сахаров не оказывают существенного влияния на свойства растворов и студней агара. Температуры начала студнеобразования и плавления студней повышались лишь на 0,5-1^{0}С, не больше. Также незначительно изменялись теплоты активации вязкого течения. Это указывает на, хоть и малое, но стабилизирующее воздействие сахаров. Такое возрастание, хоть и незначительно, можно объяснить воздействием на структуру воды. Углеводы содержат гидроксильные группы, способные образовывать водородные связи с молекулами воды и таким образом они стабилизируют структуру свободной воды в растворе. Тем самым они мешают растворению агара, а это, как известно, способствует застудневанию. Можно сказать, что сахара увеличивают число межмолекулярных связей, и тем самым повышают прочность образуемых студней.

КАЧЕСТВО РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ АГАРОЗЫ

Прудько В.В., Масимов Э.А.
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
samira9597a@gmail.com

Важным параметром, оценивающим качество растворителя, является второй вириальный коэффициент A_2. Он является мерой термодинамического сродства растворителя к полимеру. При A_2=0 растворитель является идеальным, при A_2>0 – хорошим, в при A_2<0 – плохим растворителем. Чем больше положительное значение A_2, тем лучше растворитель. Второй вириальный коэффициент определяют или из концентрационной зависимости осмотического давления или из данных по светорассеянию растворов полимеров.

В данном случае для растворов агарозы вторые вириальные коэффициенты были получены из данных по светорассеянию. В качестве растворителей использовали воду, диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилацетамид (ДМАА). Исследования проводили в интервале температур от 20^{0}С до 90^{0}С.

Для агарозы термодинамически хорошим растворителем оказался ДМСО. Вторые вириальные коэффициенты в этом случае имеют положительные значения (A_2>0) во всем температурном интервале и с ростом температуры они увеличиваются. Это указывает на то, что растворы агарозы в ДМСО должны быть структурно стабильными и в таких растворах не должно происходить никаких структурообразований. Действительно, как показали эксперименты, диаграммы Зимма таких растворов имеют неискаженный вид, свидетельствующий об отсутствии каких-либо структурных изменений в растворе. Причем такой характер диаграммы сохраняют при изучении растворов в течение нескольких суток и не зависят от температуры. Молекулярная масса агарозы в ДМСО и размеры среднего квадратичного радиуса инерции тоже не изменялись несколько суток, что указывает на отсутствие агрегации молекул агарозы в ДМСО.

Исследования показали, что для растворов агарозы в воде A_2<0 во всем изучаемом интервале температур, т.е. вода для агарозы является плохим растворителем и взаимодействие полимер-полимер при соответствующей концентрации превалирует над взаимодействием вода-полимер, что может привести к агрегации при столкновении во время беспорядочного движения макромолекул. Вода и ДМСО в области температур 20^{0}С-90^{0}С не являются идеальными, т.е. не являются θ растворителями, для которых A_2=0. Использование ДМАА в качестве растворителя для агарозы показало, что в широком интервале температур ДМАА является плохим растворителем для агарозы (A_2<0), а при температурах больше 78^{0}С становится хорошим растворителей (A_2>0). Температура 78^{0}С является θ-точкой в ДМАА, т.е. при температуре 78^{0}С ДМАА становится идеальным растворителем.

ЗАМЕДЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАПЕЛЬ ВОДЫ НА СИЛОКСАНОВОЙ РЕЗИНЕ ПРИ НИЗКИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

260

Бездомников А.А., Емельяненко А.М., Емельяненко К.А., Бойнович Л.Б.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия
jlexarus@ya.ru

Интенсивная работа в области создания противообледенительных систем для авиации, судостроения, электроэнергетики и других областей экономики инициирует концентрирование усилий научного сообщества на исследовании факторов, снижающих обледенение и накопление снега и льда на конструкциях, эксплуатирующихся в тяжелых погодных условиях [1]. Одним из наиболее важных направлений работ здесь является анализ механизмов, способствующих значительному замедлению кристаллизации капель переохлажденной воды, попадающих на поверхности конструкций при отрицательных температурах. Результаты многочисленных исследований, проводимых во всем мире в

последние годы, указывают, что на гидрофобных и супергидрофобных поверхностях при отрицательных температурах время замедления при кристаллизации сидящих капель переохлажденной воды может варьироваться от десятков секунд до десятков часов [1,2]. При этом, как было показано в литературе [1, 2], величина времени замедления зависит от размеров капель, особенностей текстуры поверхности, ее смачивания, влажности воздуха и скорости воздушного потока. Создание методов обработки поверхности, приводящих к значительному увеличению времени замедления при кристаллизации водных капель чрезвычайно актуально в электроэнергетике при транспортировке электроэнергии по воздушным линиям электропередач (ВЛЭП). Это позволит в значительной мере снизить экономические потери от обледенения элементов ВЛЭП. В частности, подавление обледенения электрических изоляторов, основным материалом которых в последнее время является силоксановая резина, позволит существенно снизить потери на токи утечки по поверхности изоляторов. В данной работе мы исследовали процессы кристаллизации капель воды на пластинах силоксановой резины, получаемых в соответствии с современной технологией отливки изоляторов, и на пластинах, текстурированных с применением наносекундной лазерной обработки. Исследовались текстурированные поверхности, как подвергаемые только лазерной обработке, так и лазерной обработке с последующим нанесением фтороксисиланов. Показано, что тип обработки влияет на времена нахождения сидящих капель в переохлажденном состоянии. Наибольшие времена замедления кристаллизации наблюдались для водных капель на супергидрофобной поверхности силоксановой резины, получаемой лазерным текстурированием с последующим нанесением фтороксисиланов. На таких поверхностях времена жизни сидящих водных капель в переохлажденном состоянии при температуре -15 °С могут достигать 60 часов.

1. L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko. *Mendeleev Commun*, 2013, **23**, 3–10.
2. L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko, V.V. Korolev, A.S. Pashinin. *Langmuir*, 2014, **30**, 1659–1668.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СМЕСИ ЖК–1282

Чаусов Д.Н., Курилов А.Д., Беляев В.В.
Московский государственный областной университет (МГОУ), ул. Радио, д.10а, 105005 Москва, Россия, d.chausov@yandex.ru

В диапазоне частот 10^2–10^6 Гц проведены диэлектрические исследования нематической жидкокристаллической смеси ЖК–1282 в интервале температур (–20 ÷ 80 °С). На основании модели релаксационной поляризации Дебая численно аппроксимированы диэлектрические спектры температурной зависимости времени ориентационной релаксации τ и диэлектрической силы $\delta\varepsilon$ при параллельной ориентации директора молекул относительно направления переменного электрического поля. Показано, что при низких температурах и частотах внешнего поля влияние эфиров, входящих в состав смеси, играет ключевую роль в релаксационных процессах. Установлены особенности влияния ориентации директора ЖК на дисперсию частотных спектров в области низких и высоких температур.

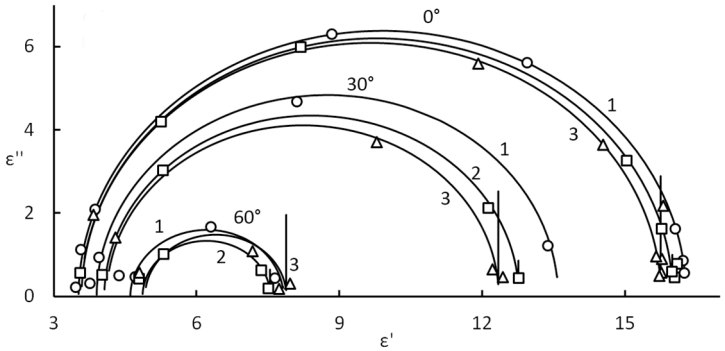


Рис. Диаграмма Коул–Коула для разных значений температуры 1 – 252 К; 2 – 263 К; 3 – 275 К и углов (0˚, 30˚, 60˚) ориентации директора смеси ЖК–1282

По диаграммам Коул–Коула (рис.) рассчитано значение времени релаксации, а также диэлектрической силы в исследуемом температурном интервале. Определена энергия активации вращения молекул в температурном интервале (–20 ÷ 15 °С) в котором наблюдается дисперсия продольной компоненты диэлектрической проницаемости и рассчитана энергия межмолекулярного взаимодействия которую преодолевают полярные молекулы при их вращении в мезофазе. Получена зависимость коэффициента молекулярного трения от температуры. Найдено значение энтропии перехода из нематической фазы в изотропную. *Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №15-37-20441 мол_а_вед, №16-37-50042 мол_нр и гранта Президента Российской Федерации МК-7359.2016.9.*

СПЕКТРАЛЬНАЯ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ В ТВЁРДЫХ ПЛЁНКАХ ПОЛИ(ВИНИЛ ЦИННАМАТА)

Спахов А.А.[1], Козенков В.М.[1], Чигринов В.Г.[2], Беляев В.В.[1], Чаусов Д.Н.[1], Квок Х.С.[2]
[1]*Московский государственный областной университет, учебно-научная лаборатория теоретической и прикладной нанотехнологии, ул. Радио, д. 10-а, 105005 Москва, Россия*
[2]*Государственная лаборатория современных дисплеев и оптоэлектроники, Гонконгский университет науки и технологии, Залив Чистой Воды, Коулун, Гонконг*
aa.spakhov@mgou.ru

Исследована возможность и особенности формирования сенсибилизированной фото-индуцированной оптической анизотропии в аморфных пленках поли(винил-циннамата) (PVCi) и его производного поли(винил-4-метокси-циннамата) (PVMCi) под действием поляризованного света, в том числе не поглощаемого самими макромолекулами полимера.
Обнаруженная фотоиндуцированная анизотропия в твердых пленках PVCi и PVMCi обеспечивает сенсибилизированную фотоориентацию низкомолекулярных термотропных ЖК. Эксперименты показывают возможность формирования ФИА в двухкомпонентной системе, состоящей из полимерной фотоструктурирующейся матрицы с растворенными в ней молекулами сенсибилизатора при действии поляризованного излучения, не поглощаемого матрицей. При этом эффект ФИА не наблюдается в такой полимерной матрице без сенсибилизатора при действии излучения того же спектрального состава, поскольку она не поглощает данное излучение. Проведенные исследования показывают, что исходно изотропные аморфные слои сенсибилизированного PVCi и его аналога PVMCi проявляют эффект ФИА при воздействии излучения в коротковолновой области видимого спектра, не поглощаемого непосредственно самими макромолекулами.
Установлено, что наведенная в сенсибилизированных аморфных слоях PVCi анизотропия, как и в слоях несенсибилизированного PVCi, термически неустойчива и исчезает при нагреве. Предельная величина и способность ориентировать ЖК в таких слоях уменьшаются. Следует отметить, что подобный эффект усиления ранее наблюдался во многих ФАМ на основе фотохимически стабильных веществ.
Впервые наведена ФИА в слоях, где каждый из реагирующих компонент индивидуально не проявляет эффекта ФИА в определенном спектральном дианазоне. PVCi не поглощает на длине волны облучения, а молекулы сенсибилизатора фотохимически инертны.
Высказано предположение, что в результате безызлучательной колебательной релаксации энергии поглощенного фотохимически неактивного кванта излучения происходит взаимная упорядоченность ближайших молекул сенсибилизатора и циннаматных пар.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СЛОИ μ-НИТРИДОДИМЕРНОГО ОКТАПРОПИЛПОРФИРАЗИНАТА ЖЕЛЕЗА И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Тюрин Д.В.[1], Зимичева А.Н.[1], Булкина Т.А.[1], Майорова Л.А.[1], Кудрик Е.В.[1], Койфман О.И.[1,2]
[1]*НИИ макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
Dimitar1991@yandex.ru

μ-Нитридодимерные комплексы фталоцианинатов и порфиринатов железа являются эффективными катализаторами реакций окисления органических соединений пероксидом водорода и *трет*-бутилгидропероксидом в мягких условиях. Показано, что активной частицей в данных реакциях является соответствующий Fe=N-Fe=O комплекс с катионами железа в степени окисления +4 и неспаренным электроном на одном из макроциклических фрагментов (катион-радикал) [1]. Недавно нами был впервые синтезирован и охарактеризован при помощи широкого круга физико-химических методов анализа (РСА, ЭСП, ИК, MALDI-TOF) μ-нитридодимерный октапропилпорфиразинат железа ($[(OPTAP)Fe]_2N$) [2].
Основная задача данной работы – исследование структуры формируемых на поверхности воды М-слоев комплекса $[(OPTAP)Fe]_2N$ и их взаимодействия с ароматическими соединениями. Плавающие слои получали на установке Ленгмюра-Блоджетт “NT-MDT” (Зеленоград, Россия) из раствора $[(OPTAP)Fe]_2N$ в гексане ($C=1*10^{-4}$ моль/л). Структура слоев анализировалась в рамках модели наноструктурированного М-слоя с помощью количественного метода анализа изотерм сжатия [3]. Модельные значения величин площадей проекций молекулы $[(OPTAP)Fe]_2N$ ($A_{proj(face)}$=2.6 нм^2, $A_{proj(edge)}$=1.8 нм^2) и площадей в

плотнейших упаковках ($A_{pack(face)}$=3.5 нм^2, $A_{pack(edge)}$=2.2 нм^2) были рассчитаны в пакете программ HyperChem 7.01 (метод расчетов MM+).
Показано, что при исходной степени покрытия поверхности c_{face} = 30% (рассчитана при расположении молекул вдоль поверхности воды), на поверхности формируется стабильный плавающий слой, структурными элементами которого являются тетраслоевые М-наноагрегаты с *edge-on* расположением молекул в них. Определены основные характеристики слоя: агрегационное число n=29; площадь, приходящаяся на одну молекулу в агрегате $A_{mol(face)}$=1 нм^2 и интервал существования по давлению (π от 0 мН/м до 0.4 мН/м).
Установлена высокая чувствительность плавающих слоев μ-нитридодимерного октапропилпорфиразина железа по отношению к толуолу. Показано, что изменения структуры слоя (тетраслой – бислой) фиксируются при введении 0,003% толуола в раствор соединения в гексане.
Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 15-42-03211-а и Государственного задания Министерства образования и науки РФ.

1. A. B. Sorokin. *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 8152-8191.
2. C. Colomban, E. V. Kudrik, D. V. Tyurin, F. Albrieux, S. E. Nefedov, P. Afanasiev, A. B. Sorokin. *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 2240-2251.
3. Л. А. Майорова. *Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук*, Иваново, 2012, 382 с.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА SiO_2 – ОДНОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Елисеева О.В.[1], Киселёва М.М.[2], Дышин А.А.[1], Бондаренко Г.В.[3], Киселёв М.Г.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия*
eov@isc-ras.ru

Для получения новых материалов для фотоники часто используют золь-гель метод, который позволяет контролировать как состав, так и геометрические характеристики сферических наночастиц оксида кремния. Микроструктура полученных этим способом опаловых матриц представляет собой плотную упаковку монодисперсных шаров из аморфного диоксида кремния определенного размера. Пустоты между шарами образуют систему сообщающихся макропор.
Целью работы является синтез опалоподобных матриц и создание нового композиционного материала с одностенными углеродными нанотрубками и изучение свойств полученного композита.
На первом этапе методом седиментации из раствора монодисперсных сфер SiO_2 с диаметром сферы в диапазоне от 150 до 200 нм были синтезированы опалоподобные матрицы [1].
Для удаления органических составляющих полученные матрицы были высушены при температуре 110 °С и, впоследствии, отожжены при температуре 300 °С и прокалены при температуре 900 °С в течение 15, 24 и 30 часов соответственно.
Следующим этапом работы стала импрегнация одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) опаловых матриц методом многократной инфильтрации суспензией одностенных углеродных нанотрубок в этаноле [2]. Полученные опаловые матрицы таким способом имеют более равномерное распределение ОУНТ по объему. Пропитанные образцы были прокалены при температуре 1650°С и исследованы методами рентгеновской дифракции и Raman-спектроскопии, показавшими присутствие и равномерное распределение ОУНТ в полученном нанокомпозите.
С использованием метода Штобера-Финка-Бона синтезированы опаловые матрицы с различным диаметром частиц. Проведенные исследования модифицированных матриц показали, что многократная пропитка суспензией ОУНТ изменяет свойства матриц. Полученные композиты отличаются повышенной термостабильностью по сравнению с исходной матрицей.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 14-03-00116-а и 14-03-00166-а).

1. V.M. Masalov, N.S. Sukhinina, E.A. Kudrenko, G.A. Emelchenko. *Nanotechnology*, 2011, **22**, 275718
2. А.А. Дышин, О.В. Елисеева, Г.В. Бондаренко, М.Г. Киселев. *Журн. физ. химии,* 2015, **89**, 1415-1419.

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Ni НАНОТРУБОК

Шумская Е.Е.[1], Козловский А.Л.[2,3], Канюков Е.Ю.[1], Здоровец М.В.[2,3,4]
[1]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь*
[2]*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*
[3]*Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан*
[4]*Уральский федеральный университет им. Первого президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, РФ*
lunka7@mail.ru

Особые физико-химические, магнитные и электрические свойства ферромагнитных наноструктур на основе элементов Fe, Co, Ni и их сплавов обуславливают большой интерес к ним со стороны академического и производственного сектора. Из триады ферромагнитных металлов, благодаря сильной кристаллической анизотропии, выделяются структуры на основе никеля. Зависимость магнитных свойств Ni наноструктур от параметров кристаллической решетки предоставляет простую возможность управления характеристиками наноструктур на этапе синтеза.
С использованием ионно-трековых мембран на основе полиэтилентерафталата толщиной 12 мкм, с порами диаметром 400 нм и их поверхностной плотностью 4×10^7 см$^{-2}$, методом электрохимического осаждения при различных потенциалах и температурах синтезированы Ni нанотрубки. Исследованы их особенности методами РЭМ, ЭДА и газопроницаемости. Установлена зависимость толщины стенок нанотрубок от потенциала и температуры осаждения, толщины лежат в пределах от 60 до 160 нм. По результатам РСА анализа показано, что стенки имеют ГЦК-структуру и представляют собой поликристалл с плоскостями роста (111) и (200). Установлены закономерности изменения кристаллической структуры образцов (рис. 1): увеличение потенциала осаждения и температуры электролита приводит к росту среднего размера кристаллитов и степени микронапряжений, а также наблюдается тенденция к выделению текстурного направления [111] из-за вытягивания кристаллитов никеля вдоль оси нанотрубок за счет повышения скорости их роста. Измерения магнитных характеристик показали зависимость коэрцитивности и намагниченности от структурных характеристик.
На основании результатов сделан вывод, что с использованием шаблонного синтеза можно получать упорядоченные массивы Ni нанотрубок с заданными размерами, формой, кристаллической структурой стенок и магнитными характеристиками. Такие наноструктуры могут найти свое применение при производстве магнитных носителей, катализаторов, фильтров и др.

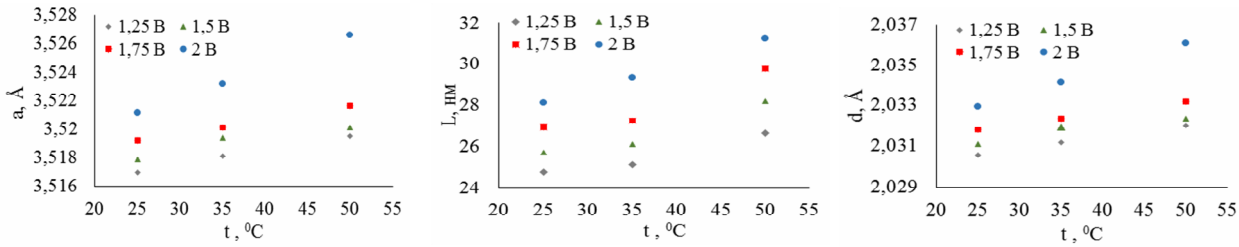


Рис. 1. Параметры кристаллической структуры Ni нанотрубок:
а) параметр элементарной ячейки; б) средний размер кристаллитов; в) межплоскостное расстояние

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ CU-НАНОТРУБОК

Шумская Е.Е.[1], Козловский А.Л.[2,3], Канюков Е.Ю.[1], Здоровец М.В.[2,3,4]
[1]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь*
[2]*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*
[3]*Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан*
[4]*Уральский федеральный университет им. Первого президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, РФ*
lunka7@mail.ru

Дефекты, возникающие при радиационном облучении в кристаллической структуре, оказывают существенное влияние на характеристики наноструктур. В связи с этим, понимание механизмов миграции радиационных дефектов способно открыть новые возможности для создания новых радиационно-стойких наноматериалов и приборов на их основе. Изменяя условия облучения, свойства материала мишени могут быть изменены в желаемом направлении.

В работе рассмотрено влияние электронного излучения на кристаллическую структуру Cu–нанотрубок, полученных методом темплатного синтеза. Облучение полученных наноструктур проводилось пучком электронов с энергией 5 МэВ, плотностью тока 8 мА. Дозы облучения составили от 50 до 250 кГр, с шагом 50 кГр. Состав электролита для получения Cu–нанотрубок методом электрохимического осаждения: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (238г/л), H_2SO_4 (21г/л). Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) регистрировали изменение кристаллической структуры образцов Cu– нанотрубок под воздействием электронного излучения. Необходимо отметить, что на дифрактограммах всех исследуемых образцов наблюдались малоинтенсивные пики, характерные для дифракции наноразмерных объектов (рисунок 1). С увеличением дозы облучения, происходит перестройка кристаллической структуры полученных нанотрубок. Увеличение среднего размера кристаллитов может быть объяснено появлением оксидной фазы Cu_2O при больших дозах облучения, а также образованием областей разупорядоченности в кристаллической структуре.
Таким образом, облучение потоком электронов позволяет модифицировать кристаллическую структуру нанотрубок.

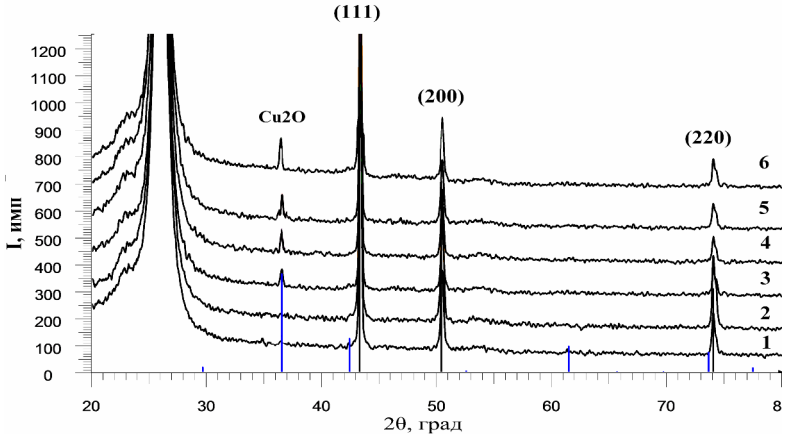


Рис. Рентгеновские дифрактограммы исходных Cu–нанотрубок:
1) исходный; 2) 50 кГр; 3) 100 кГр; 4) 150 кГр; 5) 200 кГр; 6) 250 кГр

ПЛАЗМОННЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОДЛОЖКИ $Si/SiO_2(Cu)$ ДЛЯ УСИЛЕНИЯ РАМАНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Якимчук Д.В., Канюков Е.Ю.
ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь
dim2yakim@gmail.com

Методы рамановской спектроскопии находят широкое применение при исследовании молекулярных соединений. Тем не менее, рамановские спектры обладают слабой интенсивностью сигнала и не могут использоваться при идентификации малых доз вещества. Для решения этой проблемы используют специальные усиливающие плазмонные подложки на основе серебряных, золотых и медных наноструктур [1]. На сегодняшний день наиболее перспективными плазмонно-активными структурами считаются дендриты [2]. Однако их использование для усиления рамановского сигнала затруднено из-за следующих факторов: проникновения аналита под дендриты, что препятствует доступу воздействующего на поверхность лазерного луча к молекулам исследуемого вещества, а также эффекта электромагнитного экранирования локальных полей, значительно ослабляющего коэффициент усиления детектируемого сигнала. В нашей работе предложен способ решения данной проблемы за счет пространственного разделения медных дендритов. В качестве разделяющей матрицы используются пористые шаблоны диоксида кремния на кремниевой подложке (SiO_2/Si), сформированные по ионно-трековой технологии, включающей облучение быстрыми тяжелыми ионами и химическое травление. Подробно контролируемый способ получения SiO_2/Si шаблонов с заданными характеристиками пор описан в нашей работе [3].
Для электрохимического осаждения Cu в нанопоры применялся электролит на основе борной кислоты (0.5 моль/л H_3BO_3) и раствора, содержащего сульфат меди (0.01 моль/л $CuSO_4$), используемого в качестве источника катионов. Использование таких электролитов при потенциале осаждения –1 В приводило к максимальной скорости процесса и формированию дендритоподобных наноструктур в порах SiO_2.

Эксперименты по исследованию усиления рамановского сигнала на молекулах модельного аналита Родамина 6Ж, указывают на возможность их применения в качестве плазмонно-активных подложек для химио- и био- детектирования.

1. B. Sharma, R.R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, R.P. Van Duyne. *Materialstoday*, 2012, **15**, 16-25.
2. J. Huang, D. Ma, F. Chen, M. Bai, K.-W. Xu, Y. Zhao. *Analytical Chemistry*, 2015, **87** (20), 10527-10534.
3. E.Yu. Kaniukov, J. Ustarroz, D.V. Yakimchuk, M. Petrova, H. Terryn, V. Sivakov, A.V. Petrov. *Nanotechnology*, 2016, **27**, 115305 (13 pp).

СИНТЕЗ ПОРОШКА ZnO В ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНОЙ СИСТЕМЕ

Смирнова К.В., Шутов Д.А., Иванов А.Н., Рыбкин В.В.
ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет
shutov@isuct.ru

В работе предложен новый способ синтеза порошка оксида цинка с использованием плазменно-растворной системы (рис. 1). Водный раствор $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ с концентрацией 0,05 моль/л, класса чистоты ч.д.а., объемом 200 мл помещался в показанную на рис. 1 Н-образную стеклянную ячейку, разделенную целлофановой мембраной. На титановые электроды, расположенные над раствором на расстоянии 5 мм прикладывалось напряжение, достаточное для электрического пробоя воздушных промежутков и поддержания стабильного тлеющего разряда. Ток разряда составлял 40 мА, время горения разряда 10 минут. Под действием разряда в анодной части ячейки наблюдается образования коллоидной взвеси в области контакта разряда с раствором (в дальнейшем прекурсор В) и выпадение осадка белого цвета (прекурсор Н). Синтезированный порошок отбирался отдельно со дна и из приповерхностного слоя ячейки, центрифугировался и подвергался сушке при температуре 60 ^{o}C в течение 24 часов.

Методом атомно-силовой микроскопии (Solver47-PRO (ЗАО НТ-МДТ, Россия)) получены изображения топологии поверхности осажденных на предметные стекла прекурсоров Н и В. Форма частиц прекурсора Н –сферообразная, размеры 3x3x3 мкм, форма частиц прекурсора В – цилиндрическая, размеры 7x3x3 мкм. Рентгеноструктурный анализ прекурсоров выполнялся с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН 3М (Буревестник, Россия). Расшифровка рентгенограмм и определение количественного состава образцов выполнялось с использованием программного обеспечения Match!3 (Cristal Impact, Германия) с использованием открытой кристаллографической базы данных COD [1]. Состав прекурсора Н определен как: $Zn(OH)(NO_3){\cdot}H_2O$ – 65,5 %, $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ – 26,3 %, $Zn(OH)_2$ – 6,4 %, ZnO – 1,9 %. Состав прекурсора В определен как: $Zn(OH)(NO_3){\cdot}H_2O$ – 57,3 %, $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ – 36,6 %, $Zn(OH)_2$ – 5,1 %, ZnO – 1,0 %. Данные термогравиметрического анализа и сканирующей дифференциальной калориметрии, полученные на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия) не противоречат результатам рентгеноструктурного анализа. Отжиг прекурсоров Н и В при температуре 500 ^{o}C в течении 2 часов приводит к образования порошка ZnO. Эффективная ширина запрещенной зоны, определенная из спектров поглощения, записанных на спектрофотометре СФ-56 (Ломо, Россия), составляет 4 и 4,1 эВ для порошков, полученных отжигом прекурсоров Н и В, соответственно.

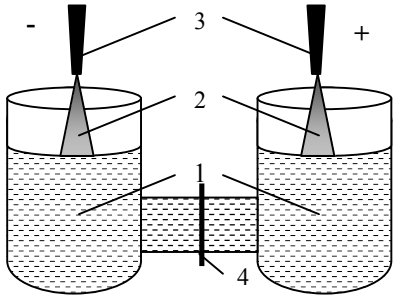


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – раствор, 2 – разряд, 3 – электроды, 4 – мембрана.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 14-02-01113 А).

1. Graħulis, S., Daљkevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirys, M., Serebryanaya, N. R., Moeck, P., Downs, R. T. & LeBail, A. (2012). *Nucleic Acids Research* **40**, D420-D427.

MODELING THE THERMAL FIELD GRADIENT HEATER FOR LIQUID THERMOMIGRATION ZONES IN SILICON

Seredin B.M., Seredina P.B.
Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI) Novocherkassk, the Russia.
seredinboris@gmail.com

It is known that the method of thermomigration is a promising method of creation of volume elements in silicon substrates [1]. This method is a sequential recrystallization of crystalline solids with liquid solvent zone, moving

under the influence of the temperature gradient. The competitiveness of thermomigration determined by the ability of the organization to a stable migration of the liquid zone of the metal-solvent in the crystal volume that can be achieved in a special technological equipment. The main element range of this equipment is the gradient of the thermal module, the purpose of which is to provide a plane-symmetric thermal field near the surface of the substrate in the presence of a uniform temperature gradient in its entirety. The existing technical options of the module are under experimental and laboratory research and is far from perfect. The aim of this work is to use computer modeling to calculate the thermal field created by resistive heater complex geometries in vacuum gradient module, for conducting the liquid thermomigration zones of the metal-solvent.

The research was obtained system of differential equations describing the process of heat transfer in a plane-symmetric system consisting of a silicon substrate with a deposited areas of metal-solvent and a resistive heater with axial symmetry. Numerically solving the resulting system for a given shape of the heater and mutual arrangement of the heater and the substrate, identified the following characteristics of the thermal field: the temperature distribution on the substrate and the heater; the distribution of the radial temperature gradient in the substrate plane; the width of the temperature from a value less than the specified condition for the process of thermomigration. Revealed that the flat heater having the same temperature in all its points, does not provide uniform thermal field across the substrate.

The results of numerical calculation used to determine approaches to optimize the shape of the radiator heat as well as the position of the substrate relative to a radiating surface. Using these results, designed and manufactured thermal module for thermomigration, which is based on graphite heat emitter, made in the form of a plate of variable thickness, the value of which is reduced at its edges. With the help of thermal imager Fluke Ti32 experimentally shown that the shape of the emitter allows you to create a substrate in the thermal field of a special configuration, contributing to a stable migration of an ensemble of discrete zones. The reasons for the appearance of the tangential component of the gradient of temperature by compensating the excess radiation of heat from the side surface of the substrate. The shape of the emitter reduces edge heat losses and eliminates the tangential component of the temperature gradient across the plate.

The results of the calculation of the thermal field generated by a flat heater of variable thickness, were tested experimentally. To do this, in the thermal module has been tested a new design of the heating element. Design test when conducting thermomigration the silicon-aluminum liquid zones created on the substrate with a step, multiple step numerical calculation, proved the correctness of reasoning. Judging by the results of metallographic analysis, the direction of movement of almost all of the liquid zones correspond to orthogonal to the substrate plane. The obtained experimental data allow to speak about the convergence with sufficient accuracy of results of numerical calculation and experiment.

1. В.Н. Лозовский, Л. С. Лунин, Б. М.Середин. *Эл. техн. Сер. 2*. 2015. **2 – 3**, 103

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО КАТИОНОМ ИТТЕРБИЯ

Губарева В.Е.[1,2], Ильичева А.А.[1], Коновалов А.А.[1], Пенькова О.И.[1], Подзорова Л.И.[1]
[1]*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН*
[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия*
valeriagubareva@mail.ru

Керамика на основе диоксида циркония тетрагональной модификации (T – ZrO_2) в последние годы находит широкое применение в технике и медицине. Это связано с эффектом трансформационного упрочнения, который проявляется в высокой устойчивости к хрупкому разрушению, обусловленному особенностями модификационных переходов ZrO_2, сопровождающихся локальными увеличениями объёма. Получение высокопрочных, устойчивых к хрупкому разрушению керамик на основе T – ZrO_2 подразумевает использование исходных порошков с высокой дисперсностью и стабильностью фазового состава в широком интервале температур.

Целью работы стало изучение влияния на фазовый состав диоксида циркония, стабилизированного Yb^{3+}, гетеровалентного модифицирования катионами Ba^{2+} и Y^{3+}.

Сложные гидрогели системы ZrO_2 – Yb_2O_3, модифицированной катионами Ba^{2+} и Y^3, получали золь-гель методом, обеспечивающим высокую гомогенность распределения компонентов и получение нанопорошков с размерами индивидуальных частиц от 20 до 50 нм [1]. Синтезированные образцы обозначали в соответствии с катионами, входящими в их состав: ZrYb, ZrYbY, ZrYbBa, ZrYbYBa.

Исследования проводили методами термогравиметрического и рентгенофазового анализов, низкотемпературной адсорбции – десорбции азота и электронной микроскопии.

В работе представлены результаты изучения дисперсности и фазовых составов порошков, полученных при T=950°C. Основной кристаллической фазой всех нанопорошков являются твердые растворы на

основе тетрагональной модификации диоксида циркония. В образцах состава ZrYbBa обнаружены следовые количества моноклинной фазы ZrO_2.

Параметры кристаллических решеток твердых растворов образцов

Обозначение образцов	a, Å	c, Å	c\a	V, Å^3
ZrYb	3,605	5,179	1,437	**67,3**
ZrYbY	3,608	5,169	1,433	**67,3**
ZrYbBa	3,599	5,169	1,436	**66,9**
ZrYbYBa	3,615	5,178	1,432	**67,7**
Погрешность, Å	0,001	0,002		0,1

В докладе обсуждена специфика образования твердых растворов исследуемых составов.
На основе синтезированных порошков был получен ряд керамических материалов, исследован их фазовый состав и механические свойства.

1. Губарева В.Е., Ильичева А.А., Михайлина Н.А., Подзорова Л.И., Куцев С.В. труды Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении», ИМЕТ РАН 1-4 июня 2015 г., с. 232.

ГЕТЕРОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ K_2ZrF_6 В ГИДРОКСИД

Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо, Мин Зин У.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
lexzhukov@yandex.ru

Гидроксиды циркония являются прекурсорами для синтеза различных соединений циркония, в частности, наноструктурированных оксидов. Получить маловодные, хорошо фильтрующиеся осадки гидроксидов циркония, наследующие морфологические особенности исходных соединений, позволяет метод гетерофазной конверсии (ГК), основанный на обработке твердых солей (обычно кристаллогидратов) водными растворами оснований [1]. Эффективность процесса ГК – степень конверсии соединения в гидроксид – оценивают, как правило, по степени замещения ацидолиганда (например, Cl^-) твердой соли гидроксид-ионом. На величину степени конверсии наряду с природой соединения оказывают значительное влияние условия проведения процесса ГК, в частности, интенсивность перемешивания и длительность контакта фаз, природа и концентрация основания, температура.
В технологии получения ядерно-чистого циркония важную роль играет гексафтороцирконат калия – полупродукт разложения циркона с помощью K_2SiF_6.
Целью работы являлось изучение на примере реактивного K_2ZrF_6 с природным содержанием Hf, представленного кристаллами призматической формы, кинетических закономерностей гетерофазной конверсии его в гидроксид в условиях перемешивания контактирующих фаз при варьировании условий проведения процесса. Обработку кристаллов K_2ZrF_6 (монофазное по данным РФА соединение) стехиометрическим количеством водных растворов оснований различной силы ($n(OH^-)/n(Zr^{4+}) = 4$) осуществляли в термостатируемом реакторе, снабженным мешалкой, в интервале температур от комнатной до 85°C.
По результатам проведенных экспериментов в сопоставимых условиях (C = 2,7 моль/л, t = 25°C, длительность контактирования фаз 15-120 мин) степень конверсии при использовании растворов различных оснований возрастает в ряду: $NH_3 \cdot H_2O$ << NaOH < KOH, при этом константы скорости процесса ГК, рассчитанные по уравнению Журавлева-Лесохина-Тимпельмана, которое хорошо (R^2> 0,96) описывает полученные кинетические зависимости, составили соответственно $3 \cdot 10^{-6}$, $0,4 \cdot 10^{-3}$ и $1,3 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$.
Установлено, что увеличение концентрации KOH с 0,5 до 5 моль/л при проведении ГК при комнатной температуре приводит к увеличению константы скорости процесса на два порядка, а увеличение количества щелочи над стехиометрически необходимым в 2 раза – к увеличению константы скорости в 2,5 раза.
Как и следовало ожидать, температура является одним из факторов, позволяющих ускорить процесс ГК: при увеличении температуры с 25°C до 85°C константа скорости процесса увеличивается с $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $4,1 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$, а время полуконверсии сокращается с 60 до 1-2 мин.
Предположительно, процесс ГК протекает через образование фазы $KZr(OH)_2F_3 \cdot H_2O$ следы которой обнаружены на дифрактограммах полупродуктов.
Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-60051).
1. В.В. Сахаров, Л.М. Зайцев, В.Н. Забелин, И.А. Апраксин. *Ж. неорган. химии*, 1972, **9**, С. 2392-2298.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ И ОКИСЛИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСИДОВ СОСТАВА $La_xGd_{2-x}Zr_2O_7$

Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
saharoff05@mail.ru

Одним из важных направлений современной неорганической химии является разработка технологии получения нанодисперсных оксидных порошков, в частности, со структурой пирохлора. В ряду соединений со структурой пирохлора можно выделить цирконаты лантана и гадолиния, обладающие оптимальным набором физико-химических свойств (высокая температура плавления, низкая теплопроводность, фазовая стабильность) [1]. Цирконаты лантаноидов с общей формулой $Ln_2Zr_2O_7$, имеющие кубическую кристаллическую решётку со структурным типом пирохлора, а также твёрдые растворы на их основе, благодаря особенностям своего строения, химической инертности, термической стабильности, отсутствию фазовых переходов вплоть до температуры плавления (преимущественно >2000°C) являются перспективными соединениями для получения термостойкой оксидной керамики, защитных покрытий, а также создания оксидных матриц высокотемпературных композиционных материалов. При этом синтез оксидов более сложного состава (в частности, $La_xGd_{2-x}Zr_2O_7$) позволяет варьировать целевые свойства в более широком диапазоне. Среди всех конденсационных методов получения высокодисперсных оксидов гликоль-цитратный метод выделяется рядом таких преимуществ, как простота, возможность масштабирования, использование простых коммерчески доступных реактивов. Целью работы является установление зависимости свойств получаемых продуктов от соотношения концентраций окислителя и восстановителей, а также лимонной кислоты и этиленгликоля при проведении синтеза в контролируемых условиях.
В качестве реактивов использовались нитраты цирконила, лантана, гадолиния, аммония, лимонная кислота и этиленгликоль. Реакционные системы с различными концентрациями реагентов помещались в кварцевую пробирку и упаривались до вязкого состояния при температуре 120°C. Далее производился нагрев до 300°C в токе аргона, в результате чего инициировалась окислительно-восстановительная реакция самораспространяющегося синтеза с образованием целевых оксидов, которые были изучены методами синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

1. Vladimir G. Sevast'yanov, Elizaveta P. Simonenko, Nikolai P. Simonenko, Konstantin A. Sakharov and Nikolai T. Kuznetsov. *Mendeleev Communications*, 2013, **23**, 17-18.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ НИОБАТА ЛИТИЯ

Дыбов В.А.[1], Сумец М.П.[2], Костюченко А.В.[1]
[1]*Воронежский государственный технический университет,*
[2]*University of Texas Rio Grande Valley, 80 Fort Brown, Brownsville, TX 78520, USA*
dybovvlad@gmail.com

В работе методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, сканирующей зондовой микроскопии исследованы субструктура, фазовый состав, морфология поверхности и электромеханические свойства пленок толщиной от 0,1 до 0,3 мкм, выращенных на нагретой (550ºC) поверхности пластин (001)Si методом высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) монокристаллической мишени $LiNbO_3$ в среде Ar ($1\cdot10^{-1}$ Па) и Ar+O_2 ($1\cdot10^{-1}$ Па) с соотношением Ar/O_2 = 60/40 и 80/20 в диапазоне удельной мощности вч-разряда 15–30 Вт·см$^{-2}$. Путем исследования эффекта Холла проведена оценка электрической проводимости покрытий в диапазоне температур 50–300К.
Установлен эффект пространственной неоднородности плазменного разряда, заключающийся в зависимости текстуры фазы ниобата лития от расположения подложек относительно зоны эрозии мишени при ВЧМР в среде Ar: при приближении подложек к зоне эрозии доля зерен $LiNbO_3$ с одноосной текстурой <0001> возрастает, достигая максимальной величины в покрытиях, выращенных на подложках, расположенных над зоной эрозии. С ростом толщины покрытий одноосная текстура развивается. Влияние пространственной неоднородности плазменного разряда на рельеф покрытий заключается в более чем двукратном увеличении шероховатости покрытий на подложках, расположенных над зоной эрозии, по сравнению с покрытиями на подложках, расположенных в стороне от зоны эрозии.
Установлено влияние кислорода в составе рабочего газа на текстуру покрытий: с увеличением содержания кислорода наблюдается снижение доли зерен $LiNbO_3$ с текстурой <0001> и рост доли зерен,

ориентированных плоскостью $(01\bar{1}2)$ параллельно поверхности подложки. При концентрации кислорода в составе рабочего газа 40% наблюдается полное исчезновение текстуры <0001>.
Установлено влияние мощности вч-разряда на мишени на фазовый состав покрытий. Так, для пленок, полученных над зоной эрозии мишени, при удельной мощности 15 Вт·см$^{-2}$ наблюдали формирование однофазных $LiNbO_3$ покрытий. Повышение удельной мощности вч-разряда до 30 Вт·см$^{-2}$ приводило к формированию двухфазных $LiNbO_3$+$LiNb_3O_8$ покрытий.
По результатам сканирующей микроскопии пьезоотклика установлено, что для всех покрытий характерно преобладание доменов с нормальной к поверхности подложки компонентой поляризации над произвольно поляризованными доменами. На основании исследования эффекта Холла установлена температурная зависимость типа проводимости покрытий: ниже 100К реализуется неактивируемый прыжковый тип по объему зерен, выше 200К – термоактивационный тип проводимости, лимитируемый межзеренными потенциальными барьерами.

IN-SITU КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ TiO_2 ПУТЁМ ИЗМЕРЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ ПРИ СТУПЕНЧАТОМ НАГРЕВАНИИ ТОНКИХ ПЛЁНОК ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО КСЕРОГЕЛЯ

Мокрушин А.С., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
artyom.nano@gmail.com

Получение тонких наноструктурированных пленок оксидов металлов имеет большое научное и технологическое значение. Так, высокодисперсный диоксид титана нашел широкое применение в качестве фотокатализатора, чувствительного элемента химических газовых сенсоров и в других областях. Золь-гель технология дает возможность получения тонких наноструктурированных пленок TiO_2, обладающих хорошей адгезией к подложке (в том числе сложной формы) и высокой удельной площадью поверхности.
Целью данной работы было изучение процесса кристаллизации тонкой плёнки диоксида титана in-situ посредством измерения сопротивления при ступенчатом нагревании покрытия титансодержащего ксерогеля, полученного золь-гель методом.
Пленка ксерогеля наносилась методом dip-coating на поликристаллическую подложку из оксида алюминия с платиновыми контактами и микронагревателем с использованием раствора тетрабутоксида титана в изоамиловом спирте; гидролиз инициировался влагой воздуха.
После ступенчатой сушки пленки ксерогеля на воздухе при температурах 50-120 °С осуществлялась кристаллизация диоксида титана при нагревании сенсорного элемента с использованием микронагревателя. Процесс проводился в специальной ячейке из кварца в потоке газа-носителя (20% кислород, скорость потока 200 мл/мин). Режим нагрева – интервал температур 100÷500 °С, шаг 10÷20 °С; время выдержки на каждой ступени нагрева составляло 5 мин. Стабильность температуры сенсорного элемента обеспечивалась с помощью разработанного прибора, основанного на широтно-импульсной модуляции, контроль сопротивления непосредственно в ходе химических и фазовых превращений в нанесенной пленке проводился с применением цифрового мультиметра (максимальное сопротивление 1 ГОм).

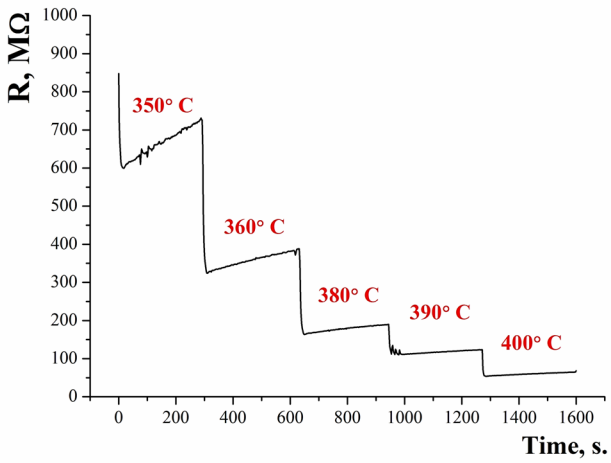


Рис. 1 Зависимость сопротивления тонкой титансодержащей плёнки при кристаллизации in-situ от температуры нагрева

На рис. 1 представлена зависимость сопротивления тонкой титансодержащей пленки при кристаллизации in-situ от температуры нагрева. Установлено, что сопротивление оксидной плёнки составило менее 1 ГОм лишь при температуре ≥350 °С, что может свидетельствовать об образовании кристаллической фазы TiO_2 после термической деструкции органических фрагментов ксерогеля и выгорания углерода. Следует отметить, что продолжающееся увеличение сопротивления при фиксированной температуре образца, что наблюдается при температурах 350-380 °С, может говорить о

том, что при указанных условиях продолжается процесс пиролиза с образованием в том числе и углерода с последующим его выгоранием из структуры плёнки. Помимо этого, одновременно происходит агломерация и уплотнение оксидных частиц. При температуре образца ≥390 °С изменение сопротивления при фиксации температуры системы становится незначительным, что может говорить о завершения процессов деструкции органических компонентов ксерогеля, формировании преимущественно оксидной наноструктурированной тонкой пленки и образовании кристаллической фазы TiO_2.

Рентгенофазовый анализ (рис. 2) показал, что появление явной асимметрии рефлекса, относящегося к фазе Al_2O_3,в интервале 2Θ 25.7º–25.9º может свидетельствовать о формировании сильно аморфизированной фазы анатаза. Прокаливание образца при температуре 500 ºС в течение 1 ч не привело к принципиальному изменению картины. Для полученной при кристаллизации in-situ тонкой наноструктурированной пленки TiO_2 изучена чувствительность при детектировании кислорода на установке, которая была использована для проведения кристаллизации; при рабочей температуре 380 °С плёнки показали отклик ΔR/R на кислород, равный 30 %.

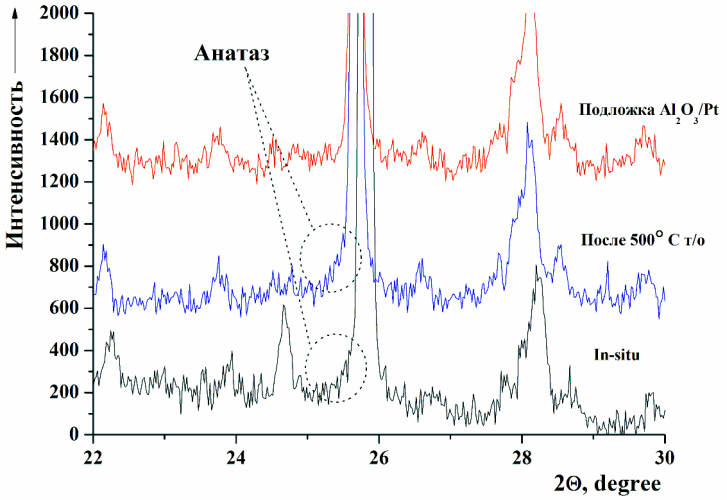


Рис. 2 Рентгенограммы подложки из оксида алюминия с платиновыми контактами и нагревателем, тонкой титансодержащей пленки после ее ступенчатого нагрева до 400°С и после термообработки образца на воздухе при 500°С в течении 1 ч

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 14-03-00983-а, 14-03-31002 мол_а, 15-29-01213.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБИДА ТИТАНА ПРИ ГИДРОЛИЗЕ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНОГО ИСТОЧНИКА УГЛЕРОДА

Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.
Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия
vitnik68@mail.ru

Как известно, карбид титана является одним из наиболее практически востребованных соединений благодаря таким своим свойствам, как высокая температура плавления (выше 3000°С), широкая область гомогенности и фазовая стабильность, а также исключительно высокая твёрдость. Основные перспективные области применения TiC – это авиа- и ракетостроение, производство высокотемпературного оборудования, огнеупорных и абразивных материалов. В то же время всё более актуальной задачей становится разработка универсальных способов, позволяющих синтезировать высокодисперсный карбид титана как в виде порошков, так и в качестве тонких плёнок и матриц высокотемпературных керамоматричных композиционных материалов. Использование приёмов золь-гель технологии даёт возможность синтезировать различные типы наноматериалов и контролировать их свойства, в частности изменяя кинетические параметры стадии золь-гель перехода воздействием различных факторов.

Таким образом, целью данной работы являлось изучения влияния кинетики процесса гидролиза тетрабутоксититана в присутствии полимерного источника углерода на свойства получаемого карбида титана.

В качестве реагентов использовались: тетрабутоксититан – источник титана, ацетилацетон – хелатирующий агент, спиртовой раствор фенолформальдегидной смолы – источник углерода, н-бутанол – растворитель, спиртовой раствор воды – гидролизующий компонент. После смешения всех компонентов инициировался гидролиз $[Ti(OC_4H_9)_4]$ и поликонденсация, сопровождающаяся увеличением вязкости раствора. Кинетика данного процесса изучалась с помощью ротационной вискозиметрии (скорость сдвига 100 об./мин) при варьировании следующих факторов: степень замещения алкоксильных фрагментов на $C_5H_7O_2$-лиганды, концентрация воды, концентрация титана, температура раствора. В результате была установлена степень влияния каждого их указанных параметров на кинетику стадии золь-гель перехода, что особенно важно в процессах получения тонких плёнок и керамоматричных

композиционных материалов. Образованные гели подвергались ступенчатой сушке с образованием ксерогелей, после чего производилась стадия карбонизации (600°С, 2 часа, пониженное давление) и формирование высокодисперсных смесей «TiO_2-С». Далее выполнялась высокотемпературная обработка (1200÷1400С°, 2 часа) в условиях динамического вакуума, в результате чего происходил карботермический синтез нанокристаллического карбида титана. Зависимость реакционной способности смесей «TiO_2-С», фазового состава, морфологии и термического поведения продуктов от влияния различных факторов при золь-гель переходе изучалась с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и совмещённого (ТГА/ДСК) термического анализа.
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 15-29-01213 офи_м.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАНОПОРИСТЫХ АНОДНО-ОКИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОРОШКОВОМ СПЛАВЕ TI-AL

Степанова К.В.[1], Яковлева Н.М.[1], Кокатев А.Н.[1], Петтерссон Х.[2]
[1]*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*
[2]*Университет г. Хальмштад, Швеция*
lady.cristin4ik@yandex.ru

Проблемам получения и исследования нанотрубчатых анодных оксидов титана (НТАОТ) посвящено огромное число публикаций [1]. Как правило, НТАОТ являются аморфными, а в результате отжига происходит их кристализация с образованием анатаза и/или рутила [1]. Переход аморфных оксидов титана в анатаз при сохранении нанотрубчатого строения должен привести к расширению диапазона фотокаталитической активности (ФКА) НТАОТ до видимого света. Установлено, что при оптимальных условиях анодирования во фторсодержащих электролитах на поверхности сплава Ti-40вес.%Al могут быть получены самоорганизованные нанопористые анодные оксидные пленки (АОП) с диаметром пор ~60–80 нм [2]. К расширению спектра применений может привести использование Ti-40вес.%Al в виде спеченного порошка с высокой удельной поверхностью. Поскольку нанопористые АОП на Ti-40вес.%Al являются гетерогенными и включают наряду с Al_2O_3 также TiO_2, то изучение процесса кристаллизации АОП перспективно для получения новых фотокаталитических наноматериалов.
Целью работы было исследование термически активированных структурных превращений в нанопористых АОП на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al. Объектами исследования являлись оксидные пленки, сформированные анодированием порошковых образцов в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF и $C_2O_2H_6$ + 0.25% NH_4F до и после отжига в вакууме и на воздухе при T=1093K. Показано, что в результате отжига происходит кристаллизация аморфной АОП при сохранении ее нанопористого строения (диаметр пор ~30-70 нм). Фазовый состав отожженных на воздухе оксидных пленок отвечает смеси кристаллических TiO_2 (анатаза и рутила), оксидов алюминия (α- и γ-Al_2O_3), присутствуют Al_2TiO_5 и следы Ti_2O_3. Отжиг в вакууме также приводит к образованию многофазной кристаллической оксидной пленки, представленной совокупностью кристаллического TiO_2 со структурой анатаза, оксидов алюминия (α- и γ-Al_2O_3) и нестехиометрических оксидных форм TiO и Ti_2O_3 [3]. Впервые установлено, что для исследованных АОП даже в аморфном состоянии отмечается заметное уменьшение величины ширины запрещенной зоны до E_g~2,5 эВ по сравнению с аморфным НТАОТ (E_g~3,4 эВ), что говорит о расширении ФКА пленок до диапазона видимого излучения. Полученные результаты показывают перспективность дальнейшего исследования процессов кристаллизации нанопористых АОП, полученных на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al.

1. Н.М. Яковлева, А.Н. Кокатев, К.В. Степанова, А.Н. Яковлев, Е.А. Чупахина, А.М. Шульга, С.Г. Васильев. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, **18**, № 1, 6-27.
2. К.В. Степанова, Н.М. Яковлева, А.Н. Кокатев, Х. Петтерссон. *Уч. зап. ПетрГУ*, 2015, **147**, № 2, 81-86.
3. К.В. Степанова, Н.М. Яковлева, А.Н. Кокатев, Х. Петтерссон. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2016, № 9, в печати.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ СОСТАВА $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Горобцов Ф.Ю.[1,2], Симоненко Н.П.[1], Симоненко Е.П.[1], Севастьянов В.Г.[1], Кузнецов Н.Т.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*
[2]*Институт тонких химических технологий, Московский технологический университет*
phigoros@gmail.com

В настоящее время одной из наиболее актуальных задач в химии является развитие методов получения новых материалов, особенно в высокодисперсном состоянии. Одним из наиболее перспективных и универсальных методов синтеза веществ с высокой степенью дисперсности является золь-гель

технология, позволяющая получать как порошки, так и тонкие плёнки и объемные изделия, в том числе композиционные материалы [1-4]. Также в настоящее время важна задача получения материалов, обладающих комплексом полезных свойств: оптических, магнитных, термических и т.д. С данной точки зрения значительный интерес представляют оксидные системы со структурой граната – широкий спектр возможностей по регулированию их химического состава позволяет направленно задавать свойства. В частности, частичным замещением в железо-иттриевом гранате $Y_3Fe_5O_{12}$ ионов Fe^{3+} на катионы Al^{3+} можно получить оксиды, обладающие полезными свойствами как железо-иттриевого, так и иттрий-алюминиевого гранатов – первый является важнейшим ферримагнетиком, распространенным в микроволновых устройствах, второй же востребован в допированном виде в качестве активной среды твердотельных лазеров и люминесцирующего материала; кроме того, данные гранаты устойчивы при высоких температурах, что делает их перспективными термостойкими материалами.

В данной работе исследовалось влияние состава оксидов $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ на их свойства и процесс золь-гель синтеза. В качестве гидролитически активных прекурсоров для синтеза использовались гетеролигандные координационные соединения – алкоксоацетилацетонаты металлов, полученные при частичном деструктивном замещении ацетилацетонатных лигандов на алкоксильные фрагменты. При помощи электронной и ИК-спектроскопии было изучено влияние содержания железа и алюминия на процесс деструктивного замещения лигандов. Кинетика процесса гидролиза и поликонденсации прекурсоров исследовалась при помощи ротационной вискозиметрии; по результатам проводился анализ влияния состава координационной сферы гетеролигандных прекурсоров и отношения железа к алюминию в растворах прекурсоров на процесс их гидролиза. Полученные после сушки гелей ксерогели подвергались прокаливанию и образующийся продукт характеризовался при помощи ИК-спектроскопии и РФА (результаты подтвердили образование оксидов со структурой граната), изучались их магнитные свойства, процесс кристаллизации (при помощи синхронного ТГА/ДСК) и морфология (методом растровой электронной микроскопии) и зависимость этих свойств от состава оксидов.

Работа выполнена при частичном финансировании гранта РФФИ №15-03-07568 А, 14-03-00983 А, 15-29-01213 офи_м и гранта Президента Российской Федерации МК-4140.2015.3.

1. Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов. Патент РФ №2407705, 2010.
2. V.G.Sevastyanov, E.P.Simonenko, N.P.Simonenko, N.T.Kuznetsov. *Russ.J.Inorg. Chem*, 2012,**57**, 307-312.
3. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2012, **57**, 1521-1528.
4. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, D.V. Grashchenkov, N.T. Kuznetsov, E.N. Kablov. *Composites and Nanostructures*, 2011, **4**, 52-64.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Каширский Д.А.[1], Сашина Е.С.[1], Агафонов А.В.[2]
[1] *Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
dmk78@mail.ru

Создаваемые природой частично кристаллические полимеры, такие как целлюлоза, при переработке через растворы претерпевают множество конформационных изменений. В итоге процессов растворения и регенерации из раствора происходит полное или частичное разрушение упорядоченной структуры целлюлозы, образование новых сольватных структур и последующее образование новой надмолекулярной структуры. Окончательный результат зависит от особенностей взаимодействия целлюлозы с растворителем и определяет структурные, физико-химические и физико-механические свойства получаемого нового материала.

В настоящее время разработан и используется в ряде стран процесс производства целлюлозных материалов, основанный на использовании в качестве растворителей целлюлозы оксидов третичных аминов (*Lyocell*). Такие целлюлозные материалы обладают повышенной степенью кристалличности, которая связана с недостаточно эффективным взаимодействием полимера с растворителем. Этим обусловлена фибриллизуемость полученных волокон при эксплуатации. Известно, что некоторые ионные жидкости (ИЖ) также способны растворять целлюлозу (процесс *Ioncell-F*).

Эффективность взаимодействия полимера с ИЖ косвенно может быть охарактеризована максимальной концентрацией целлюлозы, растворенной при определенных условиях. Однако существуют объективные трудности в сопоставлении условий растворения и применения целлюлозных материалов разной природы. Поэтому целесообразно найти объективный показатель, каким может служить прочность

связывания природный полимер/растворитель, определить структуру и вычислить энергии водородных связей.
На основании методов квантовой химии и ИК-Фурье спектроскопии реализована возможность оценки энергетических характеристик водородных связей, образуемых ионными жидкостями с активными группами целлюлозы при ее растворении. Оценку энергии Н-связей исходной целлюлозы и растворенной в ИЖ производили, используя корреляционные уравнения, связывающие колебательные уровни энергии гидроксилов с величинами волновых чисел инфракрасного спектра. Спектроскопические данные сравнены с теоретическими расчетами. На основе расчетных и экспериментальных данных определены энергии водородных связей, образуемые между гидроксильными группами целлюлозы при их растворении в ИЖ. Энергии наиболее сильных Н-связей целлюлозы с ионными жидкостями достигают 34 кДж/моль и изменяются в зависимости от природы ионной жидкости

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СО СТРОЕНИЕМ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» В СИСТЕМАХ ZrO_2-A_2O_3 (A=Y, In, Gd)

Шуклина А.И.[1], Смирнов А.В.[2], Федоров Б.А.[2], Кириллова С.А.[1], Альмяшева О.В.[1,3]
[1]*Санкт-Перетбургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*
almjasheva@mail.ru

В строении наночастиц переменного состава обнаруживается ряд особенностей, например, существование в виде структурных модификаций, не типичных для макрочастиц того же состава. В некоторых случаях у наночастиц отмечается изменение параметров элементарной ячейки в зависимости от метода их синтеза или изменение пределов растворимости компонентов при формировании наночастиц переменного состава. Перечисленные экспериментальные факты не нашли однозначного объяснения в литературе.
В работе проведен комплексный сравнительный анализ влияния химического состава компонентов, размера частиц и условий синтеза на особенности строения наночастиц переменного состава. В качестве объектов исследования выбраны наночастицы с флюоритоподобной структурой на основе системы ZrO_2-A_2O_3 (A=Y, In, Gd), синтезированные в гидротермальных условиях.
Показано, что при формировании наночастиц переменного состава в системе ZrO_2-A_2O_3 (A=Y, In, Gd) в гидротермальных условиях образуются частицы со строением типа «кристаллическое ядро – аморфная оболочка», причем увеличение толщины оболочки у наночастиц переменного состава коррелирует с уменьшением размера кристаллита (ядра наночастицы). Это может быть объяснено затруднением роста кристаллитов на основе диоксида циркония при образовании оболочки, являющейся барьером для переноса ионов циркония.
Исследование выполнено при финансовой поддержке российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00532 а).

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ

Свинолупова А.С., Кириллова С.А.
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия
sasha.svi@mail.ru

В системе ZrO_2–WO_3 образуется соединение ZrW_2O_8, метастабильное при температуре ниже 1105°C, которое обладает отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР), т. е. принадлежит классу материалов, сжимающихся при нагревании. Традиционно такое сжатие анизотропное, небольшое и проявляется в узком интервале температур. Вольфрамат циркония ZrW_2O_8 имеет изотропный отрицательный КТР в широком температурном диапазоне от –273 до 770°C, в связи с чем является перспективным материалом в своем классе. Благодаря этой особенности вольфрамат циркония находит широкое применение в технологии получения материалов нового поколения с уникальным комплексом свойств для медицины, микроэлектроники и при производстве высокоточных оптических зеркал.
Получение вольфрамата циркония сопряжено с рядом трудностей, поскольку это соединение является метастабильным при комнатной температуре и стабильным в узком температурном интервале от 1105 до 1257°C. Также решающее влияние на структуру и свойства материала оказывает метод его получения.

Традиционно порошки вольфрамата циркония получают смешиванием порошков оксида циркония и оксида вольфрама или солей циркония и вольфрама в необходимом соотношении, а также методами мокрой химии: золь-гель метод, гидротермальный синтез. Выбор метода определяется областями применения материалов, объемом производства и необходимым комплексом свойств.
Скорость реакций в порошкообразных смесях зависит от многих факторов, в том числе от химической предыстории реагентов, размера, формы, степени агломерации частиц и степени смешения компонентов. Измельчение в ударном, ударноистирающем или истирающем режимах приводит к накоплению структурных дефектов, увеличению кривизны поверхности, фазовым превращениям, что влияет на их химическую активность.
При смешении порошков в планетарной микромельнице на высоких оборотах решаются сразу несколько задач: смешение происходит быстрее, улучшается гомогенность образца, происходит его механоактивация. При увеличении длительности процесса помола в планетарной мельнице отмечены уменьшение размеров кристаллитов и их последующая аморфизация.
В работе изучена кинетика образования вольфрамата циркония при предварительной совместной механоактивации диоксида циркония и оксида вольфрама (VI). Образование вольфрамата циркония происходит в узком диапазоне температур и требует закалки во избежание распада соединения на составляющие его оксиды. В виду того, что при изотермической выдержке при высоких температурах соединения образуется быстро, и для более корректного определения параметров скорости реакции можно использовать как метод «отжига и закалки» с последующим рентгенофазовым анализом, так и дифференциально-сканирующую калориметрию.
Авторы выражают благодарность научному руководителю В.В. Гусарову за советы в постановке эксперимента и интерпретации результатов.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОРБЕНТ «СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ – *ГЕПТАКИС*(2,6-ДИ-*О*-МЕТИЛ)-β-ЦИКЛОДЕКСТРИН» ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Тугарёва Д.А., Капралова Т.С., Кураева Ю.Г., Онучак Л.А.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, Самара, Россия
burta2015@gmail.com

Проблема разделения структурных и оптических изомеров является важной и актуальной для фармацевтической, пищевой, нефтехимической промышленности. Решение этой задачи возможно путем создания универсальных изомерселективных композиционных сорбентов на основе жидких кристаллов (ЖК), отвечающих за структурную селективность, и хиральных макроциклических соединений, таких как β-циклодекстрин (β-ЦД) и его производные, способных к распознаванию оптических изомеров за счет комплексообразования по типу «гость – хозяин». Использование супрамолекулярных ЖК, структурными единицами которых являются в основном ассоциированные димеры, приводит к получению более высокоселективных сорбентов по отношению к структурным изомерам по сравнению с «классическими» (неассоциированными) ЖК.
В данной работе изучены мезоморфные, сорбционные и селективные свойства композиционного сорбента на основе супрамолекулярного смектико-нематического ЖК *4*-(*3*-гидроксипропилокси)-*4'*-формилазобензола (ГПОФАБ) с добавкой хирального макроциклического компонента *гептакис*(2,6-ди-*О*-метил)-β-циклодекстрина ($Me_{2,6}$-β-ЦД).
Методом термополяризационной микроскопии установлено, что добавление частично метилированного β-ЦД в смектико-нематический ГПОФАБ в количестве 10 % масс. не приводит к изменению типа смектической мезофазы исходной ЖК матрицы, она остается веерообразной. Однако происходит небольшое сужение ее температурного интервала существования и исчезновение нематической фазы. Сохранение веерообразной текстуры смешанной смектики А свидетельствует о малом ее искажении за счет добавки макроцикла.
Сорбционные и селективные свойства системы «ГПОФАБ – $Me_{2,6}$-β-ЦД» изучались методом газо-жидкостной хроматографии. Установлено, что композиционный сорбент обладает высокими значениями структурной селективности по отношению к изомерам ксилола в широком интервале температур, включающем твердокристаллическую фазу ($\alpha_{п/м}$=1,15, 90°C) и мезофазу S_A ($\alpha_{п/м}$=1,11, 110°C), сопоставимыми с селективностью исходного ГПОФАБ ($\alpha_{п/м}$=1,16, 100°C). Это также свидетельствует о сохранении высокой упорядоченности S_A фазы смешанной ЖК системы.
Изучение энантиоселективных свойств композиционного сорбента показало, что внесение хирального производного β-ЦД в ГПОФАБ приводит к появлению энантиоселективности бинарного сорбента по отношению к малополярным и полярным оптическим изомерам в кристаллической фазе и начальной области мезофазы.

На основании сопоставления термодинамических характеристик сорбции дано термодинамическое обоснование структурной селективности и энантиоселективности исследованного композиционного ЖК сорбента «ГПОФАБ – $Me_{2,6}$-β-ЦД».

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках Госзадания № 4.110.2014/к.

ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО КОСТНОГО МАТРИКСА ПРИ ДЕФОРМИРУЮЩЕМ АРТРОЗЕ

Герк С.А., Голованова О.А.
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия
gerksa_11@mail.ru

В работе представлены результаты комплексного изучения органической компоненты костных тканей человека при деформирующем коксартрозе.

Объектами исследования являлись костные срезы головок бедренных костей лиц больных коксартрозом и лиц, у которых отсутствуют костные патологии (контрольные образцы). Изучение образцов осуществлялось с помощью термического анализа (дериватограф SII Diamond - TG-DTA, Perkin Elmer), электронного парамагнитного резонанса (радиоспектрометр ESR70-03 DX/2, Беларусь). Инициирование «термохимических ион-радикалов» $R_{тх}$ органической костной компоненты (g = 2,0047±0,0005, ΔH= 5,81±1,06 Гс) проводилось путем поэтапного отжига костных тканей в температурном интервале 23–600 ^{0}C. Аминокислотный состав костных проб исследован с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии (анализатор ААА – 39М).

Обобщая данные термического анализа и ЭПР было показано, что термическое разложение органической компоненты костных тканей происходит в два этапа: в интервале 200-430 ^{0}C - преимущественно горение низкомолекулярных органических веществ (НОВ), а при 430-600 ^{0}C – высокомолекулярной органики (ВОВ). Выявлено, что при коксатрозе в костных срезах принадлежащих мужчинам и женщинам 30-60 лет по мере развития заболевания уменьшаются массовые потери ВОВ и между активными частицами данной органической компоненты ($R_{тх}$) в поврежденных пробах по сравнению с контрольными образцами отмечаются более слабые микровзаимодействия. Это может указывать на более плотную упаковку деформированных коллагеновых волокон и может являться одной из причин повышенной твердости «артрозных» образцов. В поврежденной костной ткани отмечено увеличение массовых потерь НОВ. Возможными причинами большего содержания НОВ в пораженных образцах могут быть разрушение коллагеновой компоненты (на фоне более плотной упаковки) или/и распад низкомолекулярных белков до аминокислот и продуктов их деградации (пирувата, оксалоацетата, ацетил - K_oA, аминов, некоторые из них выступают нейромедиаторами) [1]. Результаты термических исследований согласуются с данными по аминокислотному составу образцов. Так, массовая концентрация и качественный набор аминокислот (лицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин, треонин, серин, метионин, глутаминовая кислота, лизина, аргинин, фенилаланин и пролин) в контрольных и пораженных пробах одинаковы. В поврежденных костных тканях лиц данного возрастного интервала отмечается незначительное уменьшение их суммарного содержания (Δ = 4 масс.%).

Таким образом, показано, что ключевая роль в цепи патологических процессов при деформирующем коксартрозе принадлежит органической компоненте костного матрикса. Выявлено, что при данном заболевании наблюдается деградация и уплотнение коллагеновых волокон, а также частичное разрушение низкомолекулярных органических составляющих костных тканей.

Исследование поддержано грантами РФФИ (проект № 16-33-00535) и Президента РФ (проект № СП-933.2015.4).

1. Я. Кольман, К.- Г. Рём Наглядная биохимия / Под ред. П.Д. Решетова, Т.И. Соркиной. М.: Мир, 2000. 460 с.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ ГЛИЦИНА НА КАРБОНАТСОДЕРЖАЩЕМ ГИДРОКСИЛАПАТИТЕ

Герк С.А., Голованова О.А., Одажиу В.Н.
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия
gerksa_11@mail.ru

Известно, что осаждение кристаллов гидроксилапатита в процессе костной минерализации начинается в зонах между волокнами коллагеновых фибрилл, состоящих в основном из нейтральных аминокислот (глицина - *Glu*, пролина и др. -*Glu-X-Y*-,) и аморфных участков, представленных полярными аминокислотами (лизином, гистидином и др.) [1, 2]. Однако, до сих пор недостаточно исследованы механизмы взаимодействия аминокислот с неорганическими составляющими костного матрикса.

В настоящей работе представлены результаты изучения адсорбции глицина на карбонатсодержащем гидроксилапатите (КГА), синтезированном из прототипа синовиальной жидкости.
Адсорбционный эксперимент проводился следующим образом: 25 мл раствора глицина (L-изомер) с концентрацией 0,020 моль/л и рассчитанной добавкой NaCl (ч.д.а., для доведения ионной силы системы до значения 0,1 моль/л) приливали к навескам КГА массой 0,5000 ± 0,0002 г. Проводили корректировку значения pH до 6,50 ± 0.05, адсорбционные сосуды плотно закрывали, встряхивали 20 мин, далее оставляли для взаимодействия адсорбата и адсорбента. Время контакта составляло 48 ч. По истечении заданного периода твердую фазу отделяли от раствора фильтрованием. В фильтрате определяли концентрацию аминокислоты спектрофотометрическим методом. Адсорбцию на поверхности адсорбента из раствора определяли по разности концентраций растворенной аминокислоты до и после контакта при температурах 25°C. Рассчитывались значения молеклярной (Γ), предельной адсорбции (Γ_{∞}) и степень заполнения поверхности адсорбента (доля занятой поверхности $\theta = \Gamma / \Gamma_{\infty}$).
Установлено, что при малых концентрациях глицина в растворе (не более 0,0035 моль/л) адсорбция прямо пропорциональна равновесной концентрации аминокислоты. При больших концентрациях глицина уменьшается доля свободной поверхности адсорбента и величина адсорбции не зависит от концентрации аминокислоты (область насыщения). Показано, что адсорбция глицина на КГА в большей степени подчиняется уравнению Фрейндлиха (R^2 = 0,8729), что может указывать на механизм полимолекулярной адсорбции. Вероятно, поверхность синтезированного карбонат-гидроксилапатита неоднородна, между адсорбированными частицами глицина и заряженными группами поверхности существуют электростатические взаимодействия. В последующем подобные активные центры могут выступать зародышами для последующей кристаллизации КГА.
Исследование поддержано грантами РФФИ (проект № 16-33-00535, № 15-29-04839) и Президента РФ (проект № СП-933.2015.4).

1. D.W. Green, T.K. Goto, K.S. Kim, H.S. Jung. *Journal of the Royal Statistical Society*, 2015, **3**, 1-11.
2. С.П. Габуда, А.А. Гайдаш, В.А. Дребущак, С.Г. Козлова *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2005, **82**, **9**, 693-696.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ КСЕРОГЕЛЯ НА СВОЙСТВА МУЛЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ

Стрельникова С.С., Андрианов Н.Т., Анохин А.С.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
strelnikova9372@gmail.com

В настоящее время ультрадисперсные активные к спеканию порошки муллита получают различными химическими методами, в том числе с помощью золь-гель технологии. Один из вариантов золь-гель метода позволил совместить введение добавки и синтез высокодисперсных порошков муллита на основе водных растворов неорганических солей алюминия. Сложность получения муллитовой керамики связана с низкой активностью синтезированных по обычной технологии порошков, сравнительно высокой температурой синтеза муллита и последующего обжига изделий.
В работе порошки муллита получали из высушенных ксерогелей на основе кристаллогидрата хлорида алюминия ($AlCl_3 \bullet 6H_2O$) и кремнеземсодержащего компонента «белой сажи» - БС, применяя в качестве гелеобразователя поливиниловый спирт. Учитывая трудность обеспечения хорошего контакта добавки в виде оксида и частиц высокодисперсного золь-гель порошка, в работе совместили процессы введения добавки и получения высокодисперсных порошков при реализации золь-гель технологии. Соединение иттрия вводили в виде кристаллогидрата хлорида иттрия ($YCl_3 \bullet 6H_2O$) в количестве 1% в пересчете на оксид. Ксерогели прокаливали при 900^{0}C и 1200^{0}C с выдержкой 2 ч. Площадь удельной поверхности порошков составила 93 и 8 м^2/г соответственно. Влияние температуры прокаливания ксерогеля и содержания добавки на свойства керамики изучали на образцах, спеченных при 1600^{0}C в течение 2 ч. Свойства муллитовой керамики представлены в таблице.

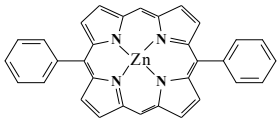
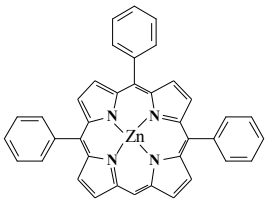
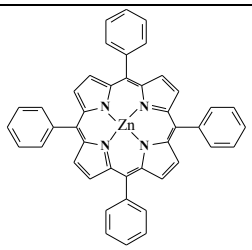
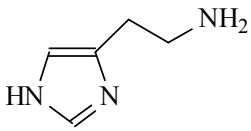
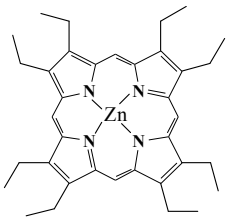
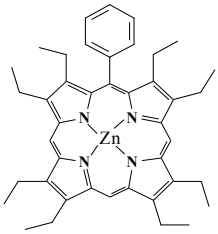
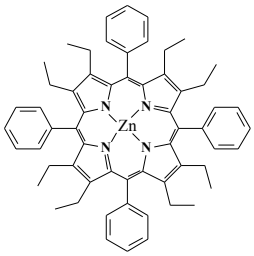
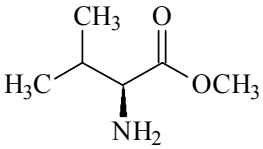
Количество добавки, масс%	Температура синтеза порошков, ^{0}C	Огневая усадка, %	Средняя плотность г/см^3	Водопоглощение, %	Прочность на изгиб, МПа
0	900	23,9	2,87	0,5	166
	1200	14,1	2,77	1,8	124
1	900	24,3	2,93	0,3	179
	1200	15,8	2,86	0,5	168

Выявлено, что увеличение температуры синтеза до 1200^{0}C ведет к снижению активности порошка муллита. Плотность, прочность и огневая усадка керамики из порошков, термообработанных при 900°C, выше, чем у керамики из порошков, синтезированных при 1200°C. Фазовый состав керамики из порошков, полученных при 1200^{0}C характеризуется многокомпонентностью и крайней неоднородностью распределения этих компонентов в объеме материала. В керамике кроме муллита обнаружены кристаллическая фаза корунда и аморфная стекловидная фаза.
Повышение прочности и плотности керамики при введении добавки Y_2O_3 также связано с уменьшением количества пор с 7-10% до 3%. Введение добавки оксида иттрия в виде кристаллогидрата хлорида иттрия при реализации золь-гель технологии улучшает основные свойства керамики независимо от температуры синтеза порошка.
Работа выполнена при финансовой поддержке Программа фундаментальных исследований Президиума РАН I. 14П «Фундаментальные основы ресурсосберегающих технологий создания металлов, сплавов, композитов и керамики с повышенными свойствами»

COMPLEX FORMATION OF DIFFERENT *B*- AND *MESO*-SUBSTITUTED ZN-PORPHYRINS WITH HISTAMINE AND L-VALINE METHYL ESTER

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

Molecular recognition of bioactive molecules by artificial porphyrin receptors is of current interest in artificial receptor chemistry. In the case of amino acids and nucleobases, the process of molecular recognition involves not only coordination interaction of these molecules with the metal ion of the porphyrinates, but a number of other possible interactions such as hydrogen-bond formation, formation of covalent bonds or ionic association. Thus, varying the presence of substituents of different nature on the porphyrin macrocycle periphery, it is possible to develop the new structures for selective binding of guest molecules by the existence of additional π-π and/or hydrogen bonding interactions between the ligand and peripheral substituents of the porphyrin, making the process of molecular recognition easier to control.

Zn-porphyrins			Ligands
 Zn-5,15-(diphenyl)porphyrin	 Zn-5,10,15-(triphenyl)porphyrin	 Zn-5,10,15,20-(tetraphenyl)porphyrin	 2-(1*H*-Imidazol-4-yl)ethanamine (histamine)
 Zn-2,3,7,8,12,13,17,18-(octaethyl)porphyrin	 Zn-5-(phenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-(octaethyl)porphyrin	 Zn-2,3,7,8,12,13,17,18-(octaethyl)-5,10,15,20-(tetraphenyl)porphyrin	 L-Valine methyl ester

Our study of complex formation of Zn-5,15-(diphenyl)porphyrin, Zn-5,10,15-(triphenyl)porphyrin, Zn-5,10,15,20-(tetraphenyl)porphyrin, Zn-2,3,7,8,12,13,17,18-(octaethyl)porphyrin, Zn-5-(phenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-(octaethyl)porphyrin, Zn-2,3,7,8,12,13,17,18-(octaethyl)-5,10,15,20-(tetraphenyl)porphyrin with histamine and L-valine methyl ester was carried out by UV-Vis titration method. The stability constants of the complexes were calculated and concentration ranges of their existence were defined.
This work was supported by Russian Scientific Foundation, project №14-13-00232

ПОВЫШЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ СПОСОБНОСТИ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В СТРУКТУРЕ ЛЬНОВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИТОВ

Курзанова П.Ю.[1, 2], Лепилова О.В.[2], Захарова И.М.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
lov@isc-ras.ru

Льноволкнистый материал представляет собой природную многокомпонентную композицию, составляющие которой оказывают влияние на его качественные характеристики, в том числе, на проявление ионообменной способности. Решением проблемы повышения сорбционных свойств волокнистой системы может стать использование ее внутренних резервов. В связи с этим актуальным является изучение влияния отдельных компонентов льноволокна на изменение ионообменной способности. Цель работы состояла в поиске путей повышения ионообменной способности пектиновых веществ в структуре льняного волокна.

Адсорбционная активность пектина, как природного полиэлектролита, зависит от долевого содержания в цепи главных валентностей галактуронатных звеньев в незамещенной форме карбоксильных групп (ГК-Н), метоксилированной (ГК-CH_3) и кальций-пектатной (ГК-Са). Их влияние на ионообменную способность (КС) полисахарида, выделенного из льняного волокна (г. Вологда), оценено по отношению к ионам меди и цинка (исходная концентрация металла 1,1 г/л). Кинетические исследования системы «раствор-волокно» проведены при варьировании температуры в диапазоне 25…45°С в условиях достижения сорбционного равновесия. Длительность достижения равновесного значения концентрации ионов меди составила 40 мин, для цинка – 120 мин.

Дифференцированная оценка вклада каждой из форм галактуронатных звеньев в ионообменную способность полисахарида показала, что основной вклад в ионообменную способность пектиновых веществ вносит пектовая кислота. При этом с увеличением температуры до 45 ^{o}С показатель КС для пектовой кислоты повышается по отношению к Cu^{2+} и Zn^{2+} соответственно в 3,0 и 2,6 раза. Пектинат и пектат кальция не проявляют металлсвязывающей активности. Следовательно, отсутствие или низкое содержание свободных карбоксильных групп снижает реакционную способность полисахарида.

Прирост –СООН групп в пектине, присутствующем в структуре льняного волокна, обеспечен за счет использования приемов ферментативного катализа модификации целлюлозного материала. Реализуемый подход предусматривает пространственно локализованное действие белковых катализаторов на определенные виды структурных образований связующих веществ в льняных комплексах. Условия ферментативной обработки льняного волокна осуществлены в соответствии с рекомендациями [1]. Установлено, что повышение долевого содержания незамещенных карбоксильных групп в пектине льняного волокна в 1,2 раза благоприятно отражается на изменении ионообменных свойств льняного волокна. При этом максимальный прирост адсорбционной емкости материала по отношению к меди и цинку составил соответственно 40 и 44 % .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 15-43-03075р_центр_а.

1. О.В. Лепилова, С.В. Алеева, Н.Е. Кочкина. *Электронный научный журнал*, 2015, **2(2)**, 186-190.

СТРУКУРА И СВОЙСТВА ПЛАВАЮЩИХ МОНОСЛОЁВ ПОРФИРАЗИНА МАГНИЯ

Харитонова Н.В.[1], Майорова Л.А.[1], Стужин П.А.[1], Койфман О.И.[1,2]
[1]*Институт макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
Kharitonovanadya@mail.ru

Макрогетероциклы порфиринового ряда представляют интерес для применения в качестве катализаторов, сенсорных устройств, полупроводниковых и жидкокристаллических материалов. *Мезо*-азазамещённые порфирины (или порфиразины) из-за своей труднодоступности являются гораздо менее изученными. Эти соединения обладают особыми свойствами, так как имеют дополнительные места на периферии для координации [1].

Задачи данной работы – синтез порфиразина магния и исследование влияния условий формирования (исходная степень покрытия поверхности) на структуру плавающих монослоев данного соединения. Плавающие слои формировали на установке “NT-MDT” (Зеленоград, Россия) из раствора MgPz в CH_2Cl_2:MeOH в соотношении 1:0.05 (C_1=1,36*10^2) при скорости сжатия слоя v=2,3 см^2/мин и исходных степенях покрытия поверхности (c_{face}) 20% и 40%. Структура слоев анализировалась в рамках модели

наноструктурированного М-монослоя с помощью количественного метода анализа изотерм сжатия [2]. Модельные значения величины площади проекции молекул порфиразина ($A_{proj(face)}$=0.97нм^2 и $A_{proj(edge)}$=0.33нм^2) и их плотнейших упаковок ($A_{pac(face)}$=1.2нм^2 и $A_{pac\ (edge)}$=0.5нм^2) были рассчитаны в пакете программ HyperChem 7.01 (метод расчетов AM1).
MgPz был синтезирован путём темплатной циклотетрамеризации фумародинитрила в PrOH с (PrO)2Mg [1]. Исследование соединения в плавающих слоях показало, что при исходной степени покрытия поверхности c_{face} =20% (рассчитана при расположении молекул вдоль поверхности воды) структурными элементами монослоя являются двумерные *M*-наноагрегаты с *face-on*, а при c_{face} =40% с *edge-on* расположением молекул в них. Основные характеристики *face-on* монослоя: число молекул в агрегате *n*=11; площадь приходящиеся на одну молекулу в расположенной в плоскости поверхности воды $A_{mol(face)}=1.26$ нм^2, интервал существования стабильного монослоя по давлению π от 0.1 мН/м до 4.4 мН/м, содержание воды в *M*-агрегатах (в расчете на одну молекулу) $w_{in\text{-}M}=73$%, сжимаемость монослоя *B=130*м/мН, площадь агрегата S_{aggr}=14 нм^2, диаметр агрегата D_{aggr}=4.2 нм, степень покрытия поверхности агрегатами и расстояние между наноагрегатами в начале стабильного монослоевого состояния $c_{i\text{-}aggr}$=43% и d_i=2.1 нм, соответственно. Основные характеристики *edge-on* монослоя: *n*=7; $A_{mol(edge)}=1.0$ нм^2, интервал существования стабильного монослоя по давлению π от 0 мН/м до 5.3 Н/м, $w_{in\text{-}M}=68$%, *B=116* м/мН, S_{aggr}=7 нм^2, D_{aggr}=3.0нм, $c_{i\text{-}aggr}$=39% и d_i=1.8нм.

Работа в части исследований выполнена при поддержке Гранта РФФИ 15-42-03211*, а в части синтеза при поддержке Гранта РФФИ 14-03-91054*

1. Stuzhin P.A/ Macroheterocycles 2009 2(2), 114-129, 116.
2. Valkova L., Zyablov S., Erokhin V., Koifman O. *J. Porphyrins and Phthalocyanines* 2010, 14, 513.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ ПЛЕНОК С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Дербенёв А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
alexander.derbenev@mail.ru

В настоящее время наблюдается большая потребность в разработке новых подходов к синтезу карбида кремния как в виде порошка, так и в качестве тонких пленок и объемной керамики. Благодаря высокой стойкости к окислению (по сравнению с другими карбидами), механической прочности и высокотемпературной износостойкости карбид кремния является востребованным в электронике, ядерной энергетике, оптике, при изготовлении нагревательных элементов и во многих других областях промышленности.
Как известно, одним из наиболее удобных способов контролируемого синтеза нанокристаллического оксида и карбида кремния является золь-гель метод [1-2]. При этом характеристики продукта существенно зависят от кинетики процессов гидролиза и поликонденсации прекурсоров. В связи с этим требуется подробное изучение процесса гелеобразования раствора при гидролизе с выявлением зависимости изменения вязкости во времени при варьировании температуры процесса, а также содержания катализатора гидролиза и гидролизующего компонента. Такие характеристики тонких плёнок карбида кремния как толщина, дисперсность частиц, равномерность структуры в существенной степени определяют их эффективность и функциональные свойства. Контролировать данные параметры материала возможно на этапе процесса гелеобразования, нанося на сапфировые подложки кремний-углеродсодержащие растворы различной вязкости. Таким образом, целью данной работы являлось изучение влияния кинетики процесса гелеобразования на процесс получения тонких наноструктурированных плёнок карбида кремния с применением золь-гель технологии.
В качестве источника кремния использовался ТЭОС, источника углерода – спиртовой раствор фенолформальдегидной смолы, муравьиная кислота применялась как катализатор гидролиза, дистиллированная вода – в качестве гидролизующего компонента, растворителем служил ацетон. Для изучения влияния количества муравьиной кислоты и воды на процесс гелеобразования методом ротационной вискозиметрии определены зависимости изменения динамической вязкости во времени при различных соотношениях указанных компонентов, сохраняя концентрацию тетраэтоксисилана. В ходе дальнейшей работы тонкие плёнки раствора ТЭОС и полимерного источника углерода, имеющего различное значение вязкости, после инициирования гидролиза методом dip-coating наносились на подложки. Далее они подвергались сушке, карбонизации и карботермическому восстановлению.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-4140.2015.3 и гранта РФФИ №16-33-00906 мол_а.

1. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, A.V. Derbenev, V.A. Nikolaev, D.V. Grashchenkov, V.G. Sevastyanov, E.N. Kablov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **58**, 1143-1151.
2. E.P. Simonenko, A.V. Derbenev, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **60**, 1444-1451.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛАНТАНОБОРОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОСТАВОВ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ

Липатьева Т.О.[1], Липатьев А.С.[1], Ларькин А.С.[2], Федотов С.С.[1], Лотарев С.В.[1], Казанский П.Г.[1,3], Сигаев В.Н.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[3]*Саутгемптонский университет, Саутгемптон, Великобритания*
lipatievas@yandex.ru

Одним из перспективных направлений развития элементной базы интегральной оптики и оптоэлектроники является разработка методов формирования в объеме стекол под действием лазерного пучка кристаллических каналов, обладающих волноводными свойствами. Формирование кристаллических структур лазерным пучком происходит поэтапно: зарождение затравочного кристалла при воздействии на стекло неподвижным сфокусированным пучком лазера и последующее разращивание затравки по желаемой траектории за счет перемещения образца с постоянной скоростью относительно лазерного пучка. С помощью метода локальной кристаллизации фемтосекундным (фс) лазерным пучком продемонстрирована возможность создания в объеме стекла кристаллических волноводов с оптическими потерями на уровне 2,5-3 дБ/см, а также кристаллических разветвителей [1,2]. Объектом этих исследований было выбрано стекло стехиометрического состава, соответствующего нелинейнооптическому кристаллу $LaBGeO_5$, причем эта фаза при фс лазерном воздействии выделялась в объеме стекла за несколько секунд [1]. Однако применение стекла, которое точно соответствует по составу выделяющейся кристаллической фазе, накладывает значительные ограничения при выработке стекломассы в большом объеме ввиду ее высокой кристаллизационной способности.
В данной работе изучена лазерная кристаллизация лантаноборогерманатного стекла составов, смещенных относительно стехиометрического состава кристалла и более технологичных с точки зрения синтеза. Источником лазерного излучения служил иттербиевый фс лазер (длина волны 1030 нм, длительность импульса от 300 фс, энергия импульса до 100 мкДж, частота следования импульсов до 500 кГц). Предложен метод формирования затравочных кристаллов в стеклах с пониженной склонностью к кристаллизации, заключающийся в воздействии неподвижным лазерным пучком с равномерно нарастающей энергией импульса. Расширена область составов лантаноборогерманатных стекол вблизи состава $LaBGeO_5$, в которой возможна фс лазерная кристаллизация, причем при распространении света в волноводных кристаллических структурах в стекле со смещенным составом, удалось получить более низкие потери, чем в аналогичных структурах в стекле стехиометрического состава. Изучены возможности применения дифракционных оптических элементов (решетка Дамана и др.) для расширения возможностей метода лазерной кристаллизации.
Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант №14.Z50.31.0009) и РФФИ (гранты №14-03-00931, 16-33-60081 и № 16-33-01050).

1. Stone A. *et al. Scientific reports,* 2015, 5, 10391.
2. Stone A. et al. *Optics express*, 2009, 17(25), 23284-23289.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНОВ КАК ОСНОВА СОЗДАНИЯ НОВЫХ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНЫ

Ерзунов Д.А., Литова Н.А., Пуховская С.Г.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
demon_erz@mail.ru

Материалы на основе порфиринов и родственных им соединений широко используются в электронике, оптике, фотонике, органической электронике. Они зарекомендовали себя как эффективные излучатели, агенты для фотодинамической терапии, компоненты солнечных батарей, сенсорные системы для определения различных металлов, газов и прочих веществ [1-2].

В настоящей работе представлены результаты исследования кислотно-основных свойств 5,15-динитро-10,20-дифенил-3,7,13,17-тетраэтил-2,8,12,18-тетраметилпорфирина. Определены константы равновесия образования катионных форм (lgK_1= 9,31; lgK_2= 10,47).

При спектрофотометрическом титровании ацетонитрильных растворов лигандов хлорной кислотой характерный для свободных порфиринов четырехполосный (в видимой части) ЭСП превращается в трех-, а затем и двухполосный, обычный для спектров поглощения дикатионов. Для исследованного порфирина определены спектральные характеристики протонированных форм:

$$H_2P + H^+ \overset{K_1}{\leftrightarrow} H_3P^+ \qquad H_3P^+ + H^+ \overset{K_2}{\leftrightarrow} H_4P^{2+}$$

Порфирин	Соре, нм (lgε)	λ_3, нм (lgε)	λ_2, нм (lgε)	λ_1, нм (lgε)
H_2P	441,5 (4,417)	537,0 (3,414)	609,5 (3,299)	695,5 (3,028)
H_3P^+	342,5 (5,525)	465,5 (6,095)	717,5 (4,947)	
H_4P^{2+}	465,5	695,0		

Двухступенчатые кривые спектрофотометрического титрования при наличии двух семейств изосбестических точек свидетельствуют о последовательном процессе протонирования.

Изучено влияние основных свойств на координирующую способность порфирина на примере взаимодействия с ацетатом меди в уксусной кислоте. В работе обсуждается возможность взаимодействия протонированных форм порфирина с галогенид-ионами. Это может служить основой для получения новых жидкофазных сенсорных материалов на неорганические ионы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 14-23-00204.

1. Г.Л. Пахомов, В.В. Травкин, П.А. Стужин, М.Н. Бочкарев. Применение порфиринов в органической электронике. Сборник тезисов «XII Международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов»», 2012, с.22.
2. R. Capuano, G. Pomarico, R. Paolesse and N. Corrado. Corroles-porphyrins: a teamwork for gas sensor arrays. Sensors. 2015. Vol. 15, No 4. P. 8121–8130.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Шмуклер Л.Э.[1], Груздев М.С.[1], Глушенкова Е.В.[2], Колкер А.М.[1], Сафонова Л.П.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
les@isc-ras.ru

Протонные ионные жидкости (ПИЖ) из-за их низкого давления пара, значительной ионной проводимости, высокой термической и электрохимической стабильности являются весьма перспективными для использования в различных электрохимических устройствах, в частности, в качестве протонгенерирующей добавки в среднетемпературных электролитах для топливных элементов. Протонные ионные жидкости представляют собой комбинацию кислот и оснований Бренстеда, в которых основания используются в качестве акцепторов протонов, а кислоты в качестве переносчиков протонов.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния воды на термические характеристики тозилата диэтил- ($[Et_2HN]^+/[C_7H_7O_3S]^-$) и триэтиламмония ($[Et_3HN]^+/[C_7H_7O_3S]^-$).

Методы исследования: дифференциальная сканирующая калориметрия (NETZCH DSC 204 F1), термогравиметрия (NETZCH TG 209 F1).

Протонные ионные жидкости были синтезированы по методике [1]. Амины и моногидрат паратолуолсульфокислоты брались строго в эквимолярных соотношениях. Перемешивание осуществлялось в атмосфере аргона. Полученные вещества представляли собой бесцветные игольчатые кристаллы. Ионная жидкость $[Et_3HN]^+/[C_7H_7O_3S]^-$ из-за ее высокой вязкости склонна к переохлаждению и может находиться в жидком (метастабильном) состоянии при температурах, ниже ее температуры плавления. Синтезированные ПИЖ были идентифицированы методом ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C. Свойства полученных ПИЖ представлены в таблице.

ПИЖ	T_c °C	ΔH Дж·г$^{-1}$	T_m °C	ΔH Дж·г$^{-1}$	T_{dec} °C	H_2O масс.%	к·10^3 Ом$^{-1}$см$^{-1}$ (105°C)
$[Et_2HN]^+/[C_7H_7O_3S]^-$	11.5	-31.5	75.8	7.95	368.9	4.7	16.5
$[Et_3HN]^+/[C_7H_7O_3S]^-$	12.0	-33.4	67.5	41.8	364.3	3.4	7.5

T_c – температура кристаллизации; T_m - температура плавления; T_{dec} - температура разложения.
После леофилизационной сушки из бензола исследованные ионные жидкости представляли собой белые мелкодисперсные порошки, содержание воды в образцах составило ~ 0.2 мас.%. Температуры плавления и кристаллизации ионных жидкостей возросли. Удельная электропроводность тозилата диэтиламмония снизилась в два раза, в то время как проводимость тозилата триэтиламмония снизилась незначительно и составила $5.3 \cdot 10^{-3}$ $Ом^{-1}см^{-1}$).
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-13-10371

1. Md. A. B. H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe. *Chem. Commun.*, 2003, **8**, 938-939.

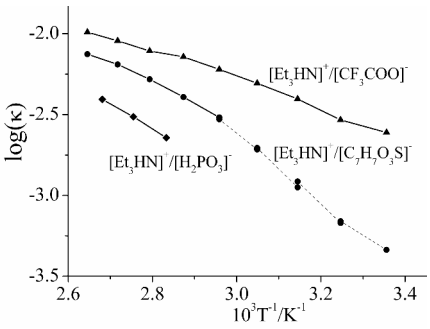
ВЛИЯНИЕ АНИОНА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ТРИЭТИЛАМИНА

Шмуклер Л.Э., Груздев М.С., Манин Н.Г., Фадеева Ю.А., Сафонова Л.П.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
les@isc-ras.ru

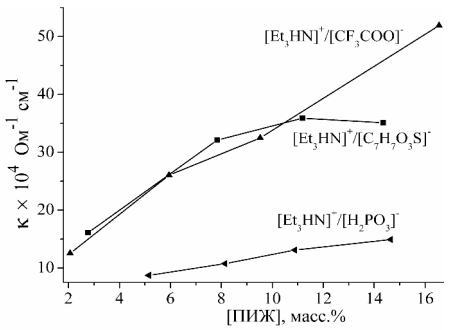
Целью настоящей работы явилось изучение влияния аниона на термическое поведение и удельную электропроводность протонных ионных жидкостей (ПИЖ) на основе триэтиламина.
Протонные ионные жидкости были синтезированы по методике [1]. Триэтиламин, моногидрат паратолуолсульфокислоты, а также фосфористая и трифторуксусная кислоты брались строго в эквимолярных соотношениях. Перемешивание осуществлялось в атмосфере аргона. Синтезированные ПИЖ были идентифицированы методами ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C и ИК-спектроскопии. Свойства полученных ПИЖ представлены в таблице.

ПИЖ	T_c °C	ΔH Дж·г$^{-1}$	T_m °C	ΔH Дж·г$^{-1}$	T_{dec} °C	к·10^3 Ом$^{-1}$ см$^{-1}$	H_2O масс.%
$[Et_3HN]^+/[H_2PO_3]^-$	-2.7	-29.1	42.8	23.4	158.5	3.92 (100°C)	2
$[Et_3HN]^+/[C_7H_7O_3S]^-$	12.0	-33.4	67.5	41.8	364.3	7.47 (105°C)	3.4
$[Et_3HN]^+/[CF_3COO]^-$	-44.6	-51.7	8.6	59.5	214.1	10.22 (105°C)	0.42

T_c – температура кристаллизации; T_m - температура плавления; T_{dec} - температура разложения.



Температурная зависимость удельной электропроводности протонных ионных жидкостей



Температурная зависимость электропроводности гелевых электролитов 9 масс.% PVdF-*co*-HFP - [ПИЖ - ДМФА] при 25°C

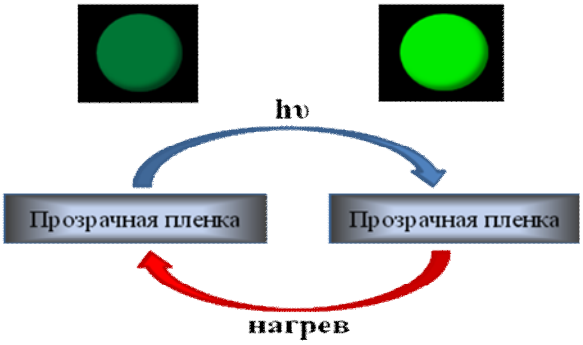
Электропроводность протонных ионных жидкостей и протонпроводящих гелевых электролитов на основе сополимера PVdF-*co*-HFP, допированного растворами ПИЖ различных концентраций в ДМФА, зависит от природы аниона.
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00640

1. Md. A. B. H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe. *Chem. Commun.*, 2003, **8**, 938-939.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АНИЗОМЕТРИЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Зиятдинова Р.М., Крупин А.С., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
ruzannochka95@mail.ru

Координационные соединения лантаноидов с органическими лигандами являются перспективными материалами для создания новых устройств оптоэлектроники: органических светодиодов, оптических усилителей, перестраиваемых лазеров, гибких полихромных дисплеев и т.д. Уникальность таких соединений заключается в том, что в них световая энергия поглощается ближайшим окружением иона лантаноида через присоединенные органические лиганды, а излучается ионом лантаноида в виде монохроматической люминесценции.
В работе [3] описан β-дикетонатный комплекс $Tb(CPDK_{3\text{-}7})3phen$ [CPDK3-7 − 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дион, а phen − 1,10-фенантролин] со специфическим лигандным окружением, позволяющим получить при охлаждении из изотропной жидкости прозрачную застеклованную пленку без кристаллических включений.



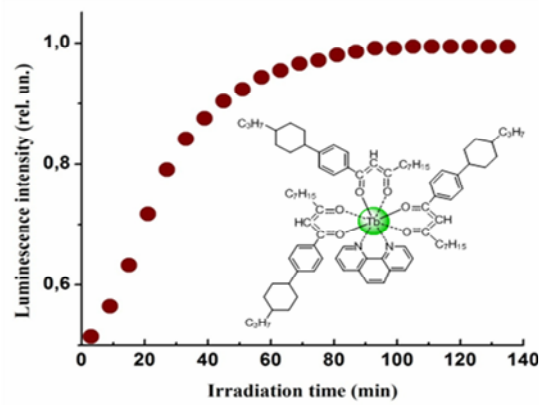


Рис 1 – Эффект разгорания люминесценции иона Tb^{3+} в застеклованной пленке β-дикетонатного комплекса тербия(III) при облучении лазером

Впервые обнаружен эффект увеличения интенсивности люминесценции иона Tb^{3+} в застеклованной пленке β-дикетонатного комплекса тербия(III) при облучении лазером на длине волны 337 нм и T=300 К. После лазерной модификации наблюдаются существенные изменения фотофизических и фотохимических свойств лигандного окружения иона Tb^{3+}. Облученная пленка в течение месяцев сохраняет повышенную интенсивность люминесценции и характеризуется рекордной фотостабильностью среди известных β-дикетонатных комплексов тербия(III). Нагревание образца до температуры близкой к температуре плавления (~353 К) и последующее его охлаждение возвращает застеклованную пленку в исходное состояние.
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ МД-6102.2016.3.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ AS_2S_3

Ильяслы Т.М., Гахраманова Г.Г., Исмаилов З.И.
Бакинский государственный университет, Азербайджан, г. Баку, AZ 1148, ул. З. Халилова 23,
e-mail:zakir-51@mail.ru

Изучение кристаллизации стекол является эффективными методами исследования строения стекла и природы стеклообразного состояния. Знание температурно-временных особенностей кристаллизации незаменимо при построении технологического процесса выработки стекломассы.
Особенно это важно для маловязких расплавов. когда способ отливки зачастую решает вопрос о возможности получения данного конкретного стекла со специфическими свойствами в нужном объеме. Диференциально-термическим анализом было установлено, что склонность к кристаллизации стекол зависит от термической обработки, а также от концентрации вводимого тулия и от времени. Кристаллизация проводилось термообработкой стекла при неизменном составе. Термообработка проводилось путем изотермического отжига.

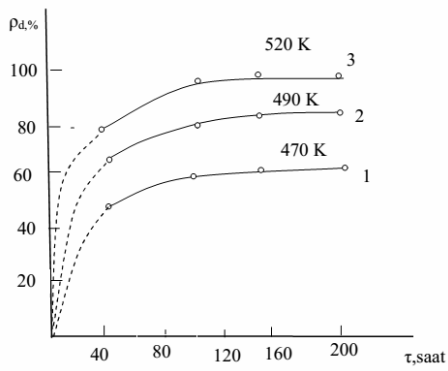


Рис. Изотермы процента объемной кристаллизации (Pd) стекла состава $(As_2S_3)_{0.95}(Tm)_{0.05}$.1-470 K, 2- 490 K, 3- 520 K

Температура отжига подбиралась с помощью термограмм соответствующих стекол . ее значение соответствовало на 10-15^{0}C больше $T_{кр}$ стекол.

Установлено, что после кристаллизации плотность соответствующих стекол увеличивается. Рассматривая относительное изменения плотности при кристаллизации стекла в качестве меры степени объемной кристаллизации использованы экспериментальные данные полученные при различных температурах (рис.)

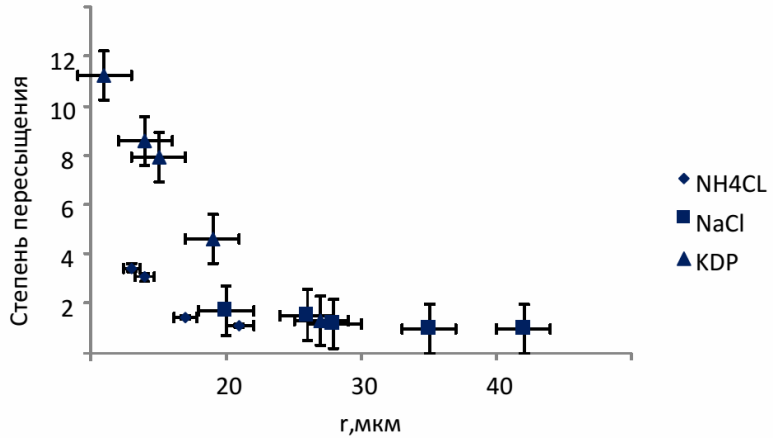
Из рисунка видно, что с увеличением температуры и времени отжига, скорость кристаллизации стекол увеличивается . Термическая обработка стекол проведена при температурах 470,490,520 К.

ПЕРЕСЫЩЕНИЕ В СИСТЕМАХ МАЛОГО ОБЪЕМА

Титаева Е.К.[1], Федосеев В.Б.[1,2], Титаев Д.Н.[1]
[1]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт металлорганической химии им. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
zhe_1604@mail.ru

Фазовые превращения в материалах сложного химического состава в микро- и наноразмерных системах и связанные с ними размерные эффекты представляют большой интерес в связи с быстрым развитием нанотехнологии [1,2] и медицины [3].

Согласно термодинамическому описанию фазовых превращений кристалл–раствор в системах малого объёма, концентрация насыщенного раствора зависит от размера системы [4]. Целью работы стала проверка данного утверждения. Особенностью использованной в настоящей работе методики является одновременное наблюдение объектов разного размера (ансамбля капель) в одинаковых условиях. При сравнении поведения капель разного размера в сопоставимых условиях можно получать количественные оценки концентрации раствора. В работе исследована зависимость пересыщения водных растворов ряда неорганических соединений (NaCl, KDP, NH_4Cl) от размера капель. Приведённые на рисунке графики демонстрируют зависимость степени пересыщения, при достижении которого в капле наблюдается появление кристалла. Графики позволяют оценить величину концентрации, при которой происходит кристаллизация и утверждать, что пересыщение, при котором зарождается кристалл, в малых каплях заметно выше, чем в больших.



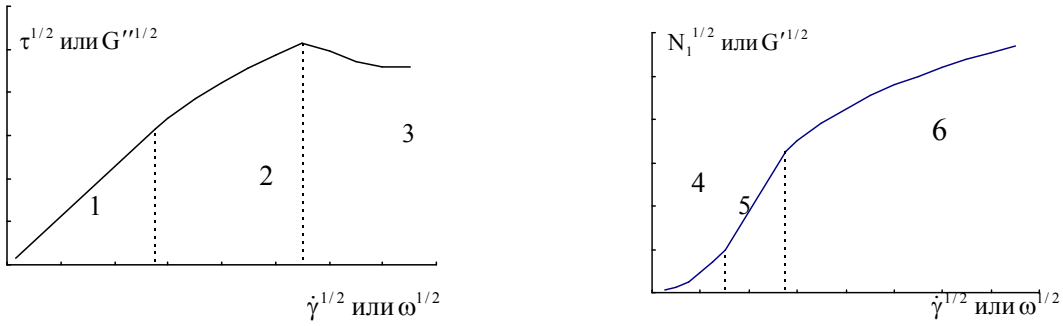
Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №5-43-02603 р_поволжье_а, №16-32-00014 мол_а).

1. C. Burda et al. *Chemical Reviews*, 2005, **105(4),** 1025–1102.
2. Л.В. Андреева и др. *Журнал технической физики*, 2007, **77(2),** 22–30.
3. A. Ostafin, K. Landfester. Nanoreactor engineering for life sciences and medicine. Artech House,2009,283 p.
4. *В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева. Письма в ЖЭТФ*, 2013, **97(7)**, 473–478.

СТРУКТУРНАЯ ВЯЗКОСТЬ И УПРУГОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Кирсанов Е.А.
Государственный социально-гуманитарный университет, Коломна, Россия
Kirsanov47@mail.ru

Создание композитных материалов на основе полимеров и ЖК-систем требует знания их вязких и упругих свойств в текучем состоянии. Недавно [1] структурная реологическая модель [2] была распространена на упругие свойства структурированных систем. Типичные кривые течения $\tau(\dot{\gamma})$, G"(ω) и кривые $N_1(\dot{\gamma})$, G'(ω), связанные с упругими свойствами, представлены на рис. 1.



а ***б***

Рис. 1. Кривые течения (*а*) и кривые упругости (*б*) в корневых координатах. Цифры обозначают участки кривых с разными режимами течения и режимами упругости: «ньютоновское» течение ($\eta_N \approx \text{const}$, $G''/\omega \approx \text{const}$) -1; пластичное или псевдопластичное течение -2; «срыв течения» ($\tau \approx \text{const}$, $G'' \approx \text{const}$) -3; «квадратичная» зависимость упругости ($G' \sim \omega^n$ или $N_1 \sim \omega^n$, где n ≈2) -4; «линейная» зависимость упругости -5; «нелинейная» зависимость упругости - 6

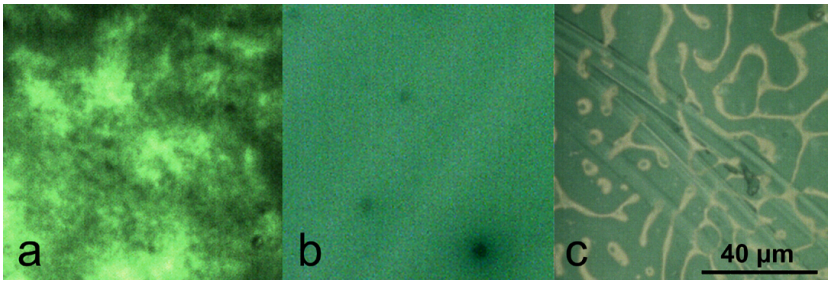
Стационарное течение на участках 2 и 6 описывается уравнениями:
$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}\dot{\gamma}^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2}\dot{\gamma}^{1/2}$ и $N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi}\dot{\gamma}^{1/2} + n_\infty\,\dot{\gamma}^{1/2}$. Сдвиговые колебания на участках 2 и 6 описываются уравнениями $G''^{1/2} = \frac{g'\omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta'^{1/2}_\infty\omega^{1/2}$ и $G'^{1/2} = \frac{g''\omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta''^{1/2}_\infty\omega^{1/2}$. При низких частотах на участке 5 функции описываются эмпирическими линейными зависимостями вида $N_1^{1/2} = n_0\,\dot{\gamma}^{1/2} - \Delta N^{1/2}{}_1$ и $G'^{1/2} = g''_0\,\omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}$. Все буквенные обозначения в формулах, кроме τ, N_1, $\dot{\gamma}$, G и ω являются постоянными коэффициентами.

1. Е.А. Кирсанов, Ю.Н. Тимошин. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, 2015, **15**, 63–72.
2. В.Н Матвеенко, Е.А. Кирсанов. *Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия*, 2011. **52**, 243–276.

ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ АРОМАТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА МОРФОЛОГИЮ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ ПЛЕНОК

Боровков Н.Ю.[1], Колкер А.М.[1], Майзлиш В.Е.[2]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Российская академия наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
nyb@isc-ras.ru

Актуальной проблемой химии материалов является дефицит методов получения фталоцианиновых пленок большой площади. Сегодня структурно гомогенные пленки производятся компанией Heliatek GmbH с помощью вакуумной сублимации, тогда как мокрое формование не находит применения в связи с плохими пленкообразующими свойствами растворимых фталоцианинов (Pc).
В работе [1] нами обоснован клатратный подход к получению пленок на основе Pc с компактными заместителями. Гомогенная пленка Pc образуется, если формование проводят в две стадии, получая тонкопленочный клатрат и затем медленно удаляя инклюдированный растворитель. В этой работе на примере тетра-(4-нитро-5-*н*-гексилтио)-замещенного CuPc исследована возможность морфологической оптимизации пленки за счет двух факторов – ароматического растворителя и добавки пленкообразующего полимера (рисунок).



Фотографии пленок CuPc, полученных капельным методом из бензола (a, c) и *о*-ксилола (b). Пленка (c) содержит 10% поли-(*н*-гексил)-тиофена.

Замена бензола на *о*-ксилол подавляет агломерацию CuPc и, как следствие, устраняет фрагментацию пленки. Эффект пленкообразующего полимера менее однозначен: подавляя агломерацию CuPc, он одновременно ухудшает смачивание стеклянной подложки материалом.

Сделан вывод, что эффективный контроль процесса мокрого формования Pc возможен с помощью специальных растворителей, проявляющих физико-химическое сродство одновременно к MPc и керамике.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-03-00176а) и Президиума РАН (программа «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).

1. A.M. Kolker, V.V.Erokhin, N.Y. Borovkov. *J. Phys. Chem. C*, 2016 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04180).

SINGLE-CRYSTAL INI: NEW MATERIAL FOR IR OPTICS

Fedorov P.P.[1], Kuznetsov S.V.[1], Chuvilina E.L.[2], Gasanov A.A.[3], Plotnichenko V.G.[4], Popov P.A.[5], Osiko V.V.[1]
[1]*Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, ppfedorov@yandex.ru*
[2]*LANHIT-LTD Moscow, Russia*
[3]*GIREDMET ASC "Rosatom" company, Moscow, Russia*
[4]*Fiber Optics Research Center, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
[5]*Petrovski Bryansk State University, Bryansk, Russia*

Single crystals of thallium halides, TlCl-TlBr (KRS-6) and TlBr-TlI (KRS-5) solid solutions, as well as cesium iodide, CsI, have been the primary far-infrared optical materials for more than 50 years despite their high toxicity (KRS crystals) or hygroscopicity (CsI). Indium monoiodide, InI, can be a good alternative material to these substances. Orthorhombic indium monoiodide (*Cmcm* space symmetry group) melts congruently at 365 ^{o}C; InI is not hygroscopic, and it is chemically stable.

We synthesized InI from the corresponding elements using quartz installation under ambient pressure. Obtained InI was purified by rectification under argon [1], capillary and direct crystallization purification techniques. InI single crystals (14 mm diameter, 70 mm length) were grown by Bridgman-Stockbarger method in isolated quartz vessels (2 mm per hour crystallization rate).

Our InI single crystal (a = 4.76465(35), b = 12.77656(82), c = 4.90717(35) Å unit cell parameters) had a perfect <0k0> cleavage. Edge of its absorption band in the visible spectrum rage has been determined by 2.01 eV forbidden zone width. InI transparency in IR spectrum range spanned to 51 □m (Fig. 2); its heat conductivity (k) decreased from 3.10 W/(m K) at 50 K to 0.58 W/(m K) at 300 K, whereas its heat capacity(C_p) grew from 36.7 J/(mol K) at 80 K to 52.7 J/(mol K) at 300 K, respectively.

Our work has been carried out under the Agreement No. 14.604.21.0130 (RFMEFI60414X0130 unique identifier).

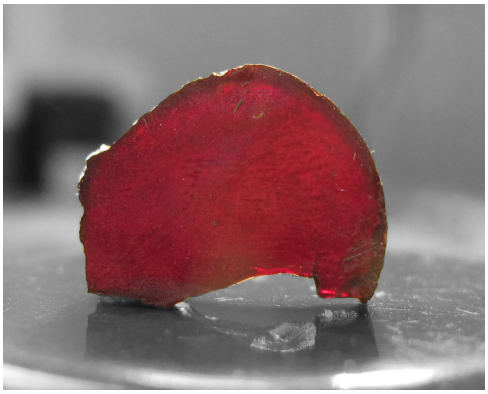


Fig. 1. InI single crystal plate, chipped along the cleavage.

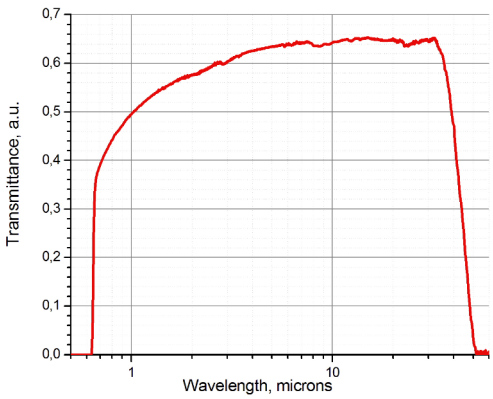


Fig. 2. InI plate transmission spectrum (1.80 mm thick)

1. A.A. Gasanov, E.A. Lobachev, S.V. Kuznetsov, P.P. Fedorov. Russian J. Inorg. Chem. **60** 1333 (2015).

БИОКРИСТАЛЛОМИКА: ОТ «ВЕРШИНЫ АЙСБЕРГА» К ЦЕЛОСТНОМУ ПОНИМАНИЮ

Мартусевич А.К.
ГБОУ ВПО «Кировская государственная медицинская академия» Минздрава России, Киров, Россия
ФГБУ «Приволжский федеральный медицинский исследовательский центр» Минздрава России, Нижний Новгород, Россия
ФГБОУ ВО «Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия», Нижний Новгород, Россия
cryst-mart@yandex.ru

В настоящее время эмпирическая база биокристалломики пополняется преимущественно за счет диагностически значимой информации, основанной на сопоставлении характера дегидратационной структуризации биологических жидкостей и конкретных физиологических и патологических состояний. Именно эти данные и ложатся в основу диагностической биокристалломики. В то же время формирование кристаллических и псевдокристаллических структур in vivo – широко распространенный процесс как в микромире (у вирусов, бактерий и грибов), так у макроорганизмов (костная ткань, отолитовый аппарат и др.). С другой стороны, известны многочисленные примеры заболеваний, связанных с нарушением процессов кристаллизации и структуризации в организме, среди которых наиболее знакомым общественности является остеопороз. Это позволяет формулировать вопрос о возможности управления этими процессами. Учитывая существующие затруднения диагностической биокристалломики (не всегда высокие уровни чувствительности и специфичности анализа, селективность в подборе исследуемого биосубстрата, зависимость результата от факторов макроокружения и т.д.), этот аспект направления может иметь ключевое значение для его последующего развития.

Данные, полученные в наших предшествующих экспериментах in vitro (обнаружение обратимой модуляции кристаллогенных свойств биологических жидкостей субстратами-антагонистами одного фермента, зависимость результата кристаллизации от концентрации вводимого соединения и т.д.), а также иные сведения отечественной и зарубежной литературы (например, касающиеся «мирового меламинового кризиса» []) свидетельствуют о принципиальной возможности экзогенного влияния на процессы кристаллизации in vivo. С учетом этого, по нашему мнению, кристаллотерапия, понимаемая как целенаправленная модуляция кристаллостаза биологических жидкостей и сред организма экзогенными соединениями и факторами, способна существенно трансформировать алгоритмы лечения многих заболеваний и занять более значимое место на сравнению с диагностической биокристалломикой.

Дополнительной альтернативной применению технологий биокристалломики служат кристалломониторинг и кристаллоиндикация. Первое из указанных субнаправлений связано с использованием методов кристаллоскопического исследования как способа оценки эффективности различных вариантов медикаментозного, хирургического и физиотерапевтического лечения, а также индивидуализации их назначения. В свою очередь, кристаллоиндикация – группа подходов к применению технологий биокристалломики к исследованию жидкостей небиологического происхождения для решения конкретных практических задач.

СОЗДАНИЕ ИННОВАЦИОННЫХ АНТИГЕЛЬМИНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ВЕТЕРИНАРИИ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, АНАЛИЗ И СВОЙСТВА

Халиков С.С.[1], Чистяченко Ю.С.[2], Метелева Е.С.[2], Душкин А.В.[2], Поляков Н.Э.[3], Варламова А.И.[4], Архипов И.А.[4]
[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, e-mail: salavatkhalikov@mail.ru*
[2]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18, e-mail: dushkin@solid.nse.ru*
[3]*Институт химической кинетики и горения СО РАН им. В.В. Воеводского, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, e-mail: polyakov@kinetics.nsc.ru*
[4]*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@ncport.r*

Создание более эффективных лекарственных препаратов для ветеринарии на основе известных и применяемых на практике субстанций биологически активных веществ и новейших достижений супрамолекулярной химии является одним из наиболее эффективных, действенных и перспективных

направлений современной биотехнологии. При этом значительно сокращаются сроки внедрения новых препаратов в практику ветеринарии и решаются актуальные вопросы импортозамещения.
Наши исследования [1,2] по разработке биопрепаратов путем механохимической модификации субстанций известных антигельминтных средств с целью увеличения их эффективности и расширения спектра действия позволяют создавать и предлагать для практического применения инновационные антигельминтики, обладающие высокой активностью при снижении нормы расхода активного компонента (до 10 и более раз).
В настоящем сообщении будут представлены данные по синтезу путем твердофазной механообработки антигельминтных препаратов на базе производных бензимидазола (карбендацим, альбендазол, фенбендазол, триклабендазол). Нами проведен анализ физико-химических свойств полученных твердых дисперсий и показана возможность получения супрамолекулярных комплексов типа «гость-хозяин» при совместной механообработке субстанций этих антигельминтиков с полисахаридами и водорастворимыми полимерами.
Перспективность получения по разработанной нами технологии новых эффективных препаратов будет подтверждена данными лабораторных и производственных испытаний антигельминтной активности рекомендуемых препаратов.

1.Y.S.Chistyachenko, E.S.Meteleva, M.Y.Pakharukova, A.V.Katokhin, M.V.Khvostov, A.I. Varlamova, I.I.Glamazdin, S.S.Khalikov, N.E.Polyakov, I.A.Arkhipov, T.G.Tolstikova, V.A.Mordvinov, A.V.Dushkin, N.Z.Lyakhov, *Current Drug Delivery*, 2015, **Vol.12**, 477-490.
2.С.С.Халиков, Ю.С.Чистяченко, А.В.Душкин, Е.С.Метелева, Н.Э.Поляков, И.А. Архипов, А.И.Варламова, И.И.Гламаздин, Н.В.Данилевская. *Химия в интересах устойчивого развития,* 2015, **Т.23**, 567-577.

ТЕХНОЛОГИИ БИОКРИСТАЛЛОМИКИ В ОЦЕНКЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА И МОНООКСИДА АЗОТА

Мартусевич А.К., Ковалева Л.К., Мартусевич А.А., Давыдюк А.В.
ГБОУ ВПО «Кировская государственная медицинская академия» Минздрава России, Киров, Россия
ФГБУ «Приволжский федеральный медицинский исследовательский центр» Минздрава России, Нижний Новгород, Россия
ФГБОУ ВО «Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия», Нижний Новгород, Россия
cryst-mart@yandex.ru

В настоящее время разработаны различные методы и способы исследования параметров гомеостаза организма, однако большинство из них дают информацию лишь об отдельных путях метаболизма. С другой стороны, спектр интегральных диагностических технологий существенно менее широк. Именно с этих позиций актуальность приобретают кристаллоскопические методы, позволяющие получить обобщенные сведения о компонентном составе и физико-химических свойствах анализируемой жидкости, в том числе биологической, в первую очередь характеризуя кристаллогенную активность последнего. Это позволяет предполагать высокую информативность оценки свобственной и инициированной структуризации биосред в изучении действия универсальных биорегуляторов на биосистемы. На этом основании целью работы явилось уточнение диагностчиеской ценности методов биокристалломикии как технологии свободнорадикальной медицины.
В рамках данного многоэтапаного исследования нами выполнена совокупность экспериментов in vitro (на образцах крови человека) и in vivo (с использованием лабораторных животных – крыс линии Вистар). В качестве действующих факторов использовали свободный (газообразный) и депонированный (в форме динитрозильных комплексов железа с различными лигандами) монооксид азота, а также активные формы кислорода (молекулярный кислород, синглетный кислород, озон в газообразном виде и в форме озонированного физиологического раствора). Основным анализируемым биосубстратом служила сыворотка крови. Ее исследование осуществляли путем применения динамических и статических кристаллоскопических и тезиграфических методов.
Установлено, что различные активные формы кислорода и оксид азота достаточно специфично трансформируют кристаллогенные свойства биологических жидкостей, причем направленность и выраженность данного эффекта находится в нелинейной зависимости от дозы агента. Общей тенденцией является двухфазная зависимость с прямой пропорциональностью модуля сдвигов концентрации

соединения при действии низких количеств соединений, а при достижении определенного порогового значения – обратной зависимостью между ними.

Таким образом, технологии биокристалломики способны выступать в качестве информативного диагностического инструмента свободнорадикальной медицины.

Исследование поддержано грантом Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых-докторов наук (грант МД-7256.2015.7).

3-169 СОНАПРАВЛЕННОСТЬ ВОЗРАСТНОЙ ДИНАМИКИ КРИСТАЛЛОГЕННЫХ СВОЙСТВ СЛЮНЫ И СЫВОРОТКИ КРОВИ У ЧЕЛОВЕКА

Прудникова З.И., Мартусевич А.К., Ковалева Л.К., Симонова Ж.Г., Камакин Н.Ф.
ГБОУ ВПО «Кировская государственная медицинская академия» Минздрава России, Киров, Россия
ФГБУ «Приволжский федеральный медицинский исследовательский центр» Минздрава России, Нижний Новгород, Россия
ФГБОУ ВО «Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия», Нижний Новгород, Россия
cryst-mart@yandex.ru

Известно, что инволютивным изменениям в той или иной степени подвержены все ткани и органы, при этом сведения о возрастных сдвигах состава и физико-химических характеристик биологических жидкостей организма относительно скудны. В отношении кристаллогенных свойств биосубстратов подобные сообщения единичны и касаются преимущественно слезной жидкости (Девяткин А.А. с соавт., 2004) и, в меньшей степени, - сыворотки крови (Шабалин В.Н., Шатохина С.Н., 2001), тогда как для слюны такие сведения отсутствуют как в отечественной, так и в зарубежной литературе. С учетом этого целью данного исследования явилось установление инволютивных сдвигов кристаллогенной активности сыворотки крови и слюны человека в аспекте их сопряженности.

Материал и методы исследования. В исследование включены практически здоровые добровольцы, распределенные на 4 возрастные группы: 14-18 лет (n=18), 19-45 лет (n=27), 45-60 лет (n=25) и старше 60 лет (n=22). У всех обследованных лиц после двукратного промывания полости рта дистиллированной водой (без стимуляции) однократно получали образцы слюны (2-3 мл), из которых отбирали необходимый объем на кристаллоскопические исследования.

Изучение кристаллогенных и инициирующих свойств сыворотки крови и слюны производили по методике тезиокристаллоскопии (Мартусевич А.К., Гришина А.А., 2009). В качестве базисного вещества для тезиграфического теста применяли 0,9% раствор хлорида натрия. Описание результатов дегидрации осуществляли морфологически, а также путем визуаметрии с использованием собственной системы полуколичественных параметров (Мартусевич А.К., 2012).

Статистический, в том числе корреляционный, анализ проводили с применением лицензионной программы Statistica 6.1 for Windows.

Результаты. Установлено, что общей тенденцией, характеризующей возрастные изменения кристаллогенных свойств в обеих изучаемых биологических жидкостях, являлись умеренное повышение кристаллизуемости, снижение индекса структурности с уменьшением линейных размеров элементов, нарастание степени деструкции последних в сочетании с небольним сужением краевой зоны фации. Следует подчеркнуть, что выявлена сонаправленность этих сдвигов в слюне и сыворотке крови, подтвержденная результатами корреляционного анализа (достоверные корреляции высокой и средней силы по всем основным параметрам).

Вывод. В целом, выделены особенности трансформации характера дегидратационной структуризации слюны и сыворотки крови, причем эта динамика имеет единый вектор, что свидетельствует об универсальности указанных сдвигов.

ПОЛИМОРФИЗМ В СОКРИСТАЛЛАХ САЛИЦИЛАМИДА И ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Воронин А.П.
Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
apv@isc-ras.ru

За последние два десятилетия многокомпонентные кристаллы зарекомендовали себя как перспективные способы доставки лекарственных соединений. Причина такого интереса заключается в их способности

улучшать фармацевтически значимые свойства целевых молекул, такие, как химическая стабильность и растворимость в водных средах организма [1,2].
Одним из преимуществ многокомпонентных кристаллов является возможность получения множества сокристаллов одного целевого соединения, которые будут обладать различными свойствами. При этом свойства получаемого продукта зависят не только от природы компонентов, но и от особенностей упаковки молекул в кристалле. В этом контексте особенно интересны случаи полиморфизма в сокристаллах и солях, так как они позволяют пролить свет на взаимосвязи «структура-свойство» в кристаллической решётке [3].
Нами были получены две полиморфные модификации сокристалла нестероидного противовоспалительного соединения салициламида с щавелевой кислотой состава 2:1. Форма **I** кристаллизуется из ацетонитрила и имеет симметрию C2/c, в то время, как сокристалл, выращенный из этанола в присутствии сильного избытка щавелевой кислоты (форма **II**), имеет симметрию $P2_1/c$. В обеих формах сокристалла [салициламид + щавелевая кислота] (2:1) асимметрической единицей выступают молекула салициламида и половина молекулы щавелевой кислоты. Оба полиморфа имеют совершенно идентичный ленточный мотив упаковки молекул, образованный тримерами салициламид-щавелевая кислота-салициламид, соединёнными водородными связями. Ленточные структуры объединяются в бесконечные стопки за счёт π-стекинговых взаимодействий, формируя слоистую структуру кристаллов. В форме **II** все слои параллельны и ориентированы вдоль оси o*b*, тогда как в форме **I** происходит чередование слоёв различной ориентации, направленных под углом ~126° друг к другу.
Особенностью формы II является наличие короткой и очень сильной водородной связи O-H···O. Расстояние между атомами кислорода в ней составляет 2.49 Å.
Экспериментальный и расчётный ИК-спектры подтвердили аномальный сдвиг полосы поглощения, соответствующий образованию частично ковалентной водородной связи.
Бейдеровский анализ периодической функции электронной плотности показал, что различие в энергиях решётки компонентов составляет 12 кДж/моль.
Было установлено, что водородные связи вносят не менее 70% вклад в энергию решётки полиморфов.
Работа поддержана РФФИ (заявка № 14-03-01031)
ИК исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

1. A.V. Trask, W.D.S. Motherwell, W. Jones. *Int. J. Pharm*. 2006, **320**, 114-123.
2. N. Schultheiss, A. Newman. *Cryst Growth Des.*, 2009, **9(6)**, 2950-2967.
3. S. Aitipamula, P.S. Chow, R.B.H. Tan. *CrystEngComm.*, 2014, **17(16),** 3451-3465.

ВЛИЯНИЕ ВТОРОГО КОМПОНЕНТА НА СТАБИЛЬНОСТЬ И РАСТВОРИМОСТЬ СОКРИСТАЛЛОВ САЛИЦИЛАМИДА

Воронин А.П.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
apv@isc-ras.ru

Сокристаллы как способы создания лекарственных форм труднорастворимых лекарственных соединений с улучшенными характеристиками изучаются уже более двух десятилетий. Их особенностью является возможность «тонкой настройки» желаемых физико-химических свойств лекарственного соединения подбором второго компонента, или коформера. [2]. Однако подходы, позволяющие целенаправленно получать кристаллы с заданными свойствами, на настоящий момент разработаны только для рядов изоструктурных кристаллов с одним общим компонентом.
На основании пяти сокристаллов салициламида с различными карбоновыми кислотами продемонстрировано влияние природы и расположения сайтов водородного связывания на упаковку молекул в кристалле и связанные с ней свойства. Была обнаружена зависимость между температурами плавления коформера и образующегося сокристалла.
Оценка энтальпии образования сокристаллов $\Delta_f H$(CC) производилась с использованием трёх независимых термодинамических циклов: растворения, плавления и сублимации.
На основании полученных данных сокристаллы можно расположить в порядке увеличения стабильности следующим образом: [салициламид + салициловая кислота] (1:1) < [салициламид + 4-аминобензойная кислота] (1:1) < [салициламид + 4-ацетамидобензойная кислота] (1:1) < [салициламид + щавелевая кислота] (2:1) форма 1 ≈ [салициламид + щавелевая кислота] (2:1) форма 2. Полученные данные согласуются с относительным повышением температуры насыщения физической смеси, определённым в ходе скрининга.

Исходя из сопоставления энтальпии и энергии Гиббса сублимации, было установлено, что процесс сублимации сокристаллов салициламида является энтропийно определяемым. Для сокристаллов и их компонентов прослеживается линейная зависимость между энтальпией и энергией Гиббса сублимации. Анализ межмолекулярных взаимодействий в кристаллах расчётными методами показал наличие зависимости между энтальпией сублимации сокристалла и долей энергии водородных связей в энергии решётки.
Показано, что энергия Гиббса образования сокристалла отрицательно коррелирует с относительным повышением равновесной растворимости в фосфатном буфере с pH 7.4. Таким образом, возможно определить границы существования стабильных сокристаллов салициламида, обладающих при этом увеличенной растворимостью по сравнению с исходным соединением.
Работа поддержана грантом РНФ № 14-13-00640
ДСК эксперименты выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

1. A.V. Trask, W.D.S. Motherwell, W. Jones. *Int. J. Pharm*. 2006, **320**, 114-123.
2. N. Schultheiss, A. Newman. *Cryst Growth Des.*, 2009, **9(6)**, 2950-2967.
3. G.L. Perlovich. CrystEngComm, 2015, **17**, 7019-7028.

АБДУКЦИЯ СКРИНИНГОВОГО МЕТОДА САМООРГАНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ ПРИ ВОЗЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ БИОЛОГИЧЕСКУЮ СИСТЕМУ В ПЛОСКОМ КАПИЛЛЯРЕ

Зайцев В.В.[1],Ручьева О.А.[2]
[1]*Московский финансово-юридический университет*
[2]*Костромской сельскохозяйственный институт*
E-mail: mocconfere@rambler.ru

Характерной особенностью гипотетико-дедуктивной системы является её целостность. В ходе эмпирической проверки с опытом сравнивается вся система гипотез как единое целое, и это делает процесс перестройки гипотез весьма сложной процедурой. Специфика гипотетико-дедуктивного метода состоит в том, что каждая гипотеза играет роль определённого элемента в целостной системе гипотез и характер её опытной проверки обусловлен свойствами гипотетико-дедуктивной системы в целом. Абдукция скринингового метода позволяет получить определённый результат без предварительных систематических исследований. Дальнейшие многофакторные исследования уточняют предварительные умозаключение.
В исследованиях использованы установки и методы: фотометрии для регистрации продукта СПОЛ - малонового диальдегида; источник излучения цезий-137 с активностью до 0,014 Кюри и дозой облучения до 2 мГрей в день, установка Gammacell -220 (Англия) с кобальтом - 60 и мощностью дозы один Грей в минуту; оригинальная установка барботации газа с контролируемым и измеряемым ЭРОА радона и торона; а также спектральная, биофизическая аппаратура. Работа оригинальной экспериментальной установки позволяла регулировать и точно определять объём V проходящей радон содержащей смеси за время T , и изменяя T, m и V,регулировать вводимою дозу K в соответствии с математической моделью.
Согласно теории точечной теплоты, радиация вызывает нагревание отдельных точек до очень высокой температуры, что и ведет, в конечном счете, к биологическому поражению. Несмотря на то, что теория точечной теплоты была отвергнута, от нее остался «принцип попадания». В настоящих исследованиях изменение дозы альфа - излучения и экранирование гамма - излучения показало, что «принцип попадания», эффект мишенных эффектов развивается за 1-2 часа, а СПОЛ за 24-26 часов.

ГИПОТЕТИКО-ДЕДУКТИВНЫЙ МЕТОД В СКИНИНГОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ САМООРГАНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Зайцев В.В., Соломина Т.И.
Московский финансово юридический университет
E-mail: mocconfere@rambler.ru

В современных исследованиях создание гипотетико-дедуктивного метода (объяснительной индукции), представляющего объяснение в форме математической гипотезы, из которой могут быть дедуцированы

наблюдаемые факты. Метод построения такого знания состоит в том, что сначала создаётся гипотетическая конструкция, которая дедуктивно развёртывается, образуя некоторую систему гипотез, а затем эта система подвергается опытной проверке, в ходе которой она уточняется и конкретизируется.
Целью настоящих исследований являлось установление механизма воздействия ионизирующего излучения на молекулярную биологическую систему по механизму свободно радикального перекисного окисления липидов (FROL) с разработкой скринингового метода. Регистрация воздействия обусловлена эффектом самоорганизации биологической молекулярной системы в плоском капилляре.
В проведённых исследованиях установлены жидкокристаллические маркёры взаимодействия альфа и гамма излучений с модельными молекулярными биологическими системами. Показано, что большое сечение взаимодействия альфа частиц с молекулами лецитина снижает величину поровых значений радиации альфа излучения. Полученные результаты могут быть рекомендованы для опытно конструкторских работ по созданию интегрального радиометра радона.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛУЧАЕМЫХ ЧАСТИЦ

Воробей А.М.[1,2], Покровский О.И.[2], Паренаго О.О.[1,2], Лунин В.В.[1,2]
[1] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*
[2] *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
vorobei@supercritical.ru

Сверхкритическое антисольвентное осаждение (SAS – Supercritical AntiSolvent) представляет собой метод получения микронных и субмикронных частиц заданной морфологии с узким распределением по размеру. Суть процесса SAS состоит в том, что раствор вещества, нерастворимого в СК-CO_2, через узкое сопло распыляют в сосуд, через который одновременно пропускают СК-CO_2. Смешение раствора с сверхкритическим флюидом приводит к пересыщению раствора и выпадению в осадок микронизуемого вещества. Органический растворитель подбирается таким образом, чтобы он смешивался с потоком CO_2 и полностью выводился из камеры осаждения. Для получения частиц нужной морфологии методом SAS требуется оптимизация большого количества параметров, таких как температура, давление, скорости потока раствора и СК-CO_2 и других. Каждый из этих параметров существенно меняет морфологию и размер получаемых частиц.
Целью данной работы являлось исследование влияния параметров процесса сверхкритического антисольвентного осаждения на морфологию и размер получаемых частиц, причём особое внимание было уделено изучению влияния типа растворителя.
В качестве объектов исследования был выбран ряд лекарственных препаратов, таких как арбидол, левофлоксацин, моксифлоксацин, сальбутамол, а также биорезорбируемый полимер гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ).
Было установлено, что растворитель, из которого ведётся осаждение, оказывает существенное влияние на морфологию получаемых частиц. В случае левофлоксацина все используемые растворители можно было разделить на две группы. При использовании растворителей первой группы (ДМСО, ДМФА и др.) получаемые кристаллы имели форму параллелепипедов, сильно вытянутых в одном направлении. При использовании растворителей второй группы (хлороформ, дихлорметан и т.д.) морфология осаждаемых частиц была принципиально иной: они представляли собой ажурные пластинки.
Для арбидола и левофлоксацина показано, что зависимость среднего размера частиц от концентрации вещества в растворе может быть немонотонной (присутствует минимум). В случае микронизации арбидола из раствора в метаноле на данной зависимости существует три области, характерные для разных механизмов кристаллизации. Кроме того, установлено, что для полимеров влияние растворителя и концентрации вещества в растворе принципиально иное, чем для низкомолекулярных веществ. Частицы ГПМЦ, полученные методом SAS, имеют сферическую форму при осаждении из любых растворителей, однако растворитель сильно влияет на степень агрегации частиц.
На примере сальбутамола рассмотрено влияние давления на морфологию получаемых частиц. Показано, что существует два режима кристаллизации: в однофазной и двухфазной областях в системе CO_2 - раствор, что приводит к образованию частиц двух типов: игольчатых и сферических.
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 14-33-00017.

СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ АНТИСОЛЬВЕНТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ФТОРХИНОЛОНОВ: ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛУЧАЕМЫХ ЧАСТИЦ

Воробей А.М.[1,2], Покровский О.И.[2], Паренаго О.О.[1,2], Лунин В.В.[1,2]
[1] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*
[2] *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
vorobei@supercritical.ru

Сверхкритические флюидные подходы могут выступать в качестве альтернативных методов создания лекарственных форм контролируемого релиза. Благодаря ряду преимуществ, таких как высокая скорость перехода из жидкой фазы в твёрдую и невысокие рабочие температуры, они дают возможность избежать трудностей, характерных для традиционных методов. Большая часть фармацевтических субстанций нерастворимы в сверхкритическом CO_2 (СК-CO_2), поэтому особенно актуальным в данном случае является метод сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS - Supercritical AntiSolvent). Однако получение частиц заданного размера и морфологии требует оптимизации большого количества параметров процесса, таких как, температура, давление и др. В данной работе мы сконцентрировались на влиянии двух параметров SAS, а именно концентрации микронизуемого вещества в растворе и типе растворителя. В качестве объектов исследования были выбраны два противотуберкулёзных препарата фторхинолонового ряда: левофлоксацин и моксифлоксацин. Было установлено, что растворитель оказывает значительное влияние на морфологию получаемых частиц. В случае левофлоксацина используемые растворители можно было разделить на две основные группы. Использование растворителей первой группы, в которую входят ДМСО, ДМФА и метанол, приводило к осаждению левофлоксацина в виде параллелепипедов, сильно вытянутых в одном направлении.

При кристаллизации из растворителей второй группы, в которую входят хлороформ, дихлорметан и др., морфология кристаллов сильно отличалась: получаемые частицы представляли собой ажурные пластинки. Кроме того, при использовании некоторых растворителей (уксусная кислота, этилацетат и др.) наблюдалось образование кристаллов с морфологией, представляющей собой разнообразные промежуточные случаи между ажурными пластинками и параллелепипедами. В случае моксифлоксацина используемые растворители также можно было разделить на две группы в зависимости от морфологии получаемых частиц.

Обнаружены некоторые корреляции между физико-химическими свойствами растворителя и морфологией получаемых частиц. Например, существует связь между формой получаемых кристаллов и диэлектрической проницаемостью растворителя, из которого проводится осаждение. Для изучения влияния концентрации фторхинолона в растворе на средний размер частиц из каждой группы были выбраны несколько растворителей.

Показано, что зависимости среднего размера частиц от концентрации немонотонны. Концентрация, при которой наблюдается образование кристаллов наименьшего размера, индивидуальна для каждого растворителя. Рассмотрено влияние концентрации на морфологию получаемых частиц в широком диапазоне концентраций (1 – 50 г/л).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 15-13-00063

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ БЕЛОК-ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН

Алексеева О.М., Фаткуллина Л.Д.
Институт биохимической физики РАН им. Н.М. Эмануэля, Москва, Россия
olgavek@yandex.ru

Изучалась структурирующая роль биологически активных веществ (БАВ) –мелафена, фенозана К и ИХФАН-10, в первых мишенях для экзогенных БАВ – биомембранах. В качестве белок-липидных моделей для воздействия БАВ были получены препараты мембран теней эритроцитов. Тестировали воздействие на мембраны теней эритроцитов, целых эритроцитов и клеток АКЭ. В зависимости от концентрации БАВ меняется механизм и направленность его эффектов. Поэтому исследовали действие водных растворов или эмульсий, содержащих мелафен, фенозан К или ИХФАН-10 в широком диапазоне разведений от 10^{-17} М до 10^{-3} М. Методом ДСК в тенях эритроцитов тестировали действие фенозана К и ИХФАН-10 на микродоменную организацию белков цитоскелета. Фенозан К повышает термоустойчивость белков цитоскелета: спектрина, актина, анкирина и демантина. ИХФАН-10 в

концентрации 10^{-6} М стабилизирует цитоскелет, встраиваясь алкильным остатком в бислой, а четвертичным азотом в область фосфолипидных головок.ИХФАН -10 (10^{-5} М) значительно снижает термоустойчивость теней, изменяет структуру и ионных каналов и цитоскелета. Мелафен (10^{-5} М) и более не влияет на белоковые микродомены теней эритроцитов.
Исследование липид-липидных и липид-белковых взаимодействий проводили методом ЭПР-спектроскопии со спин-меченными зондами на целых клетках - изолированных эритроцитах и клетках АКЭ. Дозовая зависимость микровязкости мембран от ИХФАН-10 в области прибелковых липидов бислоя на глубине 4-8 Å и в поверхностной липидной области на глубине 2-4 Å имеет сложный нелинейный характер. Проявляются экстремумы. Зависимость коррелирует с влиянием ИХФАН-10 на проводимость Ca^{2+}-зависимых K^{+}-каналов и гемолиз эритроцитов, и на метаботропные Ca^{2+}-каналы, K^{+}-каналы и Cl-каналы в клетках АКЭ. Воздействие фенокзана К на каналы АКЭ бимодальное - с максимумами проявления при концентрациях 10^{-6} и 10^{-17} М.
Эритроциты были выбраны как модель для оценки целостности мембраны. Спектральным методом регистрировали высвобождение гемоглобина. Гемолиз эритроцитов показал, что устойчивость белок-липидных взаимодействий мембран в присутствии БАВ изменяется. Гемолитические поры образуются при снижении и повышении ионной силы в окружающей среде, при перекисном окислении липидов (ПОЛ). ИХФАН-10 10^{-5} М снижает степень спонтанного и ПОЛ-зависимого гемолиза. Исследовали также действие регулятора роста растений мелафена – производного меламина и бисфосфиновой кислоты, на структуру мембраны эритроцитов. Тестировали сочетанное влияние мелафена и хлористого натрия в широком диапазоне разведений. Увеличение степени гемолиза эритроцитов значительно варьирует при применении мелафена в широком диапазоне разведений (от 10^{-9} до 10^{-3} М). Уровень гемолиза находится в дозовой зависимости от концентрации (степени разведения) хлористого натрия от 0мМ до 4мМ в среде регистрации.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН

Алексеева О.М., Кривандин А.В.
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия
olgavek@yandex.ru

Основной целью работы явилось исследование влияния биологически активных веществ (БАВ): мелафена и производных фенозана, на липидную компоненту биомембран. В качестве экспериментального объекта были выбраны модельные фосфолипидные мембраны. При гидратировании тонких фосфолипидных пленок в фосфатном буфере выше температуры фазового перехода формировали мультиламмелярные липосомы, состоящие из множества бислойных липосом, вложенных друг в друга. Использовали, как индивидуальный синтетический фосфолипид – димиристоилфосфатидилхолин (ДМФХ), так и смесь фосфолипидов яичного лецитина. При плавлении ДМФХ-липосом на термограммах ДСК проявляются два фазовых перехода: из гель-фазы в риппл-фазу и далее в фазу жидкого кристалла. Переходы при нагревании ДМФХ фиксировали при нескольких скоростях нагревания образцов при постоянном давлении. Многократное повторение плавления и охлаждения (Reheating) проводили для последующих исследований воздействия БАВ на перестройки в мембране, зависимых от изменений температуры. Модель больших мультиламмелярных липосом, сформированных из ДМФХ или яичного фосфатидилхолина, отражает строение многослойных мембран в клетке. Добавление БАВ изменяет относительную теплоемкость, кооперативность и температуру пика основного фазового перехода фосфолипида из риппл-фазы в фазу жидкого кристалла. В мембранах, находящихся в состоянии гель-фазы все процессы активностей встроенных и ассоциированных белков затормаживаются. Поэтому тестирование влияние БАВ на параметры переходов является необходимым. В состоянии риппл-фазы в мембранах возникают коротко живущие нанопоры, позволяющие гидрофильному БАВ проникнуть ко всем бислоям в мультислойной липосоме. При поверхностном воздействии гидрофильный мелафен меняет параметры фазового перехода. Феноксан меняет структуру липосомальных мембран – микродоменную организацию бислоя ДМФХ полностью деструктурирует ее при больших концентрациях (10^{-4} М). ИХФАНы в зависимости от длины алкильного остатка при разных концентрациях разрушают микродомены или стабилизируют, или образуют собственную более стабильную фазу. Жидко-кристаллическое состояние фосфолипидов обеспечивает нормальную активность всех белков, связанных с мембраной. Исследования влияния БАВ на параметры фазовых переходов важны для понимания влияния БАВ на температурозависимые процессы в организме животных. В организме температура меняется с разной скоростью, что было имитировано с помощью

ДСК плавления с разной скоростью прогревания экспериментальных ячеек. Происходят и повторяющиеся многократно процессы повышения и понижения температуры как целого организма, так и мембран. С помощью «рехитинга» имитировали эти события. Было выявлено влияние антиоксиданта фенозана на параметры основного фазового перехода.
Влияние БАВ на упаковку и толщины бислоев клеточных органелл моделировали на мультислойных липосомах, сформированных из яичного лецитина. Методом малоугловой рентгеновской дифракции показано, что на параметры упорядоченности бислоев лецитина мелафен (в широком диапазоне концентраций) не влияет. Период укладки мембран, ~ 6,9 нм. Толщина бислоя мембраны липосомы из яичного фосфатидилхолина ~ 4 нм, что соответствует размерам природных бислоев.

НАНОТЕКСТУРИРОВАННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НОСИТЕЛЬ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ α-ЭММИТЕРОВ (НА ПРИМЕРЕ ^{223}Ra)

Северин А.В.[1], Васильев А.Н.[1,2,3], Остапенко В.С.[1,2,3], Лапшина Е.В.[2], Черных Е.В.[1], Калмыков С.Н.[1,3]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, severin@radio.chem.msu.ru*
[2]*Институт ядерных исследований РАН, г. Троицк*
[3]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва*

Разработка современных радиофармпрепаратов (РФП), используемых ядерной медициной в целях диагностики и терапии, является актуальной задачей. ^{223}Ra - перспективный α-эммитер, обладающий рядом преимуществ, уже применяется в медицинской практике в виде препарата Xofigo® ($^{223}RaCl_2$), разработанный компанией Algeta (Норвегия) (сейчас фирма Bayer) для лечения ряда онкологических заболеваний костей и костных метастаз. Одной из проблем использования радионуклидов для терапии является их доставка и удержание в месте функционирования. В данной работе в качестве носителя предложен гидроксиапатит (ГАП) – один из наиболее биосовместимых материалов (неорганический матрикс костной ткани). Особенностью ГАП является возможность создания материалов с разнообразной текстурой, свойства которых будут гибко реагировать на требования к удержанию и выделению целевого радионуклида в месте поражения (в том числе для брахиотерапии).
Цель данной работы - определение кинетических характеристик, механизма и оптимальных условий проведения сорбции радионуклида на различных текстурных формах ГАП (варьировали размер частиц, их удельную поверхность и порозность), а также обратимость данного процесса в физиологической среде (0,9% раствор NaCl). В качестве сорбента выступали сферические гранулы ГАП ($ГАП_{сф}$), в том числе подвергнутые высокотемпературной обработке ($ГАП_{Т}$), и суспензия нанокристаллов ГАП. Кроме того, ^{223}Ra вводился непосредственно в среду синтеза самого фосфата кальцию. Кроме того, с использованием другого радионуклида – ^{226}Ra была исследована изотерма адсорбции в данных системах.
В условиях эксперимента максимальное извлечение радионуклида достигается при значении pH 5-7 и соотношении твердой/жидкой фаз > 10 мг/мл. В более щелочных средах возможно образование собственной нерастворимой фазы гидроксила радия, а в более кислых наблюдается постепенной растворение сорбента. $ГАП_{Т}$ практически не извлекал ^{223}Ra из водных растворов, в то время как $ГАП_{сф}$ за 2 ч сорбирует более 80% введенного радионуклида. Десорбция в физиологическом растворе составила 50±5%. Динамику проникновения радия вглубь пористых гранул сорбента удалось визуализировать и оценить с помощью метода авторадиографии. Нанокристаллы ГАП извлекают почти 98% радионуклида уже в первые 10 мин, при этом степень десорбции падает до 8±5%. Введение ^{223}Ra в щелочную среду в процессе синтеза ГАП (pH~12) закономерно приводит почти к 100% извлечению его из раствора. Однако степень десорбции в этом случае оказалась выше (15±5 %), что возможно связано с образованием собственной фазы гидроксида радия и его последующим переходом в раствор. Во всех случаях степень десорбции можно понизить температурной обработкой (800-900^{0}C) сорбента с радионуклидом. В процессе синтеза наблюдали изменение морфологии формирующихся нанокристаллов ГАП, которое, как оказалось, было связано с наличием солевого фона в системе. Анализ кинетики и изотерм сорбции-десорбции позволил сделать предположение о том, что данный процесс имеет смешанный механизм – происходит прочная ассоциация между ионами радия и ГАП (скорее всего за счет водородных связей через –OH группы ГАП), а кроме того возможен ионный обмен между радием и поверхностными ионами кальция. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

СОРБЦИЯ ЭРИТРОМИЦИНА ГИДРОФИЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ

Гаркушина И.С.[1], Лещинская А.П.[1], Ежова Н.М.[1], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, кафедра медицинской физики, Санкт-Петербург, Россия*
e-mail: chrom79@yandex.ru

Антибиотик эритромицин обладает широким спектром антибактериального действия в сочетании с низкой токсичностью и является исходным сырьем для получения новых антибиотиков, иммуносупрессоров и противоопухолевых соединений. Существующая на настоящее время экстракционная схема получения антибиотика из культуральной жидкости предполагает использование значительных количеств органических растворителей (хлористого метилена) и не позволяет получить антибиотик с достаточным выходом. В связи с этим, актуальным является изучение физико-химических и сорбционных свойств сорбентов, селективных по отношению к эритромицину.

Методом радикальной сополимеризации синтезированы молекулярно импринтированные сорбенты (МИС) на основе метакриловой кислоты (МАК) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) с введением в полимеризационную смесь 5, 10 и 20 мол. % предварительно полученного комплекса МАК и эритромицина (метакрилата эритромицина, МЭ). Также на основе тех же мономеров был синтезирован контрольный сорбент (КС). Удаление МЭ из МИСов проводили десятикратным избытком 1н HCl в течении 12 часов. При этих условиях МЭ разрушался с выделением хлорида эритромицина в раствор.

Изучение физико-химических свойств синтезированных сорбентов показало, что молекулярное импринтирование приводило к снижению величин полной обменной емкости по иону Na, вероятно, вследствие различной реакционной способности МЭ и МК. При увеличении количества МЭ в полимеризационной смеси наблюдалось усиление кооперативности процесса ионизации карбоксильных групп, что свидетельствовало об увеличении неравномерности распределения ионогенных групп МАК вматрицах МИСов. При введении 5 и 10 мол. % МЭ образовывались гранульные сорбенты, однако, за счет стерических затруднений и неполного использования двойных связей кросс-агента при введении уже 20 мол. % МЭ сетчатый полимер обладал слабосшитой гелевой структурой.

Исследование равновесия и кинетики сорбции эритромицина на МИСах (в сравнении с КС) показало увеличение величин равновесных емкостей сорбции на МИСах,. При увеличении количества вводимого МЭ при синтезе наблюдалось увеличение эффективного коэффициента диффузии и снижение среднего времени сорбции эритромицина. Кроме того, в отличие от неимпринтированных сорбентов МИС позволяли добиться полной обратимой десорбции антибиотика.

Таким образом показано, что МИСы обладают улучшенными равновесными и кинетическими характеристиками сорбции эритромицина из модельных и нативных растворов и полностью десорбируют антибиотик с сохранением структуры молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-03-00862.

СИНТЕЗ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ ДАУНОМИЦИН-ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН-НАНОЧАСТИЦЫ СЕЛЕНА

Боровикова Л.Н.[1], Соломин И.В.[2], Титова А.В.[1,2], Киппер А.И.[1], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, Россия,*
[2]*Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого, г. Санкт-Петербург* Россия,
diadora3@mail.ru

Целью настоящей работы является получение и исследование методом светорассеяния комплексов противоопухолевого антибиотика дауномицина (ДМ; ММ 564) с биологически активным полимером – поливинилпирролидоном (ПВП; ММ 55000) и наночастицами селена (Se). Были исследованы два возможных способа проведения синтеза наночастиц Se согласно реакции (1) в присутствии ДМ и ПВП.

$$H_2SeO_3 + 2C_6H_8O_6 \rightarrow Se + 3H_2O + 2C_6H_6O_6 \quad (1)$$

Способ I заключался в предварительной стабилизации наночастиц селена ПВП по реакции (1) и последующим введении ДМ. Способ II реализовывался путем образования предварительного комплекса между ДМ и ПВП с последующим проведением реакции (1) получения стабилизированных наночастиц.

Методами статического и динамического светорассеяния были изучены среднеквадратичные радиусы инерции (R_g) и гидродинамические радиусы (R_h) синтезированных нанокомпозитов.

На рис. 1 и 2 в сравнении с двойной системой ПВП+Se представлены зависимости R_g и R_h от концентрации наночастиц Se в нанокомпозитах при различных способах синтеза ($C_{ДМ}$=0,005мг/мл,C_{Se}=0,001-0,0075мг/мл, $C_{ПВП}$=1мг/мл).

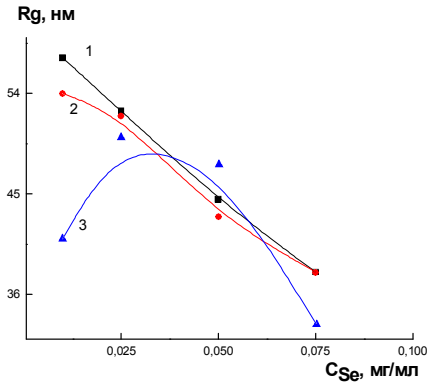


Рис. 1. Зависимость R_g от концентрации наночастиц Se в нанокомпозите при различных способах синтеза:1 - ПВП+Se; 2- способ 1; 3 – способ II.

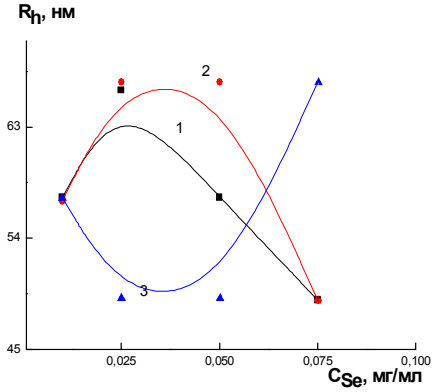


Рис.2. Зависимость R_h от концентрации наночастиц Se в нанокомпозите при различных способах синтеза:1 - ПВП+Se; 2- способ I; 3 - способ II.

При первом способе синтеза «встраивающаяся» молекула ДМ мала по сравнению с ПВП и ее вклад не приводит к сильному изменению размеров образующегося тройного нанокомпозита. При втором способе синтеза образуется комплекс ПВП+ДМ, а затем этот комплекс стабилизирует наночастицы Se-формируются нанокомпозиты с уплотненным ядром и рыхлой оболочкой. Возможность изменения структурной организации нанокомпозитов на основе антрациклиновых антибиотиков позволит в дальнейшем блокировать функциональные группы дауномицина, которые обуславливают его кардиотоксичность при клиническом применении.

ПРИМЕНЕНИЕ 3,7,13,17-ТЕТРАМЕТИЛ-2,8,12,18-ТЕТРАЭТИЛ-5,15-БИС(4'-НИТРОФЕНИЛ)ПОРФИРИНАТА МЕДИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

[1]Вершинина И.А., [2]Горнухина О.В.,[2] Голубчиков О.А.
[1]Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
[2] Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
e-mail: gornoukhina@isuct.ru

Металлокомплексы порфиринов являются перспективными объектами для создания комплексных материалов на основе полимеров, применение которых связано с жизнедеятельностью человека – медицина, биотехнология, микробиология, косметология, различные отрасли сельского хозяйства и т. д.
Цель работы заключалась в исследовании процесса иммобилизации 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)порфирината меди **(CuP)** на поверхность химически активированных полипропиленовых (ПП) и полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) материалов и получении комплексных материалов медицинского назначения на их основе.
Химическая активация поверхности полимеров проводилась различными методами: бромирования (методика **1**) и бромирования с последующим щелочным травлением (методика **2**) – для ПП, щелочного гидролиза (методика **3**) – для ПЭТФ.
Состав и структуру (топографию) поверхностного слоя материалов исследовали методами ИК МНПВО, АСМ (в полуконтактном режиме). ИК спектры показали, что такая активация приводит к появлению на модифицируемой поверхности активных кислородсодержащих функциональных групп различного состава (-OH, -COH, -COOH), которые можно использовать для иммобилизации макроциклических молекул. Методом АСМ показано, что неактивированные полипропиленовые пленки характеризуются наличием крупных пиков и впадин высота отдельных агрегатов достигает 10 – 45 мкм при диаметре 0,8 – 2,0 мкм. В результате химической активации полимера, происходит сглаживание рельефа поверхности и высота отдельных агрегатов достигает 1,0 – 2,5 мкм при диаметре 0.5–1.0 мкм. Для ПЭТФ материалов наблюдается аналогичный эффект. Химически активированные образцы обладают более ровной структурой поверхности.

На химически активированную поверхность полимерных материалов иммобилизован **CuP** из его раствора в хлороформе. По данным полученным из ЭСП было рассчитано количество иммобилизованных частиц **CuP** на поверхности полимерной матрицы.
Установлено, что условия предварительной активации полимерных матриц, и условия иммобилизации сильно сказываются на эффективности связывания **CuP** с их поверхностью.
Модифицированные материалы были протестированы на бактериостойкость в отношении следующих культур: *Staph. aureus*; *Esch. coli*; *Bacil. subtilis*; *Ps. aeruginosa* при микробной нагрузке 10^6 кл/мл. Образцы выдерживали в условиях, оптимальных для роста и развития бактериальных культур, учет результатов проводили через 24 часа.
Исследования показали, что полученные материалы обладают бактерицидными свойствами по отношению ко всем видам используемых патогенных микроорганизмов.
Работа выполнена в рамках государственного задания министерства образования и науки РФ.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОРАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ СОЛЬВАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАРАБЕНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Гурина Д.Л., Петренко В.Е., Антипова М.Л.
Институт химии растворов Российской академии наук им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия
gdl@isc-ras.ru

Парабены представляют собой сложные эфиры п-гидроксибензойной кислоты. Обладая противомикробными и фунгицидными свойствами, они находят широкое применение в качестве консервантов в косметической, пищевой и фармацевтической промышленности. В частности, метилпарабен применяется в более чем 16000 наименований различной продукции. В пищевой промышленности метилпарабен и пропилпарабен зашифрованы в кодах пищевых добавок Е218 и Е216, соответственно, и могут быть обнаружены в таких продуктах как хлеб, масло, кондитерские изделия. В фармацевтической промышленности метилпарабен скрывается за названием нипагин, а пропилпарабен – нипазол. Для косметических и лекарственных препаратов максимальная дозировка одного парабена не должна превышать 0,4 %, а смеси парабенов в одном продукте – 0,8 %.
В последнее десятилетие начался интенсивный процесс изучения влияния парабенов на здоровье людей, в частности, поиск связи между потреблением консервантов и возникновением раковых опухолей. И хотя представители косметической и фармацевтической индустрии и Европейский комитет по защите потребителей полагают, что метилпарабен и большинство других вспомогательных ингредиентов, абсолютно безопасны даже при длительном использовании, исследования влияния парабенов на организм человека до сих пор продолжаются. В связи с этим возникает необходимость усовершенствования и развития методов разделения и количественного определения содержания парабенов в косметических и лекарственных препаратах. Авторы [1] предложили использовать для этой цели сочетание методов сверхкритической флюидной экстракции, жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. В качестве растворителя в СКФЭ используют нетоксичный и безопасный диоксид углерода. Для увеличения растворимости соединений CO_2 модифицируют добавками небольших количеств полярных сорастворителей. Увеличение концентрации сорастворителя способствует значительному росту растворимости [2], поэтому вопрос о влиянии количества добавки на структуру образуемых сольватных комплексов растворенного вещества должен быть рассмотрен на молекулярном уровне.
В работе проведено классическое молекулярно-динамическое моделирование растворов метил- и пропилпарабена в сверхкритическом диоксиде углерода, модифицированном 3 и 6% сорастворителя. Моделирование проводили в программном пакете Gromacs-5.0.7 с использованием силового поля OPLSAA. Системы содержащие от 1 до 10 молекул растворенного вещества, 10600 молекул растворителя уравновешивали в NVT-ансамбле в течение 0,5 нс при T=318-348 К и давлении 30 МПа. Далее сбор данных осуществляли в течение 2 нс с шагом 0,1 пс.
Были рассчитаны средние числа водородной связи, локальные мольные доли сорастворителя вокруг растворенного вещества, состав сольватных оболочек, проведен анализ полученных результатов.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №16-33-60060 мол_а_дк.

1. M. R. Lee et al. Journal of Chromatography A, 2006, **1120(1)**, 244-251.
2. J. Jin et al. Journal of Chemical & Engineering Data. 2005, **50(3)**, 801-803.

МОДИФИКАЦИИ МЕТОДА МЕДЛЕННОГО ИСПАРЕНИЯ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Архипов С.Г.[1,2], Болдырева Е.В.[1]
[1]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
arksergey@gmail.com

Для многих методов исследования необходимо наличие образца в виде монокристаллов. Одним из самых простых и широко используемых методов для выращивания монокристаллов является метод медленного испарения растворителя. При получении монокристаллов этим методом чаще всего исследователи сталкиваются со следующими проблемами:
-прилипание образца к кристаллизатору,
-образование поликристаллов,
-плохая огранка кристаллов,
-сложность контроля размера получаемых кристаллов,
-для «комфортной» работы необходимо сравнительно большое количество реактивов,
-длительное проведение эксперимента.
В настоящей работе предложен ряд простых модификаций стандартного метода медленного испарения растворителя. Данные модификации позволяют в какой-то мере решить все перечисленные проблемы, не требуют специального оборудования, что позволяет использовать их практически в любой лаборатории. Изначально мы использовали описанные приемы для получения смешанных кристаллов аминокислот и некоторых других низкомолекулярных органических соединений [1-4], однако описанные приемы также подходят и для получения монокристаллов индивидуальных соединений (L-аскорбиновой кислоты, ромбической полиморфной модификации р-ацетотолуидина, моноклинной модификации парацетамола [5], малеиновой кислоты, L-валина, двух полиморфных модификаций толазамида [6] и т. д.).
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 1828).

1. S.G. Arkhipov, B.A. Zakharov, E.V. Boldyreva. *Acta Cryst. Sec.C.,* 2013, **69**, o517-o521.
2. С.Г. Архипов, Е.В. Болдырева. *Журн. структур. химии.*, 2014, 55, 778-784.
3. S.G. Arkhipov, D.A. Rychkov, A.M. Pugachev, E.V. Boldyreva. *Acta Cryst. Sec.C.,* 2015, **71**, 584-592.
4. S.G. Arkhipov, D.A. Rychkov, E.V. Boldyreva. *Acta Cryst. Sec.B.,* 2016, **72**, 160-163.
5. S.G. Arkhipov, D.A. Rychkov, E.V. Boldyreva. *J. Appl. Crystallogr.,* 2014, **47**, 1-8.
6. E.V. Boldyreva, S.G. Arkhipov, T.N. Drebushchak, V.A. Drebushchak, E.A. Losev, A.A. Matvienko, A.A. Minkov, V.S. Minkov, D.A. Rychkov, Y.V. Seryotkin, J. Stare, B.A. Zakharov. *Chem. - A Eur. J.* 2015, **21**, 15395–15404.

АМФИФИЛЬНЫЕ ГРАНУЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ СО СПЕЦИФИЧНЫМ СРОДСТВОМ К ЦЕЛЕВЫМ МЕТАБОЛИТАМ

Полякова И.В.[1], Боровикова Л.Н.[1], Лещинская А.П.[1], Ежова Н.М.[1], Осипенко А.А.[2], Гоглева О.А.[2], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, кафедра медицинской физики, Санкт-Петербург, Россия*
e-mail: pol_irina_val@list.ru

Синтез полимеров, импринтированных молекулами целевых метаболитов, является актуальной задачей в области разработки новых высокоселективных гемосорбентов для лечения заболеваний, обусловленных метаболическим синдромом, таких как холестеринемия, сахарный диабет и гиперурикемия. Молекулярное узнавание в молекулярно импринтированных полимерах (МИПах) обеспечивается комплементарной формой и размерами сорбционных сайтов, формирующихся при введении шаблонных молекул целевого вещества в полимеризационную массу.
Одним из подходов к созданию селективных гемосорбентов является импринтинг в поверхностном слое гранульных МИПов, на которых равновесно-кинетические характеристики могут значительно улучшаться за счет узкого распределения и доступности импринт-сайтов в поверхностном сорбирующем

слое. В ходе гранульной микроэмульсионной сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) на поверхности наночастиц красного аморфного Se, стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП), при введении в полимеризационную массу различных концентраций темплатных целевых молекул (холестерин, глюкоза) синтезированы гибридные органо-неорганические МИПы. Синтез протекал в сложной эмульсии Пикеринга «масло/вода/масло», в которой инициация золь-гель перехода с формированием гранул ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП осуществлялась в масляной фазе сомономеров, распределенной в водной среде, а размер гранул сорбента определялся размером водных капель, распределенных в масляной среде бутанола. Стабилизация фаз осуществлялась избытком наночастиц Se/ПВП. Такой подход позволил синтезировать амфифильные гранулы с узким распределением частиц по размерам, отвечающим требованиям к препаративным гемосорбционным процессам. Также исследованы способы дополнительной модификации импринт-сайтов специфичным лигандом к целевому темплату (глюкозе). С этой целью были разработаны физико-химические условия введения в гибридную матрицу ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП групп борной кислоты, формирующей с цис-1,2 или цис-1,3 диолами обратимые ковалентные связи.

При введении молекул мочевой кислоты в сополимер ГЭМА-ДМЭГ в ходе суспензионной сополимеризации и при варьировании концентрации темплатов с природой и количеством порогена синтезированы гранульные МИПы с высокими специфичными емкостями к мочевой кислоте.

Изучение изотерм и термодинамических функций сорбции целевых метаболитов синтезированными гранульными МИПами показало, что вклад специфичного молекулярного узнавания увеличивался в условиях сорбции, близких к физиологическим.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-03-07968

НОВЫЕ БИЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1,3-СЕЛЕНАЗИНА И 1,3-ТИАЗИНА С НЕЙРОПРОТЕКТОРНЫМИ И АНТИОКСИДАНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ: ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ

Волкова Т.В., Шарапова А.В., Ольхович М.В., Блохина С.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
153045 Иваново, Россия, ул. Академическая, 1,
e-mail: vtv@isc-ras.ru

Болезнь Альцгеймера является общей формой деменционного расстройства, которая характеризуется прогрессирующим нарушением памяти и высших мозговых функций, что, в конечном итоге, приводит к полной деградации интеллектуальной и познавательной деятельности. По социальной значимости она занимает третье место после раковых и сердечно-сосудистых заболеваний. В связи с этим, направленный поиск веществ, подавляющих нейродегенерацию, является актуальной задачей медицинской химии. Биологическая активность бициклических неароматических соединений раскрывает широкие возможности их применения в качестве перспективных кандидатов в лекарственные препараты. Показано, что эти соединения проявляют антибиотическое, антимикробное, антибактериальное, цитотоксическое действие, а также обладают нейропротекторными свойствами и влияют на блокирующую активность мембран центральных и периферических моноаминных нейронов. Преимуществом указанной группы препаратов является возможность модификации их структуры с целью придания им многоцелевых функций. В частности, введение атомов селена в структуру циклического фрагмента не ухудшает их нейропротекторных характеристик и приводит к существенному улучшению антиоксидантных свойств путем блокирования окислительного стресса в нейронах и перекисного окисления липидов.

В настоящей работе синтезированы новые бициклические неароматические производные N-замещенного 1-селен-3-азаспиро[5.5]ундец-2-ен-2-иламина и его серосодержащие структурные аналоги. Методом переноса инертным газом-носителем для них получены температурные зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны термодинамические функции процессов сублимации. С использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии изучены процессы плавления веществ. Исследовано влияние структуры заместителя и наличия атомов селена и серы в бициклическом фрагменте на сублимационные свойства. Установлены корреляции термодинамических параметров процессов сублимации с термофизическими свойствами веществ.

На основе анализа термодинамических параметров сублимации показано, что значения энтальпии и энтропии сублимации для селенсодержащих соединений ниже соответствующих величин для серосодержащих аналогов. При этом для исследуемых соединений наблюдается компенсационный эффект с преобладанием энтропийного вклада в энергию Гиббса сублимации. Для замещенных селен- и

серопроизводных рассчитаны физикохимические дескрипторы $\Sigma E_{ad}/\alpha$ - отношение суммы энтальпий донорных и акцепторных факторов к поляризуемости молекулы. Выявлена корреляция данного дескриптора с величиной энергии Гиббса сублимации.

SOLUTION THERMODYNAMICS OF PYRAZINAMIDE, ISONIAZID AND *p*-AMINOBENZOIC ACID IN BUFFERS AND OCTANOL

Volkova T.V., Blokhina S.V., Sharapova A.V., Ol'khovich M.V.
Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences,
1 Akademicheskaya Street, 153045, Ivanovo, Russia
e-mail: vtv@isc-ras.ru

The objects of the present study were isoniazid, pyrazinamide and p-aminobenzoic acid. Isoniazid and pyrazinamide are among the main antituberculosis drugs. As the vitamin B_{10}, p-aminobenzoic acid participates in many metabolic processes. Besides, it has antiviral, anesthetic and antioxidant properties. Since *p*- aminobenzoic acid contains functional groups typical of the drug molecules in its structure, it can be considered a model compound. The investigated biologically active compounds belong to the group of synthetic drug substances, and it is quite natural that scientists are actively trying to synthesize and investigate their derivatives as well as apply them clinically. However, despite their wide use in medicine, the data on solubility of isoniazid, pyrazinamide and *p*-aminobenzoic acid in pharmaceutically relevant media are rather limited.
Solubility of drug substances is a key parameter when it concerns formulation development in the pharmaceutical industry. Even at the early stages of drug-candidate screening, the knowledge of their physicochemical properties, namely the solubility in solvents modeling biological media, is of great importance. The above-mentioned features are of great importance as they can change the ADME (absorption, distribution, metabolism, extraction) behavior.
The aim of the present study is to determine the solubility temperature dependences of isoniazid, pyrazinamide and *p*-aminobenzoic acid in pharmaceutically relevant media and to calculate the solution and solvation thermodynamic parameters of the investigated drugs.
The solubility of pyrazinamide, isoniazid, and *p*-aminobenzoic acid in buffers (pH 2.0 and 7.4) and octanol were measured in the temperature range of 293.15 − 313.15 K by the isothermal saturation technique. It has been determined that the change of the buffer solution acidity does not influence the solubility of pyrazinamide and isoniazid. The *p*-aminobenzoic acid solubility in pH 7.4 buffer solution is higher almost by an order of magnitude than that in pH 2.0 one due to the change of the molecules acid-base state. The following tendency of the solubility decrease in octanol has been revealed: *p*-aminobenzoic acid > isoniazid > pyrazinamide. The analysis of the calculated thermodynamic solubility functions has shown that for all the studied compounds solubility processes in buffer solutions and octanol are unspontaneous and endothermic. The activity coefficients of the compounds at infinite dilution were derived from the experimental data on solubility and thermophysical parameters. A conclusion has been made that there is a positive deviation from the ideality in all the investigated solute-solvent systems. A common tendency of the solubility increase with the activity coefficient decrease has been found at 298.15 K for all the studied solutions. The excess thermodynamic functions were calculated from the temperature dependences of the drug activity coefficients. The enthalpy term was shown to be the main contribution to Gibbs energy for the solubility process of the compounds. The solvation enthalpies were calculated from the partial molar solution enthalpies and sublimation enthalpies obtained previously.
This work was supported by the grant of Russian Science Foundation No. 14-13-00640.

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ЧЕТЫРЕХ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫХ ФЛОКСАЦИНОВ

Блохина С.В., Ольхович М.В., Шарапова А.В., Волкова Т.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
svb@isc-ras.ru

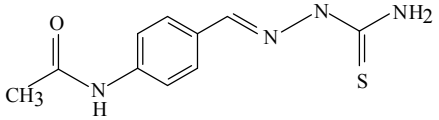
Производные фторхинолонов широко используются в медицине, поскольку обладают бактерицидным эффектом в отношении *Mycobacterium tuberculosis*. К наиболее важным общим фрагментам структуры лекарственных соединений этого ряда относится атом фтора и пиперазиновое кольцо в положении 6 и 7 хинолон-3-карбоновой кислоты, что значительно расширяет спектр их биологического действия и улучшает фармакокинетический профиль.

Цель настоящей работы заключалась в измерении давления насыщенного пара соединений данного класса и установлении взаимосвязи молекулярной структуры веществ с величинами энергии кристаллической решетки. В качестве объектов исследования были использованы лекарственные соединения: ципрофлоксацин (I), энрофлоксацин (II), норфлоксацин (III) и левофлоксацин (IV).
Благодаря наличию донорных и акцепторных групп молекулы фторхинолонов в твердом состоянии образуют разветвленные сетки водородных связей и могут формировать различные полиморфные модификации. На основе анализа полиморфных превращений норфлоксацина сделано заключение о его существовании в форме B. Выполненные исследования показали, что термограмма левофлоксацина соответствует плавлению α-формы этого соединения.
Давление насыщенного пара фторхинолонов было измерено методом переноса вещества инертным газом-носителем. Установлено, что величины давления насыщенного пара веществ возрастают в ряду соединений I< II < III < IV и не превышают 0.04 Па. Термодинамические параметры сублимации фторхинолонов были рассчитаны из температурных зависимостей давления насыщенного пара. Анализ полученных данных показал, что все исследованные соединения имеют достаточно высокую энергию кристаллической решетки (132.6 - 159.9 кДж/моль) по сравнению с большинством органических веществ (ΔH_{sub} < 100 кДж/моль).
Полученные результаты согласуются с рентгеноструктурными исследованиями кристаллических фаз фторхинолонов, особенностью которых является образование водородных связей. Кроме того, ароматические кольца исследуемых веществ ассоциированы посредством π-π взаимодействий и образуют димеры. Наиболее высокую энергию кристаллической решетки 159.9 кДж/моль имеет ципрофлоксацин, в котором карбоксильная группа ионизирована и молекулы существуют в цвиттерионной форме. Кристаллическая структура ангидрата ципрофлоксацина состоит из центросимметричных димеров, образованных взаимодействием между NH-группой пиперазинового фрагмента и атомом кислорода карбоксильной группы соседней молекулы. В отличие от этого, карбоксильная группа соединений II-III с более низкими энергиями кристаллических решеток 132.6 - 138.9 кДж/моль не депротонирована и образует внутримолекулярную водородную связь с соседним атомом кислорода. Согласно литературным данным, внутримолекулярная O-H…O препятствует формированию в твердой фазе супрамолекулярных ансамблей, что понижает энергию кристаллической решетки этих соединений.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-00640).

INVESTIGATION MELTING AND SUBLIMATION PROCESSES ANTITUBERCULOSIS DRUG THIOACETAZONE

Sharapova A.V., Ol'khovich M.V., Blokhina S.V.
Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science, Ivanovo, Russia
avs@isc-ras.ru

Thiacetazone (TAZ), one of the oldest known antibacterial agent having a pronounced activity against *Mycobacterium tuberculosis* and leprosy pathogen. This drug is effective at the stability of pathogenic bacteria to the main antituberculosis agents and is widely used in developing countries because of its low cost and accessibility, especially in combination with other drugs. Despite the fact that the TAZ used in medicine since the middle of the last century, the data on its physicochemical properties are practically absent in the literature and in databases.



Molecular structure of thioacetazone

The drug delivery properties are mainly determined by physicochemical characteristics of drug compounds and this moment should be taken into account at the drug design step. Solubility of drugs depends on two factors: thermodynamic aspects of molecular interaction both in the crystal lattice (sublimation) and in the solvent (solvation). The values of thermodynamic functions of sublimation are not only of theoretical interest in order to study different types of intermolecular interactions, but may also serve as the basis for development of predictive models to calculate physico-chemical properties, or design of separation and synthetic processes. The goal of our research is to obtain present more complete and systematic information about the fusion and sublimation processes of TAZ, characterizing the crystal structure of the drug.

The fusion parameters were obtained by differential scanning calorimetry. Compound studied exhibited one endothermic peak of melting TAZ at 230.69 ^{o}C. The value enthalpy of fusion was determined according to the baseline course and equal 63.5 kJ/mol.
The vapor pressure of the drug was measured over the temperature 404 to 429 K using the transpiration method by means of an inert gas carrier. The results were used to determine the standard molar enthalpies, entropies and Gibbs energies of sublimation at T = 298.15 K. It was found that the enthalpy of sublimation thioacetazone has a high value equal to 164.1 kJ/mol due to the presence of intra and intermolecular hydrogen bonds in the crystal structure of compound. The comparision enthalpic and entropic terms in Gibbs energy of sublimation indicated that this process for TAZ is enthalpically determined.
The value of the sublimation enthalpy of TAZ was compared with the published data for compounds of similar chemical nature, namely, acetanilide, and thiosemicarbazide. Growth of the number and size of the substituents (or van der Waals surface of molecules) lead to increasing of crystal lattice energy , and the compound studied with most branched structure has the highest value of sublimation enthalpy. The linear correlation between the enthalpy of sublimation and melting temperatures of selected compounds was found: ΔH^{298}_{sub} = 37.98 – 0.52T_m (R = 0.9744).
This work was supported by the grant of Russian Science Foundation No. 14-13-00640.

РАСТВОРИМОСТЬ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ СЕЛЕНО- И СЕРОПРОИЗВОДНЫХ В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Блохина С.В., Ольхович М.В., Шарапова А.В., Волкова Т.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
svb@isc-ras.ru

Разработана методика синтеза и синтезированы новые бициклические неароматические производные 2-амино-1,3-селеназинового темплата и их модельные серосодержащие аналоги; выполнены исследования по подтверждению структуры и чистоты синтезированных соединений методами ПМР и элементного анализа. С использованием ДСК определены температуры плавления веществ. Различная химическая природа использованных заместителей и введение атомов селена или серы в гетероцикл направлены на улучшение фармацевтически значимых физикохимических свойств соединений и повышение биодоступности.
Методом изотермического насыщения получены температурные зависимости растворимости новых селено- и серопроизводных соединений в растворителях, моделирующих фармацевтически значимые среды: буферах (pH 2.0 и pH 7.4), н-гексане и 1-октаноле в области температур 293.15 – 313.15 К. При этом буфер pH 2.0 моделирует среду кровеносной системы, а буфер pH7.4-среду желудочного сока. Октанол своей амфифильностью имитирует особенности фосфолипидов биологических мембран; гексан моделирует среду гематоэнцефалического барьера.
Показано, что все соединения имеют низкую растворимость в буферном растворе pH 7.4 (< 10^{-6} мольных долей) и гексане (< 10^{-5} мольных долей). В соответствии с понижением растворимости исследуемых веществ растворители располагаются в следующий ряд: октанол > буфер pH 2.0 > гексан > буфер pH 7.4.
Показано, что растворимость в буфере pH 2.0 значительно выше, чем в буфере pH 7.4, что связано с протонированием соединений в области высокой кислотности.
Установлено, что исследуемые селеназины относятся к веществам, основные свойства которых обусловлены способностью атома азота гетероцикла присоединять протон. Сделан расчет содержания молекулярных форм исследуемых веществ с различной степенью протонирования во всей области pH растворов, который позволяет прогнозировать растворимость соединений данного класса в различных средах организма человека.
Согласно полученным данным все изученные соединения при физиологическом значении pH 2.0 находятся в ионизированной форме. При повышении pH среды до величины 7.4 содержание протонированных форм для селеназинов понижается.
Изучено влияние удлинения и разветвления алкильной цепи терминального заместителя, а также введения атомов кислорода, хлора, брома и фтора на растворимость. Выявлены корреляции растворимости с молекулярными дескрипторами веществ: молекулярной массой и поляризуемостью.
Установлено влияние замены гетероатома в бициклическом фрагменте молекулы на растворимость соединений в гексане: растворимость селенопроизводных в гексане в целом ниже, чем серопроизводных приблизительно на 2 порядка.
На основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции процесса растворения. Анализ термодинамических функций растворения соединений в буфере pH 2.0, буфере pH 7.4, октаноле и гексане показал, что энергии Гиббса во всех изученных системах имеют положительные

значения. Это указывает на то, что процесс растворения термодинамически затруднен. Выявлены корреляции между энтальпийной и энтропийной составляющими энергии Гиббса.

РАСТВОРИМОСТЬ И ЛИПОФИЛЬНОСТЬ САЛИНАЗИДА И ВАНИЛИН ИЗОНИАЗИДА

Ольхович М.В., Блохина С.В., Шарапова А.В., Волкова А.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
omv@isc-ras.ru

Растворимость органических соединений представляет интерес не только для академической науки, но также является ключевым параметром при использовании лекарственных веществ в фармацевтике. Растворимость обуславливает абсорбцию, распределение, метаболизм и экстракцию вещества в организме, а также во многом определяет его биологическую активность. Наряду с растворимостью особое значение для фармацевтики представляет логарифм коэффициента распределения вещества в системе октанол/вода, который служит основной характеристикой липофильности молекул и влияет на фармакокинетику лекарственных средств. Данная работа посвящена изучению влияния химической природы и структуры заместителей биологически активных гидразидов изоникотиновой кислоты (салиназида и ванилин изониазида) на их растворимость и липофильность.
Методом изотермического насыщения получены температурные зависимости растворимости исследованных соединений в буферных растворах (pH 2,0 и 7,4) и октаноле. Из диаграмм кислотно-щелочного равновесия установлено, что в буферном растворе pH 7.4 соединения существуют, главным образом, в молекулярной форме, в то время как в кислой среде pH 2,0 все молекулы протонированы. Изученные соединения в водных и спиртовых растворах обладают ограниченной растворимостью, которая не превышает 10^{-3} мольных долей. Растворимость гидразидов в используемых растворителях возрастает в следующем порядке: буфер с pH 7,4 <буфер pH 2,0 <октанол. Введение метокси группы в бензольное кольцо салиназида понижает растворимость нейтральных молекулярных форм соединений при pH 7.4 и повышает растворимость ионизированных форм при pH 2.0. Из температурных зависимостей растворимости были рассчитаны термодинамические функции растворения исследуемых соединений. Установлено, что процессы растворения исследуемых веществ несамопроизвольны и энтальпийно определяемы.
Для оценки липофильности веществ были получены температурные зависимости коэффициентов распределения в системе несмешивающихся растворителей буфер pH7.4/октанол и рассчитаны термодинамические функции переноса. Введение метокси-группы в структуру салиназида и переход к структуре ванилин изониазида приводит к тому, что коэффициент распределения последнего уменьшается почти в два раза. Снижение липофильности ванилин изониазида по сравнению с салиназидом является результатом более сильного уменьшения растворимости в октаноле, чем в буфере. Установлено, что процесс переноса молекул из водного раствора в органический растворитель экзотермичен и термодинамически благоприятен.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00640)

РАЗРАБОТКА СИНТЕЗА НАНОПОРОШКА НИКЕЛЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Левшанов А.А., Гришина Е.П., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
ava@isc-ras.ru

Наноразмерные порошки металлов представляют собой основу для создания перспективных электродных материалов для электрохимических накопителей и преобразователей электрической энергии. В свете этой проблемы исследователи особое внимание уделяют получению порошкообразного никеля с высокой удельной поверхностью и изучению его электрохимического поведения в растворах электролитов. Известно, что данные свойства сильно зависят от морфологии и кристаллической структуры наночастиц. В настоящее время для получения наночастиц никеля используют различные физические и химические методы синтеза, однако существенным недостатком большинства методов является их энергоемкость и трудоемкость, а получаемые наночастицы не обладают однородной морфологией.
В данной работе нами разработан новый низкотемпературный метод получения наноразмерных частиц Ni в водном растворе, основанный на восстановлении комплексных соединений никеля в щелочной

среде гидразином. Полученные нанопорошок был проанализирован с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-дессорбции азота, а также дск-анализа. Установлено, что поверхность наночастиц покрыта аморфизированной гидроксидной пленкой. Из полученного нанопорошка был сформирован объемно-пористый электрод и методом циклической вольтамперометрии изучено его электрохимическое поведение в 1М NaOH. В диапозоне потенциалов от 0,1 до 0,9 В была отмечена пара электрохимических окислительно-восстановительных пиков. Они обусловлены быстрыми квазиобратимыми **red-ox** процессами (1, 2):

$NiO + OH^- \leftrightarrow NiOOH + \bar{e}$ (1)

$Ni(OH)2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H2O + \bar{e}$ (2)

Используя вольт-амперные кривые, была расчитана удельная емкость нанопорошка никеля при различных скоростях развертки потенциала. Показано, что в указанном диапазоне потенциала электрод из полученного нанопорошка никеля сохраняет параметры вольтамперной характеристики при последовательном наложении более чем 5000 заряд-разрядных циклов.

РАСТВОРНЫЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА СПЛАВА NICU РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Левшанов А.А., Баранников В.П., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
ava@isc-ras.ru

Применение наносплавов никель-медь представляет особый интерес во многих отраслях науки и техники, т.к он проявляет свойства отдельных компонентов такие как магнитные, каталитические свойства, высокая электропроводимость, коррозионная устойчивость к агрессивным средам, плазмонный эффект. Однако свойства наносплавов сильно зависят от стехиометрического состава и распределения компонентов в объеме частицы. В настоящее время существует множество методов формирования наносплавов такие как: механическое измельчение, пиролиз, вакуумное напыление, импульсное лазерное распыление, электролиз, полиольный синтез, микроэмульсионный метод, гидротермальный синтез, золь-гель синтез, и тд. Однако существенным недостатком представленных методов является их энергоемкость и трудоемкость процесса. Кроме того, в ходе синтеза образуются твердые растворы отдельных фаз.

В данной работе нами разработан новый низкотемпературный метод получения наносплава NiCu в водном растворе, основанный на восстановлении полиядерных комплексных соединений никеля и меди в щелочной среде гидразином. Изменяя стехиометрическое соотношение исходных компонентов, были получены нанопорошки с разным процентным составом никеля и меди. Полученные нанопорошки были проанализированы с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-дессорбции азота, а также дск-анализа. С помощью дск-анализа было установлено, что в ходе синтеза, формируемые фазы никеля и меди образуют твердый раствор и имеют общий пик плавления, меняющийся от состава нанопорошка. Из диаграммы состояния никель-медь установлено, что стехиометрическое соотношение компонентов соответствует значениям начальных концентраций исходных реагентов. Также было установлено наличие гидроксидных фаз меди и никеля на поверхности наночастиц.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ СУЛЬФАСАЛАЗИНА С ГИДРОКСИПРОПИЛИРОВАННЫМ *β*-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ: ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Абросимова А.А.[1,2], Куранов Д.Ю.[1,3], Волкова Т.В.[1], Рыбкин В.В.[1], Терехова И.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[3]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
ivt@isc-ras.ru

Сульфасалазин, широко использующийся в базисной терапии ревматоидного артрита, очень плохо растворим в верхнем отделе желудочно-кишечного тракта. Растворимость этого лекарственного вещества значительно выше в кишечнике, однако в этом отделе ЖКТ он быстро разлагается под воздействием микрофлоры на сульфапиридин и 5-аминосалициловую кислоту. В связи с этим, повышение растворимости и стабильности сульфасалазина является актуальной задачей фармацевтической химии.

Циклодекстрины, представляющие собой циклические олигосахариды природного происхождения, широко используются в фармацевтике для улучшения биофармацевтических показателей лекарств. В частности, присутствие циклодекстринов в лекарственных композициях может привести к заметному возрастанию растворимости, скорости растворения, мембранной проницаемости, устойчивости фармакологически активного компонента. В связи с этим, цель данной работы состояла в получении комплексов сульфасалазина с гидроксипропил-β-циклодекстрином и исследовании их биофармацевтических свойств.

Комплексы сульфасалазина с гидроксипропилированным β-циклодекстрином были получены в твердом состоянии методами механоактивации, лиофилизации, кристаллизации из пастообразного состояния и раствора. Полученные образцы были охарактеризованы с привлечением дифференциальной сканирующей калориметрии, рантгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Таблетированные лекарственные формы, приготовленные из комплексов сульфасалазина с гидроксипропил-β-циклодекстрином, были испытаны на тестере растворения. Процесс растворения осуществлялся в солянокислом буфере (pH=1.2), имитирующем внутреннюю среду желудка, при температуре 37 ^{0}C. Обнаружено, что присутствие циклодекстрина приводит к значительному повышению скорости растворения сульфасалазина. Проанализировано влияние способа получения комплексов на их физико-химические и биофармацевтические характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№15-43-03017-р-центр-а).

ВЛИЯНИЕ АМИНОКИСЛОТЫ ГЛИЦИНА НА МЕЗОМОРФИЗМ СИСТЕМЫ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ – ГЛИЦИН – ВОДА

Усольцева Н.В. [1], Смирнова А.И.[1], Жарникова Н.В.[1], Гиричева Н.И.[1], Баделин В.Г.[2]
[1]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

В последние годы большое внимание исследователей привлекают антимикробные пептиды [1]. В отличие от антимикробных пептидов, выделенных из биологических материалов и обладающих рядом существенных недостатков (дороговизна, непредсказуемая токсичность и пр.) применение синтетических пептидных антибиотиков может способствовать их устранению. Ключевыми моментами действия аминокислот/пептидов на липополисахариды мембран является связывание заряженных цвиттер-ионных групп с поверхностью внешней стороны мембраны бактериальной клетки и внедрение гидрофобных фрагментов аминокислот/пептидов в липидную часть мембраны. Для направленного синтеза эффективных антимикробных пептидов необходимо исследование механизма их взаимодействия с соединениями, моделирующими биологические мембраны.

Алкилсульфаты натрия в водных системах формируют лиотропные мезофазы, являющиеся моделями биологических мембран. Аминокислоты в растворах существуют в виде цвиттер-ионов. Особенности строения аминокислот влияют на их взаимодействие с ионными сурфактантами, в частности оказывают влияние на критическую концентрацию мицеллообразования, а, следовательно, могут влиять и на мезоморфное поведение подобных систем. Имеющиеся в литературе данные по влиянию различных аминокислот на фазовую диаграмму системы додецилсульфат натрия – вода касаются лишь предмицеллярных и мицеллярных областей. Исследований в более концентрированных системах, где формируются жидкокристаллические лиотропные мезофазы, нами не найдено.

В представленной работе исследовано влияние глицина на мезоморфные свойства системы додецилсульфат натрия – глицин – вода. Установлен сдвиг в область более низких концентраций додецилсульфата натрия формирования гексагональной фазы в системе с насыщенным водным раствором глицина по сравнению с бинарной системой додецилсульфат натрия – вода.

Для интерпретации полученных данных произведены квантово-химические расчеты по определению строения и энергии взаимодействия додецилсульфата натрия с водой и глицином. На основании этих расчетов полагаем, что введение глицина приводит к преимущественному взаимодействию полярных групп алкилсульфата с этой аминокислотой, увеличивая объем полярной части молекулы, за счет чего изменяется радиус кривизны поверхности мицеллы и снижается как критическая концентрация мицеллообразования, так и концентрация образования гексагональной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 15-43-03003 р_центр_а) и частично в рамках выполнения госзадания Минобрнауки РФ (НИР № 4.106.2014 К).

1. A. Giuliani, A.C. Rinaldi. *Antimicrobial Peptides: Methods and Protocols*, 2010, 424 p., Humana Press, New York: USA.

ФЕРМЕНТАТИВНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗОЙ

Гопин А.В., Николаев А.Л.
Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия gopin@radio.chem.msu.ru

В настоящее время различные полимерные гидрогели (класс высокогидратированных полимеров) активно исследуются с целью потенциального использования в тканевой инженерии. К преимуществам гидрогелей относятся возможность простого введения их в дефектную область, а также легкость включения в гидрогели клеток и биологически активных веществ, таких, как факторы роста или ферменты. Однако способность гидрогелей к минерализации фосфатами кальция и образованию сильных взаимодействий с твердыми тканями, такими как кости, обычно достаточно мала. Наиболее распространенным путем минерализации обычно является введение неорганической фазы, например керамики фосфатов кальция, в матрицу гидрогеля. Эти неорганические частицы служат центрами нуклеации, от которых проходит дальнейшая минерализация гидрогеля. Создание гидрогелей способных к минерализации важно для создания хороших заместителей костной ткани. Так, присутствие минерала может повысить биологическую эффективность заместителей кости за счет образования химических связей с окружающей костной тканью. Кроме того армирование неорганической фазой может помочь преодолеть один из главных недостатков гидрогелевых материалов – плохие механические свойства.
Щелочная фосфатаза – фермент, участвующий в минерализации костной ткани за счет отщепления фосфатной группы от органического фосфата. Использование щелочной фосфатазы для однородной минерализации гидрогелей может служить альтернативой включению готовых частиц фосфата кальция.
В настоящей работе была изучена возможность создания композитов на основе гидрогелей и фосфатов кальция с использованием ферментативной минерализации. Для этого сначала был проведен ряд предварительных синтезов фосфатов кальция при гидролизе глицерофосфата кальция щелочной фосфатазой в водных растворах. В результате такого гидролиза формировались сферические частицы различных фосфатов кальция со сложной текстурой, причем размер и фазовый состав этих частиц зависит от состава раствора и концентрации фосфатазы.
В дальнейшем были синтезированы композиты на основе модельных гидрогелей (полиакриламид, агароза, желатина, альгинат кальция) и фосфатов кальция. Минерализация осуществлялась за счет гидролиза глицерофосфата кальция, поступающего внутрь гидрогеля за счет диффузии, иммобилизованной щелочной фосфатазой. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии было подтверждено образование таких композитов.
Полученные результаты свидетельствуют о возможности синтеза различных гидрогелевых систем минерализованных фосфатами кальция.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ *β*- И ГИДРОКСИПРОПИЛ-*β*-ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С НОВЫМИ СИНТЕЗИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА

Силюков О.И.[1], Числов М.В.[1], Прошин А.Н.[2], Терехова И.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*

Циклодекстрины представляют собой группу циклических олигосахаридов, в составе которых остатки D-(+)-глюкопиранозы объединены в макроциклы посредством α(1→4)-гликозидных связей. Глюкопиранза принимает конформацию кресла, в результате этого молекулы циклодекстринов имеют форму усеченного полого конуса. Внутренняя полость циклодекстрина формируется в основном глюкопиранозными циклами, которые включают в себя связи С–Н, С–С и С–О, и, поэтому, имеет относительно гидрофобный характер. Гидроксильные группы глюкопиранозных фрагментов располагаются вне полости, что обеспечивает гидрофильность внешней поверхности молекул циклодекстринов.
Циклодекстрины широко используются в качестве "молекулярных контейнеров" благодаря их способности удерживать в полости гидрофобные молекулы гостя подходящего размера, что приводит к образованию комплексов включения [1]. Комплексообразование с циклодекстринами в основном используется в фармацевтической области в целях повышения растворимости и скорости растворения плохо растворимых лекарственных средств, а также для улучшения их стабильности и биологической доступности [2].

В данном докладе представлены результаты исследования возможности получения комплексов β-циклодекстрина и гидроксипропил-β-циклодекстрина с новыми синтезированными производными 1,2,4-тиадиазола, которые, согласно результатам предварительно проведенных биологических тестов, проявляют активность в лечении болезни Альцгеймера.
Получение твердых комплексов циклодекстринов с активными веществами проводилось с использованием различных методик: перетирание с использованием планетарно-шаровой мельницы, лиофильная сушка, кристаллизация из расплава и осаждение из раствора. Полученные образцы были охарактеризованы с использованием методов порошковой рентгеновской дифракции, ИК-Фурье спектроскопии, синхронного термического анализа и термогравиметрии, а также оптической термомикроскопии. На основе сравнительного анализа полученных результатов делается вывод о наиболее оптимальном способе получения комплексов циклодекстринов с рассматриваемыми тиадиазолами.
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №15-13-10017)

1. Szejtli, J. *Chem. Rev.* 1998, **98,** 1743–1753.
2. Loftsson, T. & Duchêne, D. *Int. J. Pharm.* 2007, **329,** 1–11.

ВЛИЯНИЕ pH НА АГРЕГАТИВНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА С ХИМОТРИПСИНОМ

Титова А.В.[1,2], Боровикова Л.Н.[1], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
anutta999@mail.ru

Одной из актуальных проблем современной биотехнологии является создание новых комплексных лекарственных форм, включающих модифицированные компоненты, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с нативными предшественниками.
Цель настоящей работы – исследование агрегативной стабильности нанокомпозитов гидролитического фермента химотрипсина (ХТ) с наночастицами серебра (Ag) в широком диапазоне pH.
Синтез нанокомпозитов Ag-ХТ осуществлялся в ходе реакции восстановления нитрата серебра ($AgNO_3$) боргидридом натрия ($NaBH_4$) в водной среде в присутствии ХТ при атмосферном давлении и температуре 4^0C:

$$AgNO_3 + NaBH_4 + H_2O \rightarrow Ag + NaNO_3 + B(OH)_3 + H_2$$

Агрегативную стабильность нанокомпозитов Ag-ХТ изучали при pH в интервале от 3 до 12 в универсальном буферном растворе - $УБ_3$ (ГОСТ 20264.2-88). Растворы выдерживались несколько суток. Экспериментально наблюдались три случая, которые отражены в таблице 1: состояние нанокомпозита оставалось неизменным (молекулярный раствор), наблюдалось частичное разделение фаз (раствор над осадком окрашен) и полное разделение фаз (раствор над осадком бесцветный). Концентрация ХТ во всех пробах поддерживалась постоянной (C_{XT}=0.1 масс.%), C_{Ag} менялась от 10^{-3} до $5*10^{-2}$ масс.%.

Таблица 1. Состояние нанокомпозитов Ag-ХТ в зависимости от pH среды и концентрации серебра («-» – молекулярный раствор, «+/-» – частичное разделение фаз, «+» – полное разделение фаз).

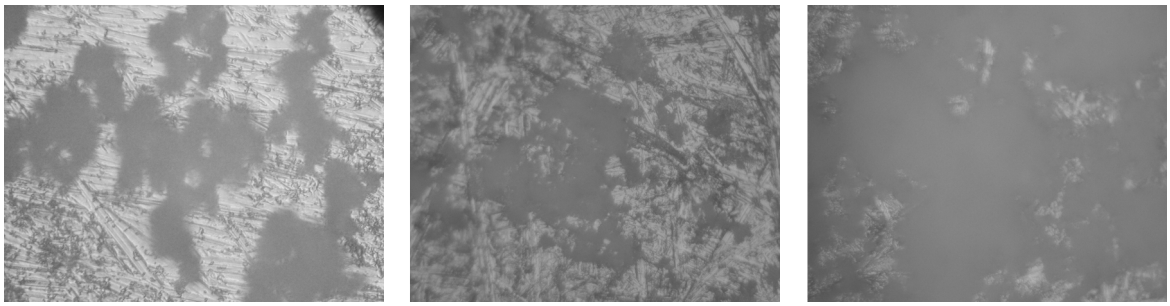
	pH									
C_{Ag}, масс.%	3	C_{Ag}, масс.%	3	C_{Ag}, масс.%	3	C_{Ag}, масс.%	3	C_{Ag}, масс.%	3	C_{Ag}, масс.%
10^{-3}	+/-	10^{-3}	+/-	10^{-3}	+/-	10^{-3}	+/-	10^{-3}	+/-	10^{-3}
5×10^{-3}	+/-	5×10^{-3}	+/-	5×10^{-3}	+/-	5×10^{-3}	+/-	5×10^{-3}	+/-	5×10^{-3}
10^{-2}	+/-	10^{-2}	+/-	10^{-2}	+/-	10^{-2}	+/-	10^{-2}	+/-	10^{-2}
$5*10^{-2}$	+/-	$5*10^{-2}$	+/-	$5*10^{-2}$	+/-	$5*10^{-2}$	+/-	$5*10^{-2}$	+/-	$5*10^{-2}$

Таким образом, проведенное исследование показало, что полное разделение фаз наблюдалось только для растворов с концентрацией серебра $C_{Ag}=5*10^{-2}$ масс.% при pH = 4. В диапазоне pH от 7 до 11 все исследованные системы сохраняли стабильность. Нанокомпозит с наименьшей из выбранных концентраций Ag ($C_{Ag}=10^{-3}$ масс. %) сохранял агрегативную стабильность в наибольшем диапазоне pH (от 5 до 12), что свидетельствовало о повышении стабильности нанокомпозита с понижением концентрации Ag. Это обстоятельство позволит в дальнейшем определить благоприятные для практики интервалы pH использования нанокомпозита.
Работа поддержана грантом российского фонда фундаментальных исследований мол_а №16-33-00891.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ ТИТАНА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА СИНОВИАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ ЧЕЛОВЕКА

Измайлов Р.Р., Голованова О.А.
ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, просп. Мира, 55-а, Омск, 644077
r.r.izmailov@gmail.com

В настоящее время важной и актуальной проблемой является изучение структуры и морфологии поверхности медицинских металлических имплантатов. Роль микрорельефа поверхности в проявлении материалами имплантатов биоактивных свойств подтверждается многочисленными экспериментальными данными. По мнению некоторых авторов, большой биосовместимостью обладают имлантаты, с выраженной гетерогенной структурой, наличием большого количества открытых пор, соизмеримых с размерами костных клеток. Также для улучшения остеокондуктивных свойств возможна модификация металлического имплантата путем получения на его поверхности биоактивного, биорезорбируемого слоя фосфата кальция. В настоящей работе рассмотрено влияние обработки поверхности сплавов титана на кристаллизацию фосфатов кальция из модельного раствора синовиальной жидкости человека. Для этого поверхность сплавов титана марки ВТ-1 и ВТ-6 была предварительно обработана (отполирована, протравлена, отшлифована и часть образцов была подвергнута токарной обработки, с целью получения точёной поверхности). Для предотвращения гидрофобности поверхности образцы были обработаны в этиловом спирте. Каждый из образцов помещали в модельный раствор синовиальной жидкости человека на 1, 2, 3 недели. По истечению указанного времени образцы вынимали из модельного раствора, сушили и анализировали с помощью оптической микроскопии.
По данным оптической микроскопии на 1-ой и 2-ой недели большая степень покрытия наблюдается у полированных и шлифованных образцов, на 3-ей у точёных. При увеличении времени нахождения образцов в модельном растворе растёт число зародышей на поверхности сплава, а уже имеющиеся центры кристаллизации растут по одному из направлений (**рис.1**).



А Б В

Рис.1 Оптические фотографии сплава ВТ-1 после нахождения в модельном растворе
А- 1 неделя, Б - 2 недели, В - 3 недели

Таким образом, увеличение со временем степени покрытия образцов, подвергнутых токарной обработки возможно связано с тем, что они характеризуются большой неоднородностью, наличием глубоких царапин, сколов. При этом на поверхности полированных и шлифованных образцов происходит однонаправленный рост кристаллов фосфатов кальция, что приводит к уменьшению адгезионных свойств и разрушению покрытия.

ТЕРМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО КАРБОНАТГИДРОКСИЛАПАТИТА В БЕЛКОВОЙ МАТРИЦЕ ЖЕЛАТИНА

Измайлов Р.Р., Голованова О.А.
ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, просп. Мира, 55-а, Омск, 644077
r.r.izmailov@gmail.com

В настоящее время значительный интерес представляют биокомпозты на основе фосфатов кальция (ФК) в сочетании с различными полимерными связующими (желатин, альбумин, хитозан, и др.), упрочняющими добавками, лекарственными средствами**.** Именно такие материалы в большей степени приближаются по своим свойствам к характеристикам костной ткани человека.

Наиболее удобной формой использования биоматериалов являются гранулы. Гранулирование применяется с целью улучшения технологических свойств порошка (предотвращения слипания, расслаивания формованных изделий и т.д.).
Цель данной работы - синтез гранулированного композита на основе карбонатгидроксилапатит (КГА) и желатина и его термическое преобразование.
Используя температурное воздействие на гранулы, можно изменять их исходный размер, состав неорганических агрегатов, входящих в гранулы и, следовательно, удельную площадь поверхности биоматериалов. Такие превращения представляют особенный интерес при модификации композитов, в состав которых входят термически нестабильные компоненты, способные выгорать в окислительных средах. Деструкцию гранул при высоких температурах можно использовать для изменения внутренней и внешней морфологии поверхности биоматериалов.
Нами установлено, что что при температуре T = 400 ºC во всем диапазоне варьирования концентрации желатина в составе гранул, происходит карбонизация белковой компоненты, на что указывает почернение исходного материала, сферическая форма сохраняется полностью для фракции 1 мм и уменьшается порядка на 25% для фракции 2 мм при $\omega_{желатина}$= 15 мас. %.Термообработка композита при T = 600 °C, 800 °C приводит к частичному и полному выгоранию желатина, на что указывает серый и белый цвет материала соответственно. Отмечено формированием большего количество макропор, следствием этого является увеличение процента потери гранулами исходной формы при концентрации желатина более 5 мас. % и T = 600 °C.
После прокаливания во всех образцах присутствует фаза витлокита, и «пики фазы гидроксилапатита с гексагональной решеткой, но с увеличенными параметрами *a* и *c*. Близкие к рассчитанным значениям параметров решетки имеет хлор - содержащий гидроксилапатит $Ca_{9.54}P_{5.98}O_{23.58}Cl_{1.60}(OH)_{2.74}$.Образованием смесей гидроксилапатита и витлокита в гранулах, после термического воздействия, можно рассматривать как модификацию исходных гранул. Известно, что смеси гидроксилапатита и витлокита менее растворимых с более растворимыми, являются более биологически активны. Например, магний – содержащий витлокит, является фазой-предшественником апатита костной ткани человека. Кристаллографические параметры витлокита при увеличении концентрации желатина в исходном гранулированном КГА претерпевают изменения параметров *a* уменьшается, а *c* напротив растет, размер кристаллитов после отжига имеет достаточно большие значения и сохраняет свой размер во всем диапазоне варьирования концентрации желатина.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ

Лясникова А.В., Лясников В.Н., Маркелова О.А., Дударева О.А., Гришина И.П.
Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

Одним из способов улучшение функциональных характеристик медицинских имплантатов является нанесение на их поверхность плазмонапыленных покрытий на основе гидроксиапатита. Для расширения области применяя имплантатов и снижения количества осложнений предлагается наносить на их поверхности модифицированные гидроксиапатиты (ГА), в частности замещенные различными металлами (медь, магний, серебро, цинк).
Технология синтеза порошков замещенных гидроксиапатитов заключается в осаждении из водных растворов нитрата кальция и нитратов соответствующих замещаемых металлов. Полученный в результате синтеза осадок оставляли на созревание в химическом стакане, фильтровали, сушили и прокаливали при температуре 600 ºC для придания ему кристалличной структуры. Полученный порошок размалывали в керамической ступе нажатием пестика и выполняли фракционирование с применением сит.
Плазменное покрытие формировалось на полуавтоматической установке УПН-28 на пластинах из титана (очищенных в УЗ-ванне с определенным микрорельефом, полученным с помощью пескоструйной обработки) путем последовательного нанесения порошков титана и замещенных ГА.
СЭМ-микроскопия полученных покрытий показала наличие наночастиц порошков замещенных ГА размером 100-250 нм на всех типах покрытий. В Mg-ГА покрытиях преобладают малопроплавленные частицы округлой формы размером 10-25 мкм, частицы покрытия на основе Zn-ГА имеют сферическую форму с развитой поверхностью и размерами порядка 40-60 мкм, Ag-ГА покрытия представлены плотноупакованными проплавленными частицами в виде брызг размером 25-40 мкм, покрытие Cu-ГА сформировано из наслоения расплющенных частиц, размерами 20-100 мкм с присутствием округлых образований размерами 2-5 мкм. Анализ химического состава покрытий показал наличие соответствующих металлов во всех типах покрытий со степенью замещения до 30%.

Замещение металлами значительно влияет на адгезионные характеристики покрытия. Так, адгезия Mg-ГА и Cu-ГА покрытий составила 14,9 МПа и 14,6 МПа соответственно, адгезионные показатели для Ag-ГА не превышают 8 МПа, для Zn-ГА покрытий остаются на уровне 11 МПа, что идентично адгезионной прочности немодифицированного ГА.

Проведенные исследования показывают перспективность применения покрытий на основе замещенных ГА в качестве покрытий медицинских имплантатов, в том числе высоконагруженных (эндопротезов крупных суставов) благодаря высокой адгезии и антимикробной активности [1-5].

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ в рамках научных проектов № 15-03-02767 а, № 16-08-01250 а, № 16-33-60154 мол_а_дк и стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-289.2015.4.

1. Properties of magnesium-substituted hydroxyapatite and the plasma coatings based on it / A.V. Lyasnikova, S.Y. Pichhidze, O.A. Dudareva, O.A. Markelova // Technical Physics, 2015, Vol. 60, № 11, pp. 1725–1728.
2. Biocomposite Plasma-Sprayed Coatings Based on Zinc-Substituted Hydroxyapatite: Structure, Properties, and Prospects of Application / Lyasnikova A.V., Markelova O.A., Lyasnikov V.N., Dudareva O.A. // Mechanics of Composite Materials, 2016, Volume 51, № 6, pp 801-804.
3. Study of Properties of Silver-Substituted Hydroxyapatite and Biocomposite Nanostructured Coatings Based on It / A.V. Lyasnikova, V.N. Lyasnikov, O.A. Markelova, O.A. Dudareva, S.J. Pichhidze, I.P. Grishina // Biomedical Engineering. - 2016, Vol. 49, № 5, pp 304-307.
4. Лясников В.Н. Биосовместимые материалы и покрытия медицинского назначения : учеб. пособие / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова, Г.П. Фетисов. – Москва: Спецкнига, 2015. – 519 с.
5. Шпиняк С.П., Барабаш А.П., Лясникова А.В. Применение спейсеров в лечении инфекционных осложнений тотального эндопротезирования коленного сустава // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 5

ПОЛУЧЕНИЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СОКРИСТАЛЛОВ С 4-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

Манин А.Н., Дрозд К.В., Перлович Г.Л.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
alexnmanin@gmail.com

Выбор эффективной лекарственной формы, обеспечивающей оптимальное лечебное действие, является одной из наиболее важных стадий в процессе разработки новых лекарственных соединений (ЛС). Одним из ключевых факторов, определяющих вид будущей лекарственной формы активного фармацевтического ингредиента (АФИ), является его биодоступность, которая, в свою очередь, зависит от скорости растворения и растворимости вещества в воде. Супрамолекулярная химия и ее отдельное направление – инженерия кристаллов – предлагают уникальные и эффективные подходы для коррекции критичных биофармацевтических параметров АФИ (растворимость, скорость растворения и биодоступность) без изменения его химической структуры, которые заключаются в создании фармацевтических смешанных кристаллов (сокристаллов) и молекулярных солей. Сокристаллы – твёрдые гомогенные кристаллические вещества, образованные двумя или более меолекулярными и/или ионными соединениями в строгой стехиометрии, которые не являются ни сольватами ни солями. [1] Если хотя бы один из компонентов является АФИ, а второй – фармацевтически пригодным коформером, то такие сокристаллы называют фармацевтическими. [2]

В данной работе исследуются особенности получения фармацевтических сокристаллов с 4-аминобензойной кислотой (4-AmBA). В качестве вторых компонентов сокристаллов выбраны 2-, 4-гидроксибензамиды (2-OHBZA, 4-OHBZA) и пиразинамид (PYR). В качестве методов скрининга и получения сокристаллов использовались метод перемола с добавлением растворителя, сонификация, медленная кристаллизация из раствора. Анализ полученных образцов проводился с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, рентгеноструктурного анализа поли- и монокристаллов. В результате исследования было подтверждено образование трех новых сокристаллов. Выращены монокристаллы и определены параметры кристаллической решетки сокристаллов [4-AmBA+2-OHBZA] (1:1), [4-AmBA+PYR] (1:1). Исследованы процессы растворения сокристаллов в воде (pH 7.4).

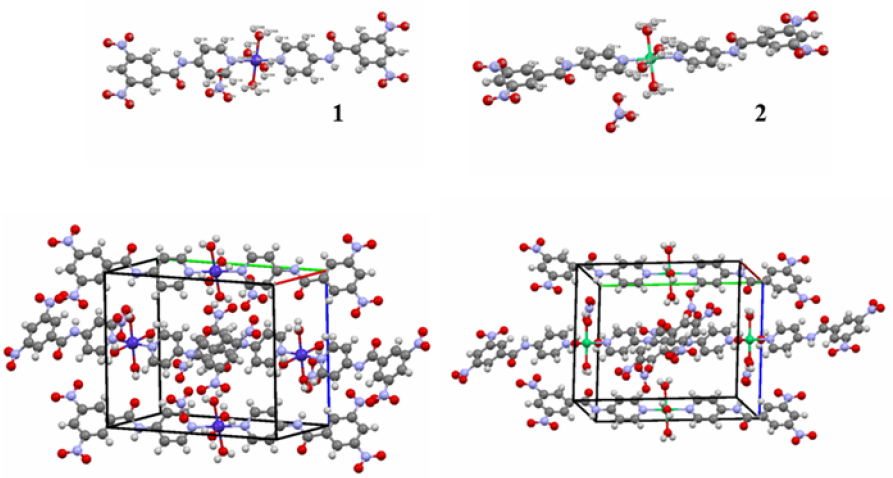
Работа выполнена при поддержке РНФ №14-13-00640. Благодарим «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований за помощь в проведении рентгеноструктурных и ТГ экспериментов.

1. S. Aitipamula, R. et al. Polymorphs, Salts, and Cocrystals: What's in a Name? Cryst. Growth Des., 2012, 12, 2147-2152
2. N. Duggirala M. Perry, Ö. Almarsson, M. Zaworotko, Pharmaceutical Cocrystals: Along the Path to Improved Medicines. Chem. Commun., 2016, 52, 640-655

СТРУКТУРА НОВЫХ АКВА КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Михалёв О.В.[1], Немилова М.Ю.[1], Федянин И.В.[2], Милаева Е.Р.[1]
[1] *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Российской академии наук, Москва, Россия*
mov@med.chem.msu.ru

Металлокомплексы кобальта (2^{2+}) и никеля(2^{2+}) состава $ML_2(An)_2(H_2O)_n$, где An = NO_3^-, n = 4 получены на основе лиганда – автокомплекса 3,5-динитро-N-(4-пиридил)бензамида, имеющего акцепторный динитробензамидный фрагмент и остаток пиридина в качестве N-содержащего гетероциклического донорного фрагмента, потенциально обладающего как биологической активностью, так и возможностью связываться с катионами переходных металлов. Близкие по структуре металлокомплексы, в частности бис-{4-[N-(бензамидо)пиридинат]}кобальт(II) нитрат• $2H_2O$, упрощенно обозначаемый как $Co(NPBA)_2(H_2O)_2$ известны в литературе [1], и оказались применимы в качестве сенсоров при колориметрических исследованиях. Следует отметить, что полученные нами комплексы хотя и схожи по структуре с описанными в литературе, но имеют другое строение сольватной оболочки, что следует из полученных нами данных рентгеноструктурного анализа (РСА) для обеих структур, а именно:. бис[4-(3,5-динитробензамидо)пиридин]- кобальт(II) нитрат тетрагидрат (**1**) и бис[4-(3,5-динитробензамидо)пиридин]никель(II) нитрат тетрагидрат (**2**). Обе изученные методом РСА структуры могут быть отнесены к аква-комплексам, поскольку у них атом металла окружен четырьмя молекулами H_2O, а не двумя и противоионы NO_3^- находятся на внешней сфере, а не привязаны непосредственно к атому металла, как в $Co(NPBA)_2(H_2O)_2$ [1]. Данные различия структур металлокомплексов **1-2** ясно видны на приведённых ниже рисунках и обуславливают возможность их применения в качестве электродноактивного вещества в новых металлокомплексных системах для мембран ионоселективных электродов за счет их большей лабильности.



1. J.C. Noveron, M.S. Lah, R.E. Del Sesto, A.M. Arif, J.S. Miller, P.J. Stang. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 6613-6625.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00611, 15-03-03057.

POLYMORPHISM OF CIPROFLOXACIN MALEATE: CRYSTAL STRUCTURES, FORMATION PATHWAYS AND THERMODYNAMIC PROPERTIES

Surov A.O., Perlovich G. L.
G.A. Krestov Institute of solution chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
aos@isc-ras.ru

Polymorphism remains one of the most enigmatic phenomena in the solid-state chemistry. Although, it is almost half-a-century ago that McCrone wrote that the number of polymorphic forms is directly proportional to the effort expanded in investigating a particular system [1]; it is still difficult to predict the innate ability of a system to exist in multiple forms. For multi-component crystals (cocrystals and salts), descriptions of polymorphism have been relatively limited compared to single-component crystals, cases are now being reported quite regularly, and the early conclusion regarding their limited propensity to polymorphism is nowadays statistically refuted [2]. In terms of pharmaceutical applications, it is important to know all the polymorphic forms of a given

compound. Only a complete characterization including stability, thermodynamic and kinetic behavior can help to understand the solid-state chemistry of the polymorphs. Based on this understanding precautions can be taken in order to prevent unwanted conversions during the processing and storage.

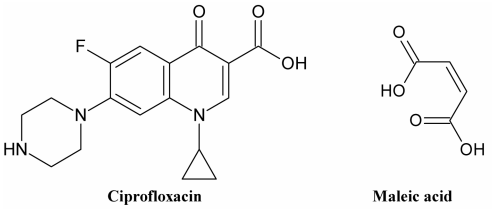


Figure 1. Structures of ciprofloxacin and maleic acid

In this work, we report an interesting case of polymorphism of the ciprofloxacin maleate salt (Figure 1), which is found to be trimorphic. Ciprofloxacin belongs to a family of broad-spectrum oral antibiotics called fluoroquinolones, while maleate ion is considered pharmaceutically acceptable and safe. All the ciprofloxacin maleate polymorphs were investigated by single crystal X-ray diffraction. It was found that form I and form II demonstrate combination of synthon and packing types of polymorphism, while form I and form III are classical packing polymorphs. The formation pathways of different polymorphs were studied by liquid-assisted grinding method. It was established that the mechanochemical formation process of forms II and III has a low activation energy, whereas form I can be obtained only by seeding. In addition, the data suggest that the formation of form II includes the formation of form III as a transitional stage, which subsequently converts into polymorphic form II.

The thermodynamic relationships between polymorphs were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and supported by solubility and intrinsic dissolution rate experiments. DSC results indicated that form II has the largest thermal stability among the polymorphic forms, whereas melting temperatures of forms I and III are found to be *ca.* 6 and 10°C lower, respectively.

However, solubility and dissolution rate experiments suggest almost equal thermodynamic stability of form I and form II at the current conditions. The form III should be considered as thermodynamically unstable polymorph according to both experiments.

This work is supported by the Russian Scientific Foundation (№14-13-00640).

1. W. McCrone. Physics and Chemistry of the Organic Solid State. Wiley,New York, 1965.
2. A. J. Cruz-Cabeza, S. M. Reutzel-Edens, J. Bernstein. Chem. Soc. Rev., 2015, **44**, 8619-8635

OCRYSTAL SCREENING OF BIOLOGICALLY ACTIVE 1,2,4-THIADIAZOLE

Surov A.O., Simagina A.A., Terekhova I.V.
G.A. Krestov Institute of solution chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
aos@isc-ras.ru

Cocrystals, solid forms having two or more different molecules in the crystal structure, continue to gain significant interest for their application to the design of new supramolecular structures with desired functional properties. Pharmaceutical cocrystals, multi-component crystals in which at least one component is a neutral active pharmaceutical ingredient (API) and the cocrystal former is a pharmaceutically acceptable ion or molecule, have been added to the landscape of crystal forms of APIs. The differences in the molecular arrangement of an API and its cocrystals inevitably lead to altered therapeutic effects and physicochemical properties including water solubility, bioavailability and stability.

In this work, we report the results of cocrystal screening for biologically active 1,2,4-thiadiazole derivative (Figure 1), which has been reported to display high inhibitory activity against glycogen synthase kinase-3β and, therefore, can be used for treatment of neuropathology, disordered motor function, chronic inflammatory process, cancer.

Our previous studies have shown that the current 1,2,4-thiadiazole has a high lipophilicity but one of the lowest value of aqueous solubility among other derivatives [1], which is a main factor limiting its therapeutic potential. In addition, 1,2,4-thiadiazole derivatives represents a good example of APIs for which salt formation is limited due to lack of suitable ionizable groups. In this case, therefore, cocrystallization has great advantages since molecular cocrystals can be formed regardless of the API's ionisable status.

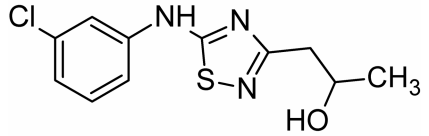


Figure 1. Molecular structure of the studied 1,2,4-thiadiazole

There are several sites of hydrogen bonding in the thiadiazole molecule. Therefore, the cocrystal screening of the drug was performed using a relatively broad set of compounds. The library was comprised of the aliphatic and aromatic carboxylic acids, their amides and structurally related heterocyclic amides. These compounds offer different combinations of H-bond

donor and H-bond acceptor groups capable of forming hydrogen-bonding interactions with the complementary sites in the 1,2,4-thiadiazole molecule. In addition, most of the choosen coformers are members of the GRAS (**G**enerally **R**ecognized **A**s **S**afe) list and have been employed previously for cocrystallization experiments with various APIs.
As a result of screening experiments, novel solid phases were identified in the mixture of 1,2,4-thiadiazole with vanillic acid and gallic acid. Cocrystal formation between the components was confirmed by differential scanning calorimetry and X-ray powder diffraction analysis. In addition, cocrystal of 1,2,4-thiadiazole with gallic acid was found to be polymorphic. Two polymorphs of the cocrystal show unusually large difference in melting temperatures (*ca* 25 °C), which indicates significant differences in their packing arrangement and thermodynamic stability.
This work is supported by the Russian Scientific Foundation (№ 15-13-10017).

1. A.O. Surov, C. T. Bui, T. V. Volkova, A. N. Proshin, G. L. Perlovich. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, **17**, 20889-20896.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ФОТОДИТАЗИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНИДА ЦИНКА И ПОЛИМЕРНЫМИ СТАБИЛИЗАТОРАМИ РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ

Валуева С.В., Мелешко Т.К., Якиманский А.В., Суханова Т.Е.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
svalu67@mail.ru

В перспективе создания новых высокоэффективных противоопухолевых препаратов для фотодинамической терапии (ФДТ) синтезированы и изучены двойные и тройные наносистемы (НС) на основе наночастиц селенида цинка (ZnSe), фотодитазина (ФД), и полимерных стабилизаторов (ПС) различной топологии − регулярно привитым сополиимидом с узко дисперсными боковыми цепями (соПИ-МАК) или полиметакриловой кислотой (ПМАК) [1]. ФД – это фотосенсибилизатор второго поколения, который обладает рядом ценных свойств: флуоресценцией в видимой области спектра, преимущественной локализацией в быстро пролиферирующих тканях, включая опухолевые новообразования; фотодинамическим эффектом [2]. Синтез ZnSe проводился гидротермальным методом [1, 3] в присутствии ПС или без него, затем вводился ФД. Известно, что абсорбционный спектр водных растворов ФД имеет 5 полос поглощения, но наиболее важной для ФДТ является полоса при λ = 662-667 нм. Методом УФ-спектрофотометрии в этой области обнаружен гиперхромный эффект в двойной системе ZnSe/ФД, по сравнению со свободным ФД.
При введении в двойную систему ZnSe/ФД полимерного стабилизатора ПМАК спектральная картина практически не менялась. Напротив, введение ФД в двойные системы (соПИ-МАК)/ZnSe или ПМАК/ZnSe показало существенную разницу оптических плотностей как по сравнению с двойными системами, так и по сравнению со свободным ФД. Для тройной системы (соПИ-МАК)/ZnSe/ФД по сравнению со свободным ФД, в области λ = 402 нм (полоса Соре), наблюдаются гиперхромный эффект и уширение полосы Соре, а для системы ПМАК/ZnSe/ФД, напротив, гипохромный эффект при сохранении ширины полосы Соре. Это указывает на различие в механизме комплексообразования тройных систем на основе регулярно привитого сополиимида и ПМАК, т. к. именно полоса Соре дает оценку степени комплексообразования в НС. В области λ = 662-667 нм оптическая плотность тройных комплексов превышает оптическую плотность свободного ФД, кроме того, в случае системы ПМАК/ZnSe/ФД наблюдается некоторое смещение пика в длинноволновую область.
Таким образом, установлен факт формирования стабильных комплексов в синтезированных тройных НС, которые перспективны для создания на их основе фоточувствительных соединений для ФДТ в онкологии.

1. Суханова Т.Е., Валуева С.В., Вылегжанина М.Э. и др. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2014, **8**, № 5, 81-91.
2. Суханова Т.Е., Берштейн В.А., Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Волков А.Я., Боровикова Л.Н., Егорова Л.М., Рыжов В.А., Гельфонд М.Л. *Журнал физической химии,* 2014, **88**, № 3, 531-537.
3. Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Суханова Т.Е. Исследование комплексообразования фотодитазина с наночастицами селена и селенида цинка. // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам». 2015, Иваново, 182-183.

БРУШИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ, СОДЕРЖАЩИЙ ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ГРАНУЛЫ КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТА, ДЛЯ ЛОКАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ АНТИБИОТИКОВ

[1]Рыжов А.П., [2]Фомин А.С., [2]Фадеева И.В., [3]Григорьева М.А., [4]Божкова С.А., [4]Кочиш А.Ю.
[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1
[2]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва, 119991, Ленинский пр., 49, Россия
[3]Московский технологический университет", Россия, 119571, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86
[4] Российский научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии (РНИИТО) им. Р.Р. Вредена, 1195427, г. С.-Петербург, ул. Байкова, д.8, Россия

Развитие и хронизация инфекционного процесса в области хирургического вмешательства после больших ортопедических операций неизменно приводит к формированию дефектов костной ткани. В настоящее время существуют различные материалы для лечения костных дефектов при хроническом остеомиелите. Наиболее перспективными являются кальцийфосфатные цементы (КФЦ) из-за подобия их химического состава минеральному компоненту костной ткани. КФЦ сочетают в себе такие качества, как остеокондуктивность – способность поддерживать жизнедеятельность остеообразующих клеток; биосовместимость – отсутствие отрицательных реакций со стороны организма; и резорбируемость – способность цемента растворяться под воздействием жидкостей организма, замещаясь новообразующейся костной тканью.
Разработан брушитовый цемент (БЦ) на основе бета-трикальцийфосфата (β-ТКФ) и монокальцийфосфата моногидрата (МКФМ), содержащий пористые керамические частицы карбонатгидроксиапатита (КГА). В качестве цементной жидкости использовали 8%-ный водный раствор лимонной кислоты. Количество гранул КГА варьировали от 5 до 15% масс. Время твердения БЦ зависит от количества КГА. Экспериментально определено оптимальное, с точки зрения прочности и кислотности, количество гранул КГА - 10% масс. При этом содержании гранул время схватывания составляет 7-9 мин. Кислотность цемента близка к физиологическим значениям – 6,8-7,2.
Изучена фармакокинетика выделения различных антибиотиков – ванкомицина, фосфомицина, аксетина из гранул КГА различной формы. Выявлена зависимость скорости выделения антибиотиков от пористости и микроструктуры гранул КГА. Так, из высокопористых гранул КГА неправильной формы весь антибиотик выделяется в течение первых 12 часов эксперимента, в то время как пористые сферические гранулы обеспечивают пролонгацию выхода антибиотика в течение 1-2 суток. При введении гранул, наполненных антибиотиком, в состав цементной пасты время выхода антибиотика существенно замедляется и лимитируется биорезорбцией цемента с высвобождением гранул.
Установлено, что природа антибиотика существенно влияет на скорость затвердевания – при добавлении ванкомицина - порядка 8-10 мин, фосфомицина – более получаса.
Разработанный БЦ, содержащий пористые сферические гранулы КГА, перспективен для использования в качестве системы локальной доставки антибиотиков в зону инфекции.
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-08-06860

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АМФИФИЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СОСТОЯНИЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ДЕНСИМЕТРИИ

Тюнина Е.Ю.[1], Баделин В.Г.[1], Тарасова Г.Н.[1], Усольцева Н.В.[2]
[1]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново
[2]Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
tey@isc-ras.ru

Основная цель исследования взаимодействий между молекулами белков и поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных растворах 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. Для описания сложных биологических систем необходимы данные о свойствах аминокислот и пептидов в присутствии высокомолекулярных агрегатов, в качестве моделей которых могут быть использованы мицеллы низкомолекулярных поверхностно-активных веществ.
В работе в качестве объектов исследования выбраны додецилсульфат натрия (SDS), аминокислота – глицин NH_2-CH_2-COOH (Gly) и пептиды – диглицин NH_2-CH_2-CONH-CH_2-COOH (GlyGly) и триглицин NH_2-CH_2-CONH-CH_2-CONH-CH_2-COOH (GlyGlyGly) с целью установления характера взаимодействия

между компонентами водного раствора в предмицеллярной и мицеллярной областях при изменении температуры от 293.15 до 313.15 К. Концентрация амфифильных биологически активных веществ в растворах SDS была фиксирована и составляла 0.01 моль·кг$^{-1}$, а концентрацию SDS варьировали в интервале ~(0.0010-0.0020) моль·кг$^{-1}$. Измерения плотности (ρ) исследуемых растворов выполнены на цифровом вибрационном плотномере DMA 5000M (Anton Paar, Австрия). Погрешность измерения плотности исследуемых растворов не превышала 0.000005 г·см$^{-3}$.

На основе экспериментальных значений плотности рассчитаны кажущиеся и предельные мольные объемы SDS в растворах Gly, GlyGly и GlyGlyGly. Определено значение первой критической концентрации мицеллообразования (ККМ), фиксируемое по излому на концентрационной зависимости кажущегося мольного объема SDS в трехкомпонентных водных растворах.

Показано, что увеличение температуры в интервале 293.15–313.15 К в исследуемых системах не оказывает существенного влияния на изменение ККМ.

Выявлены особенности влияния температуры на парциальные мольные объемы SDS ($V^o_{\varphi,SDS}$) в предмицеллярной и мицеллярной областях.

Положительные значения предельных кажущихся мольных объемов додецилсульфата натрия ($V^o_{\varphi,SDS}$) в водных растворах Gly, GlyGly и GlyGlyGly, а также параметров $(\partial V^o_{\varphi,SDS}/\partial T)_p$ и $(\partial^2 V^o_{\varphi,SDS}/\partial T^2)_p$ и мольного объема переноса $\Delta_{tr}V_\varphi^0$ SDS из воды в водные растворы аминокислоты/пептидов свидетельствуют о существенном вкладе электростатических, сольватационных эффектов и водородных связей во взаимодействие между растворенными веществами.

Показано, что добавление амфифильных биологически активных веществ (Gly, GlyGly, GlyGlyGly) вызывает увеличение склонности молекул ПАВ к агрегации в растворах, что приводит к изменению ККМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Ивановской области РФ (Грант №15-43-03003_р_центр_а).

БРУШИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ НА ОСНОВЕ АЛЬФА-ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА, АРМИРОВАННЫЙ КЕРАМИЧЕСКИМИ ГРАНУЛАМИ КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТА

[1]Рыжов А.П., [2]Фомин А.С., [2]Фадеева И.В., [2]Баринов С.М., [1]Кнотько А.В.
[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1.
[2]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д.49.
E-mail: R_alex94@mail.ru

Задачей современной медицины является повышение качества жизни пациентов и сокращение сроков реабилитации, в связи с чем активно развивается медицинское материаловедение.

Интерес к кальцийфосфатным цементам (КФЦ) вызван тем, что они имеют ряд преимуществ перед керамическими материалами: обладают нанокристаллической структурой, формируются при температуре человеческого организма. КФЦ разделяют на апатитовые и брушитовые. Первые имеют высокую прочность и медленно резорбируются, вторые – меньшую прочность (4-5 МПа), но большую скорость биодеградации.

Наиболее перспективными для использования в костной пластике являются брушитовые цементы (БЦ). Однако в настоящее время на мировом рынке нет коммерчески доступного брушитового цемента, в связи с чем разработка такого цемента является актуальной задачей. Настоящее исследование посвящено разработке брушитового цемента с прочностью при сжатии до 15 МПа.

Аморфный трикальциевый фосфат (ТКФ) получали методом осаждения по реакции (1), используя стехиометрическое соотношение исходных реагентов. В процессе синтеза pH реакционной смеси поддерживали равным 6,8-7,0.

$$3Ca(NO_3)_2 + 2(NH_4)_2HPO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Ca_3(PO_4)_2{*}xH_2O + 6NH_4NO_3 + 2H_2O \quad (1) \qquad (1)$$

Для получения ТКФ альфа-модификации проводили термическую обработку полученного порошка при 1300^{0}С в течение 2 часов, после чего спеченный материал измельчали корундовыми шарами в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта.

В состав цементного порошка входили измельчённый α-ТКФ и керамические гранулы карбонатгидроксиапатита (КГА, $Ca_{10}(PO_4)_x(OH)_y(CO_3)_z$), полученные по методике, описанной в [1].

Содержание гранул КГА варьировали в количестве от 5 до 15 % масс. для определения наибольшей прочности при сжатии (Рис.1).

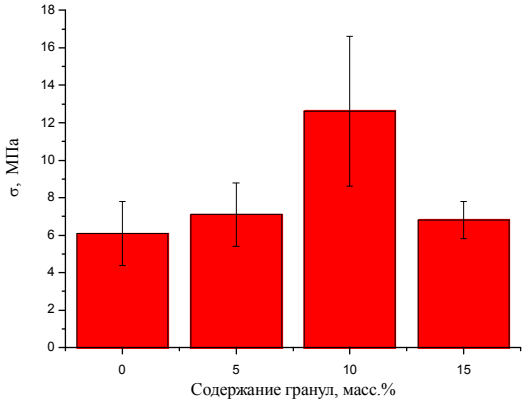


Рис.1. Прочность при сжатии цементных образцов в зависимости от содержания гранул КГА, масс.%.

В качестве затворяющей жидкости (ЗЖ) использовали 30%-ный водный раствор однозамещенного фосфата магния с добавлением ортофосфорной кислоты до pH=1,7. Экспериментально определено массовое соотношение порошка α-ТКФ и ЗЖ – 1:0,75.

Максимальная прочность цементов достигается при 10%-ном содержании гранул КГА (рис.1) и составляет порядка 15 МПа. Такое значение прочности превышает типичные значения прочности при сжатии известных брушитовых цементов [2].

Армирование цемента керамическими гранулами КГА позволяет также поддерживать кислотность цемента на уровне физиологических значений (7,0-7,4) за счёт взаимодействия выделяющейся при гидролизе ортофосфорной кислоты (1) с керамическими гранулами КГА (2).

$10CaHPO_4 + 2H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4H_3PO_4$ (1)

$3Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_y(CO_3)_z + 2H_3PO_4 \rightarrow 10Ca_3(PO_4)_2 + 3zCO_2 + (3y+3)H_2O$ (2)

Разработанный БЦ перспективен для использования при операциях, связанных с восстановлением костной ткани после обширных хирургических вмешательств и травм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № № 15-29-04871 офи-м

1. Патент РФ № 2280017 Шихта для карбонат гидроксиапатитовой керамики / Фадеева И.В., Смирнов В.В., Бибиков В.Ю., Баринов С.М., Комлев В.С. Заявка № 2004138284/03 от 28.12.2004.
2. Bohner M. Design of ceramic-based cements and putties for bone graft substitutions // Eur. Cells and Mater. 2010. V. 20. P. 1-12.

MOLECULAR INTERACTIONS OF NICOTINIC ACID IN AQUEOUS BUFFER L-PHENYLALANINE SOLUTIONS: HEAT CAPACITY STUDY

Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N., Manin N.G.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo, Russia
tey@isc-ras.ru

In recent years, there has been growing interest in the interactions between protein and biological active molecules due to its many applications in biosciences, food, cosmetic, drug delivery and biotechnological processes. Drugs are mostly transported in complexes of serum albumin. It is a protein consisting of aromatic amino acids residues. The complex formation of the aromatic amino acid, L-phenylalanine (Phe), with the nicotinic acid (NA) in aqueous solution (*pH* 7.35) was earlier described [1,2] by calorimetry and UV-vis spectroscopy. The aim of this work was to study the ability of L-phenylalanine to complexation with nicotinic acid in buffer solutions (*pH* 7.35) through the determination of heat capacity. The heat capacity of the L-phenylalanine (Phe)-buffer, nicotinic acid (NA)-buffer and nicotinic acid-L-phenylalanine-buffer mixtures were determined at T=(283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 318.15 and 328.15) K using a microdifferential scanning calorimeter Scal-1 (Pushino, Russia). The instrument has a heat capacity resolution of $1\cdot10^{-4}$ of the absolute value. The standard uncertainty of the heat capacity was within ±0.5%.

The apparent molar heat capacities of NA ($C_{p,\varphi}$) in buffer and in buffer 0.022 m amino acid solutions (NA concentrations of 0.0106-0.0701 mol kg^{-1}) were evaluated. The interaction of Phe with NA is accompanied by complex formation, that as the function $C_{p,\varphi}=f(m_{NA})$ has a maximum (Fig.1). The partial molar heat capacity ($C^0_{p,\varphi}$) values are positive and increases with increase in temperatures from 283.15 to 328.15 K.

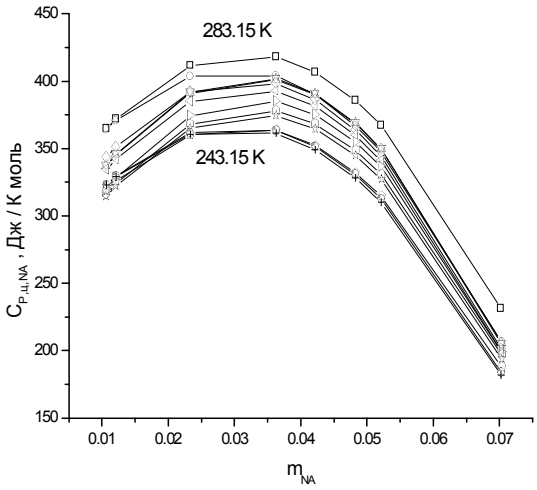


Fig.1. *Apparent molar heat capacities of nicotinic acid in aqueous buffer L-phenylalanine solutions as functions of nicotinic acid molality at various temperatures.*

The positive values of ($C^0_{p,\varphi}$) suggest that the NA overall acts as solvent structure promoter due to zwitterion-hydrophilic interactions, hydrophobic forces, H-bonding and staking effect in the process of complex formation between NA and Phe. $C^0_{p,\varphi}$ values for NA in aqueous Phe buffer solutions are larger than the corresponding values in buffer solutions. Positive heat capacities of transfer, $\Delta C^0_{p,\varphi}$, indicate that aqueous amino acid buffer systems with nicotinic acid are more structured than aqueous buffer solvent.

1. E.Yu. Tyunina, V.G. Badelin, I.N. Mezhevoi, G.N. Tarasova. *J. Mol. Liq.*, 2015, **211**, 494-497
2. V.G. Badelin, E.Yu. Tyunina, I.N. Mezhevoi, G.N. Tarasova. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2013, **87**, 1306-1309

КОНФОРМАЦИОННАЯ ДИНАМИКА β_2-АДРЕНОРЕЦЕПТОРА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ЛИПИДНОГО СОСТАВА МЕМБРАНЫ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Богдан Т.В., Алексеев Е.С.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
chemist2014@yandex.ru

β_2-адренорецептор – представитель класса семиспиральных мембранных рецепторов, сопряженных с G-белками. Основная функция рецепторов – перенос сигнала из внешнеклеточного пространства внутрь клетки. Актуальность исследования рецепторов данного класса связана с тем, что эти они являются мишенями примерно для 40% лекарственных препаратов. β_2-адренорецептор отвечает за непроизвольные сокращения гладких мышц в различных органах человеческого организма: сердца, легких, печени, матки, – и регулирование процессов его функционального отклика помогает в лечении и улучшении качества жизни больных, в частности, с бронхиальной астмой и артериальной гипертонией. Считается, что активация рецептора инициируется прикреплением лиганда (гормона) к рецептору снаружи клетки. Передача сигнала через мембрану происходит путем последовательной смены конформаций внешнеклеточного, трансмембранного и внутриклеточного участков рецептора. На функциональный отклик (передачу сигнала) рецептора влияет состав клеточной мембраны. Ряд экспериментальных исследований указывает на влияние холестерина, компонента липидных мембран, в увеличении термической стабильности и изменении механизма сигнализации β_2-адренорецептора [1]. Соответственно, в зависимости от избытка или недостатка холестерина в мембране, функциональный отклик рецептора будет изменяться.

В настоящей работе представлены результаты молекулярно-динамического моделирования конформационной динамики β_2-адренорецептора – при наличии и при отсутствии холестерина в системе. Модельная система состояла из молекулы рецептора, помещенной в гидратированный липидный бислой. Моделирование было проведено с использованием программного пакета GROMACS [2] на базе суперкомпьютера «Ломоносов» НИВЦ МГУ в NPT-ансамбле с использованием силового поля CHARMM36 (для молекул воды использовалась модель TIP3P) [3]. Были проанализированы молекулярно-динамических траектории длиной 700 нс с записью точек траектории каждые 10 пс. Получено, что наличие или отсутствие холестерина в модельной мембране приводит к смещению равновесия между ансамблями конформеров. В частности, в присутствии холестерина стабилизируется особое неактивное состояние рецептора, что свидетельствует о роли холестерина как потенциального аллостерического модулятора функционального поведения β_2-адренорецептора.

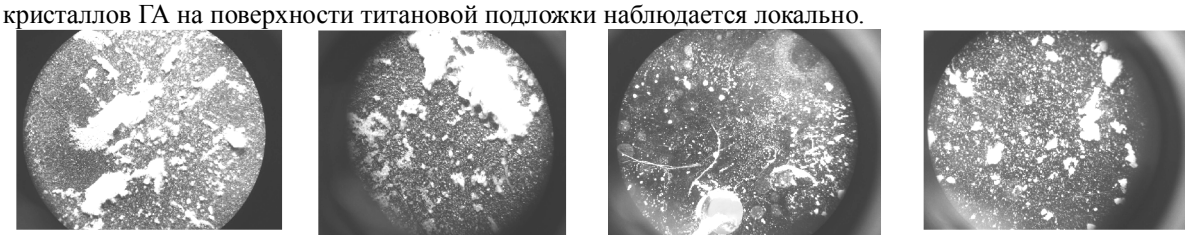
1. R. O. Dror, D. H. Arlow, P. Maragakis, T. J. Mildorf, A. C. Pan, H. Xua, D. W. Borhani, D. E. Shaw, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2011, **108**, 18684.
2. H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, R. van Drunen, *Comp. Phys. Comm.*, 1995, **91**, 43.
3. K. Vanommeslaeghe, E. Hatcher, C. Acharya, S. Kundu, S. Zhong, J. Shim, E. Darian, O. Guvench, P. Lopes, I. Vorobyov, A. D. MacKerell Jr., *J. Comp. Chem.*, 2010, **31**, 671.

ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИЛАПАТИТА, ДОПИРОВАННОГО ЖЕЛАТИНОМ, НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ ТИТАНА

Голованова О.А., Зайц А.В.
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия
golovanoa2000@mail.ru

В настоящее время при замене костных дефектов применяют титан и титановые сплавы, но данные материалы в ряде случаев отторгаются организмом человека, что приводит к необходимости повторных операций и как следствие увеличение реабилитации больных, стоимости операции. Решение данной проблемы возможно в формирование слоя биоактивного фосфата кальция на титане и его сплавах. Покрытия на основе гидроксилапатита весьма эффективны для обеспечения остеоинтеграции металлических имплантатов с костными тканями. Титановые имплантаты с такими покрытиями используются в стоматологии и ортопедии. К недостаткам титановых сплавов можно отнести относительно низкую износостойкость и сдвиговую прочность. Таким образом, при существующем разнообразии методов по формированию биоактивных покрытий фосфатов кальция на титане и титановых сплавов, до сих пор остается открытым и требующим дальнейшего изучения. Целью данной работы получение биомиметического кальций-фосфатного модифицированного желатином покрытия на титановом сплаве ВТ1-0 и установление состава, и физико-химические свойства получаемого покрытия. Синтез гидроксилапатита осуществлялся из раствора, модельная среда которого приближенна по электролитному составу к внеклеточной жидкости человека. При проведении синтеза к 500 мл раствора, содержащему $CaCl_2$ и $MgCl_2$, добавляли 500 мл раствора K_2HPO_4, $NaHCO_3$, Na_2SO_4 и NaCl с добавкой желатина. Суммарный объем смеси составлял 1 л, pH полученного раствора равен 7.40 (с погрешностью корректировки кислотности ± 0.05) раствором HCl или NaOH (20 %). Время кристаллизации составило 48 часов. В работе для исследования использовался сплав титана ВТ1-0. Поверхность образцов была подготовлена с различной шероховатостью: шлифованная и травленая, состав травителя: HNO_3, NaF (1:1). Часть титановых пластинок была дополнительно обработана: мощным ионизационным пучком, лазерной абляцией. Синтез покрытий на пластинках проводился для системы фосфата кальция в присутствии 1%, 2% и 3% желатина. При осаждении композита ГА- желатин на титановые образцы использовали два варианта приготовления суспензии.

Осуществлен синтез ГА в присутствии от 1 до 3 масс.% желатина. Результаты РФА показали, что образцы, синтезируемые в среде модельного раствора внеклеточной жидкости при варьировании концентрации желатина, однофазны и представляют собой гидроксилапатит. Далее полученные порошки использовали для получения покрытий на титановых пластинках. На рис.1 представлена морфология поверхности образцов, с образовавшимся на них покрытием, спустя 15 и 18 дней нахождения в модельном растворе суспензии ГА-желатин. Видно, что покрытие не равномерное и рост кристаллов ГА на поверхности титановой подложки наблюдается локально.



а б с д

Рис. 1 Морфология поверхности титанового сплава ВТ1-0 с кристаллами гидроксилапатита, а, б – шлифованная поверхность; с, д – травленая поверхность (увеличение 50х)

Получено, что осаждение ГА-желатин на поверхности титановых подложек происходит лучше на протравленных образцах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-29-04839 офи_м).

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОКИСЛОТ

Голованова О.А., Корольков В.В.
Омский государственный университет, проспект Мира, 55А, Омск 644077 (Россия)
golovanoa2000@mail.ru

На сегодняшний день проблема образования патогенных органоминеральных агрегатов (ОМА) в организме человека сохраняет свою актуальность во всем мире в связи с неуклонным ростом числа заболеваемости, который ежегодно составляет 0,5-5,5%. Рост заболеваемости мочекаменной болезнью связан как с

повышением влияния ряда неблагоприятных факторов окружающей среды на организм человека, так и особенностями современной жизни (гиподинамия, рацион питания и др.). Наиболее распространенными среди мочевых камней являются оксалатные камни, сложенные минералами уэвеллитом $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ и уэдделлитом $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$, с преобладанием $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Многие исследователи отмечают, что именно специфичность органической компоненты контролирует в значительной степени процесс фазообразования в организме человека. Целью данной работы является изучение кинетических закономерностей образования оксалатов кальция и установление роли ряда аминокислот на процессы фазообразования.

Изучение процесса кристаллизации оксалата кальция в неравновесных условиях для установления кинетических закономерностей проводилось при температуре 37 °C и трех основных значениях пересыщений растворов $\gamma = C_0/C_S$=5; 7 и 10 (C_0 – концентрация оксалата кальция в пересыщенном растворе; C_S – растворимость оксалата кальция, равная $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Пересыщение по оксалату кальция создавалось за счёт химической реакции: $\mathbf{Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4}$.

Нуклеация и кинетика кристаллизации исследовались как в растворах оксалата кальция без органических компонентов, так и с добавками аминокислот в концентрации 0,004 моль/л. С целью получения информации о взаимодействии аминокислот с кристаллами оксалата кальция были проведены эксперименты по адсорбции аминокислот на синтезированных образцах одноводного оксалата кальция.

По полученным результатам установлено: исследование процессов нуклеации оксалата кальция в модельных растворах без примесей и с добавками аминокислот, показало что: в растворах без добавок примесей наблюдается переход от гетерогенного к гомогенному зарождению при увеличении пересыщения более γ = 12; аминокислоты оказывают на нуклеацию моногидрата оксалата кальция как ингибирующее, так и промотирующее действие; изучение кинетики кристаллизации одноводного оксалата кальция в присутствии добавок аминокислот показало, что: рост кристаллов уэвеллита происходит по механизму двумерного зарождения; аминокислоты оказывают на кристаллизацию одноводного оксалата кальция как ингибирующее, так и промотирующее действие; влияние аминокислот на рост кристаллов уэвеллита совпадает с их действием на времена индукции зародышеобразования одноводного оксалата кальция; оба эффекта находят объяснение в адсорбции аминокислот на кристаллах уэвеллита: ингибирование — за счет блокировки точек роста, промотирование — за счет создания на поверхности кристаллов центров двумерного зарождения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00406 мол_а и № 15-29-04839 офи_м).

INTERACTION OF GLYCYLGLYCYLGLYCINE WITH THE SODIUM DODECYLSULFATE IN AQUEOUS SOLUTIONS 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

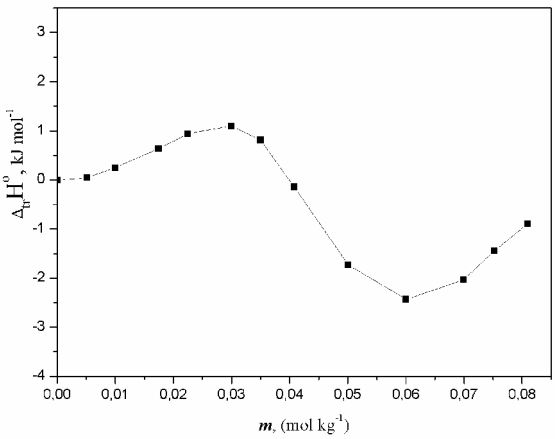


Fig.1. The transfer enthalpies, $\Delta_{tr}H^\circ$, of GlyGlyGly from H_2O into the H_2O + SDS (-■-) mixed solvent as a function of the SDS molality (*m*) at 298.15 K.

The enthalpies of dissolution and the transfer enthalpies of glycylglycylglycine (GlyGlyGly) from water to aqueous surfactant (sodium dodecyl sulfate (SDS)) solutions have been determined at 298.15K by isothermal calorimetry. The effects of GlyGlyGly and SDS dehydration are important at low concentrations of the surfactant (up to m = 0.03 mol kg^{-1} of SDS). Ion - ion interactions predominate at the surfactant concentrations (up to m = 0.06 mol kg^{-1} of SDS). Further, the endothermic contribution from hydrophobic - hydrophobic interactions between molecules of GlyGlyGly and SDS to the total enthalpic effect of interaction becomes determinative. Interactions between surfactant and protein molecules are a subject of intensive research because they can simulate the functional properties of protein molecules. However, details of the interactions remain unclear. In this work we reports the enthalpies of transfer of GlyGlyGly from water to aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate (SDS) to obtain information about hydrophobic and hydrophilic interactions of GlyGlyGly at different mole fraction of SDS. The SDS content in mixtures ranged up to 0.80 mol kg^{-1} and at T = 298.15K.

We have ascertained that the thermodynamic characteristics of GlyGlyGly dissolution (Fig.1) and transfer depend on the composition of a mixed solvent and namely from the concentration of SDS. On the dependence $\Delta_{tr}H^{\circ}$ = f(*m*) are observed an endothermic maximum and endothermic to a minimum. The first of them corresponds to critical micelle concentration (CMC= 0.03 (mol kg^{-1}) at which the spherical micelles in aqueous SDS solution are formed). Here, the energy contribution of SDS dehydration at interaction with the molecules of GlyGlyGly prevails over heat effects of direct interactions of SDS - GlyGlyGly. The increasing of surfactant concentration in solution above CMC leads to the changes of micelles form from spherical to spheroidal and then to cylindrical. The transition of surfactant to spheroidal form is accompanied by a decrease in the degree of hydration of micelle polar groups. It leads to intensification of the interactions between SO_4^{2-} groups of SDS and the NH^{3+} groups of GlyGlyGly, and between Na^+ of SDS and COO^- groups of GlyGlyGly. As a result, the value of $\Delta_{tr}H^{\circ}$ of GlyGlyGly becomes exothermic. A further increase in concentration of surfactant (more *m*= 0.06 mol kg^{-1}) leads to the increase in the endothermic contribution from GlyGlyGly + SDS interactions (as result of intensification of hydrophobic - hydrophobic, hydrophobic - hydrophilic interactions) to a total enthalpy interaction effect. The dependencies of $\Delta_{tr}H^{\circ}$ = f(*m*) change their direction for the opposite (becomes less exothermic).

This work is executed at financial support by the Russian Foundation for Basic Researches (Grant № 15-43-03003_r_center_a).

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОКСОСОЛЬВАТОВ ИЗ НЕКОТОРЫХ НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ СИЛИКАТОВ И ИХ ИЗУЧЕНИЕ

Оганнисян А.А.[1], Мартирян А.И.[2]
[1] *Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА, Ереван, Армения*
[2] *Ереванский государственный университет, Ереван, Армения*
mr.armen.hovhannisyan@mail.ru

Неораганические пероксосольваты представляют интерес с точки зрения их применения для получения кислародохимическим путем.
Реакции сольватирования в химии перекиса водорода единственная область, где молекулы перекиса, несмотря на повышенную наклонность на разложения, сохраняются полными, переходя в твердый состав координированных лигандов.
С H_20_2 пероксосольваты образуют многие неорганические соли, неорганические кислоты, пероксиды землешелочных металов, некоторые органические вещества.
Окисление некоторых органических соединений перекисом водородом в многих случиях протекает специально фиксированным первичным циклом преобразования пероксосолвата окисленного обúекта.
Для получения растворимых в воде пероксосольватов есть много литературных данных, но отсутствуют координировонные работы, тем более отсутствуют данные о нерастворимых в воде пероксосольватов.
Пероксосольваты имеют экологическое значение, потому что их можно весьма эффективно использовать для очищения сточных вод.
Пероксосольваты исползуются в медицыне, хлебобулочном производствии, в производстве разных мазей и т.д.:
Актуальность работы: Актуальность работы состоит в том ,что пероксосольваты еще не очень хорошо иследованы, и их иследование может привести к появнелию новых, более эффективных и безопасных соединений, которые дадут возможность ослабить негативное воздействие на окружающую среду и на здоровье человека.
Были исследованы методы получения преоксосльватов и сами преоксосльваты, полученные из некоторых нерастворимых в воде силикатов.
На основе этих иследований сделаны следующие выводы:
в процессе иследований было устоновлено, что силикаты магния и цинка способны генерировать эти пероксосольваты, где общее колочество H_2O_2 равняется 0,5 моль, рассчитанный на 1 моль $MgSiO_3$ и 2 моль- рассчитанный на $ZnSiO_3$:
На основе сравнения полученных результатов рентген-фазокого анализа показано, что при взаимодействии $ZnSiO_3$ и H_2O_2 конечный продукт получается в аморфном виде:

- Полученные нами дифрактограммы по характерным особенностям соответствуют с дифрактометрическими данными исходных силикатов, пероксида цинка и пероксида магния:
- В образцах силикатов магния и цынка наблюдаются характерные рефлексы, а по анализу образцов утверждаем доступность силикатов:

В течении 50 дней наблюдения стабилность пероксосольватов магния и цынка почти не меняются:

- Нами были получены количественные данные по распаду перекиса водорода, находящихся в сухих пероксосольватов цинка и магния:

1. Опаловский А. А., Федотова Т. Д. Гидрофториды, *Новосибирск. Наука. 1973.*
2. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. *Перекись водорода. М., И. Л. 1958.*
3. Титова К. В. *Ж. неорган. химии. 1998. Т. 43 № 11. С. 1794.*

ВЛИЯНИЕ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТАБИЛЬНОСТЬ И РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В СОКРИСТАЛЛЕ КАРБАМАЗЕПИНА С *ПАРА*-АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Дрозд К.В., Манин А.Н.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
ksdrozd@yandex.ru

Карбамазепин (CBZ) – препарат первого выбора при лечении тонико-клонических и парциальных припадков, а также поведенческих и психических расстройств. Согласно биофармацевтической классификационной системе, карбамазепин относится ко второму классу соединений, чья степень абсорбции в желудочно-кишечном тракте ограничена низкой водной растворимостью. Одним из перспективных решений этой проблемы является сокристаллизация, позволяющая проводить тонкую настройку физико-химических характеристик исследуемого соединения: растворимость, скорость растворения, стабильность, гигроскопичность и др., за счет введения второго компонента - коформера. На сегодняшний день в литературе описано уже свыше 40 сокристаллов карбамазепина с коформерами, как правило, имеющими карбоксильную функциональную группу. В нашей работе изучались особенности сокристаллизации карбамазепина с *п*-аминосалициловой кислотой (PASA), а именно влияние растворителя на кристаллизацию, анализ кристаллических структур, изучение стабильности и процессов растворения.

П-аминосалициловая кислота – противотуберкулезный препарат второго ряда, при работе с которым было обнаружено, что данный активный фармацевтический ингредиент подвержен декарбоксилизации в кислом растворе, а также при нагреве свыше 40 °C. Процесс разложения сопровождается изменением цвета и образованием токсичного 3-аминофенола. Ранее нами было доказано, что сокристаллизация PASA приводит к повышению ее стабилизации [1].

Для получения сокристалла *п*-аминосалициловой кислоты с карбамазепином использовались следующие методы: перемол с добавлением растворителя, сонификация и медленная кристаллизация из ряда растворителей, рентгеноструктурный анализ поли- и монокристаллов. Методом кристаллизации были выращены монокристаллы и полностью расшифрована кристаллическая структура: сокристалла [PASA+CBZ] (1:1) и его гидрата и метанольного сольвата. Были исследованы термофизические свойства полученных сокристальных форм карбамазепина методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Определены кинетические характеристики растворения сокристалла [PASA+CBZ] (1:1) в буфере с pH 7.4 при 25 °C.

Работа выполнена при поддержке РНФ №14-13-00640. Благодарим «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований за помощь в проведении рентгеноструктурных и ТГ экспериментов.

1. A.N. Manin, A.P. Voronin, A.V. Shishkina, M.V. Vener, A.V. Churakov, G.L. Perlovich. The Journal of Physical Chemistry B, 2015, **119**(33), 10466-10477.

THERMOCHEMISTRY OF 4-OH-L-PROLINE DISSOLUTION IN (WATER+ALCOHOL) MIXTURES 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 4-OH-L-proline in aqueous solution of ethanol, 1-propanol and 2-propanol with a mole-fraction of alcohol from x_2 = (0 to 0.25) have been measured at T=298.15 K. The results obtained have been used to calculate the standard enthalpies ($\Delta_{\mathrm{sol}}H^{\circ}$) and transfer ($\Delta_{\mathrm{tr}}H^{\circ}$) of 4-OH-L -proline from water into mixtures as well as the enthalpy coefficients of pairwise interaction (h_{xy}) of the solute with alcohols in

aqueous solutions. The interdependence between enthalpy characteristics of 4-OH-L -proline dissolution (transfer) and the composition of (water + alcohol) mixtures has been established.
In this work we report the enthalpies of dissolution for 4-OH-L-proline in aqueous ethanol (EtOH), 1-propanol (1-PrOH) and 2-propanol (2-PrOH), with a view to gaining information on energy-related changes in the amino acid-alcohol intermolecular interaction under the influence of the co-solvent content and its nature. The alcohol content in mixtures ranged up to 0.25 mole fractions and at T= 298.15K. From the standard dissolution enthalpies $\Delta_{sol}H^{\circ}$ of 4-OH-L-proline in aqueous alcohol solutions the enthalpy coefficients of pairwise interactions h_{xy}, and the enthalpies of transfer, $\Delta_{tr}H^{\circ}$ were calculated and analyzed.

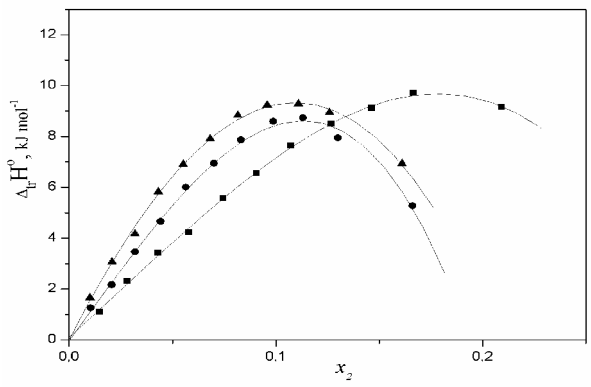


Fig.1. The dissolution enthalpies, $\Delta_{sol}H^{\circ}$, of 4-OH-L-proline from H_2O into the H_2O + EtOH (-■-), H_2O + 1-PrOH (-●-) and H_2O + 2-PrOH (-▼-) mixed solvent as a function of the alcohol molality (m) at 298.15 K.

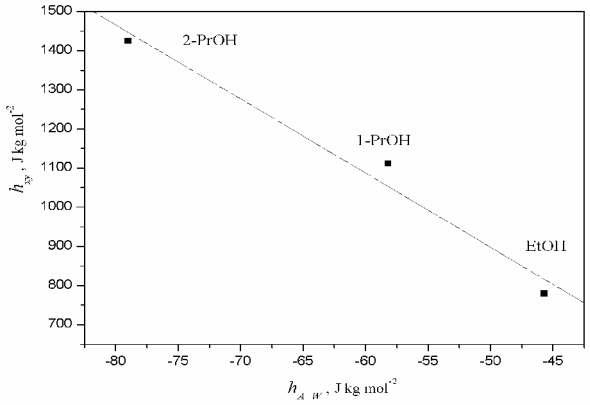


Fig.2. Correlation between the enthalpy coefficients of pairwise interactions (hxy) of 4-OH-L-proline (-■-) and the enthalpy coefficients of pairwise interactions (h_{A+W}) of H_2O with alcohols: EtOH, 1-PrOH and 2-PrOH

We have ascertained that the thermodynamic characteristics of 4-OH-L -proline dissolution (Fig.1) and transfer depend on both the composition of a mixed solvent and the structure of an alcohol molecule. Linear dependence depicted in Fig. 2 shows that there exists an obvious interrelation between enthalpic coefficients of the pairwise interaction (h_{xy}) of 4-OH-L-proline with alcohol molecules studied and the enthalpic coefficients of pairwise interaction (h_{A+W}), of the molecules of H_2O with those of alcohols. The energy of intermolecular interactions of 4-OH-L- proline with the alcohol molecules in aqueous solution will be determined: a) by energy of the formation of the mixed solvent (the strong intermolecular interactions in the mixtures of (H_2O + EtOH) < (H_2O + 1-PrOH) < (H_2O + 2-PrOH) weakens the solvation of 4-OH-L- proline); b) by the structure (hydrophobycity) and the concentration of co-solvent.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОПОКРЫТИЯ ИМПЛАНТАТА В ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ СПЕКТРАЛЬНЫМИ АНАЛИЗАМИ (РФлА, АЭА)

Бойцова Е.Л., Леонова Л.А.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30,
boi5@list.ru

Биологические покрытия медицинских имплантатов защищают металлическую подложку от коррозионного воздействия сред организма. Физико-химические свойства покрытий определяются их элементным составом [1]. Объектом нашего исследования являются биосовместимые TiON плёнки, осажденные методом реактивного магнетронного распыления.
Целью данной работы являлось исследование растворимости оксинитридного покрытия титана в физиологическом растворе NaCl (0,9%). Исследуемые образцы TiON покрытий выдерживались в течение 300 суток. Оксинитридные покрытия титана были получены методом реактивного магнетронного распыления с использованием установки среднечастотного магнетронного осаждения «УВН-200МИ» (НИ ТПУ, г. Томск). В качестве подложки для нанесения односторонних покрытий использовались пластины с размерами 10×10 мм и толщиной 1 мм, выполненные из кристалла NaCl. Параметры напыления: материал катода – Ti, рабочее давление в камере – 0,1 Па, мощность – 1 кВт, сила тока – 3 А,

скорость натекания рабочего газа – 5 мл в минуту, расстояние между подложкой и магнетроном – 100 мм. При формировании оксинитридных покрытий соотношение парциального давления газов O_2 и N_2 в рабочей камере магнетрона составило: $p(O_2)/p(N_2) = 1/1$. Температура подложки в процессе осаждения составляла 120 °С, время напыления – 1 ч.
Элементный состав растворителя определяли с помощью ренгенофлуоресцентного анализа (РФлА) и атомно-эмиссионным анализом (АЭА). Для проведения РФлА использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор Thermo Electron QUANT'X. На экспериментальном спектре: максимум соответствует энергии 2,8кэВ, что говорит о присутствии Cl в растворе. Ti в исследуемом растворе не обнаружен. То есть не произошло выделения ионов элементов подложки, ни элементов покрытия TiON в жидкую фазу. АЭА позволяет не только качественно, но и количественно определять элементный состав анализируемого раствора. По отсутствию в спектрах одних и наличию других, более интенсивных, линий данного элемента можно сделать заключение о его концентрации в пробе [3]. По экспериментальным данным АЭА определили наличие ионов в растворе таких элементов как Na, Ti. Результаты АЭА так же, как РФлА, указывают на ожидаемо высокую концентрацию Na в растворе, а микроколичества (следы) титана подтверждают химическую стойкость оксинитридного покрытия Ti-N-O. Таким образом, экспериментально подтверждена низкая скорость растворения покрытия в физиологическом растворе. Биопокрытие образцов химически стойко и не вносит изменений в состав телесных жидкостей.

1. Беккер Ю. Спектроскопия. — М.: Техносфера, 2009. — 528с.
2. Windecker S. et al. // Circulation. — 2005. — V. 111. — P. 261.
3. J.R. Dean. Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy. - UK: John Wiley Sons Ltd, 2005. – 184p.

L-КАРНОЗИН: СУБЛИМАЦИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Егоркина В.С., Тюнина В.В., Краснов А.В., Жабанов Ю.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
isuct-studlab@mail.ru

Дипептид L-карнозин (β-аланил-L-гистидин), обладающий антиоксидантными и терапевтическими свойствами, является перспективным препаратом для использования в клинической практике: он нетоксичен, полностью метаболизируется в организме человека, не накапливается в тканях при длительном применении. Однако для более эффективного применения карнозина необходим ряд исследований его биологической активности, которая тесно связана со структурой молекулы. В связи с этим, проведены экспериментальное изучение сублимации данного вещества и квантово-химические расчеты его структуры. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара исследована сублимация L-карнозина. Установлено, что при нагревании данное вещество разлагается, о чем свидетельствует полученный масс-спектр, который не воспроизводится и содержит большей частью легкие ионы.

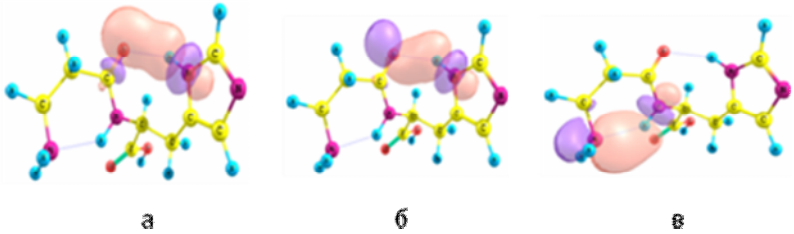


Рисунок 1 – Взаимодействие связывающей (LP) и разрыхляющей (BD*) орбитали в молекуле L-карнозина: а – LP1(O)→BD*(NH), б – LP2(O)→BD*(NH), в – LP(N)→BD*(NH)

Вследствие существования множества низкоэнергетических конформеров молекулы L-карнозина, теоретические исследования выполнены в два этапа. На первом этапе полуэмпирическим методом AM1 проанализированы возможные конформеры дипептида, обусловленные торсионным движением (∠NCCC, ∠OCCC). На втором этапе проведены квантово-химические расчеты четырех наиболее низкоэнергетических форм из 32 возможных конформеров L-карнозина с использованием пакета программ Gaussian_03. Оптимизация геометрии молекул, расчеты их энергии и частоты колебаний выполнены с использованием гибридного функционала B3LYP с базисом 6-31++G**. Показано, что в молекуле L-карнозина возможно существование двух водородных связей (рис. 1). Проведен NBO-анализ распределения электронной плотности на атомах. Получены значения энергии перекрывания E^{HB} и величины перенесенного заряда $q_{ст}$ с орбитали каждой из двух неподеленных электронных пар атома кислорода во фрагменте бета-аланина на разрыхляющую орбиталь NH-связи в имидазольном кольце

гистидинового фрагмента дипептида, а также неподеленной электронной пары атома азота во фрагменте бета-аланина на разрыхляющую орбиталь NH-связи гистидинового фрагмента дипептида. Указанные водородные связи стабилизируют структуру молекулы. Результаты теоретического исследования можно использовать в QSPR-моделях для оценки энтальпии сублимации и определения показателей, характеризующих биоактивность данного соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-31758мол_а.

152 ДВУМЕРНАЯ ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ НУКЛЕАЦИИ ПРИ НАЛИЧИИ КОНФОРМАЦИОННОГО ПОЛИМОРФИЗМА

Ходов И.А.[1,2], Ефимов С.В.[2], Клочков В.В.[2], Киселев М.Г.[1]
[1] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2] *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия*
iakh@isc-ras.ru

Твердые вещества с одинаковым химическим составом, но различной структурой кристаллической решетки принято называть полиморфными формами, а явление отвечающее молекулярным механизмам, обусловливающим такое различие – полиморфизмом. Изменение полиморфной формы во время производства лекарственных средств может оказать негативное влияние на биодоступность и растворимость фармацевтических препаратов. Поэтому предсказание кристаллических форм лекарственных соединений является ключевой задачей современной кристаллохимии. Полиморфная решетка может определяться не только молекулярной упаковкой кристалла, но и различными конформациями молекул. Такое явление называют конформационным полиморфизмом. Присутствие различных конформеров молекул в насыщенном растворе вносит дополнительную степень сложности в механизмы кристаллизации полиморфов. Кристаллизации является процессом многоступенчатым, и ключевыми факторами, определяющими полиморфную форму, являются: степень пресыщения, тип растворителя, наличие добавок и конформационный состав молекул в растворе.

Мощным методом, позволяющим производить контроль большинства вышеперечисленных параметров, является двумерная спектроскопия ЯМР. Современные методы двумерной спектроскопии ЯМР позволяют не только определять конформационный состав молекул, но и оценивать влияние растворителя на процесс нуклеации. В данной работе будут представлены современные подходы в ЯМР спектроскопии применительно к описанию процесса нуклеации лекарственных соединений из насыщенных растворов при наличии конформационного полиморфизма [1-3]. Будет представлена оценка возможности влияния негативных факторов (спиновая диффузия, релаксационный фактор, t1-шум и др.) на точность оценки конформационного состава малых молекул в насыщенных растворах.

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 поддержки фондов РФФИ (проекты № 16-03-00640 и 16-53-150007) и гранта президента РФ по поддержке молодых ученых (МК-9048.2016.3).

1. I.A. Khodov, S.V. Efimov, V.V. Klochkov, G.A. Alper, L.A.E. Batista de Carvalho, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2014, **65**, 65–73.
2. I.A. Khodov, S.V. Efimov, V.V. Klochkov, L.A.E. Batista de Carvalho, M.G. Kiselev, *J. Mol. Struct.,*2016, **1106**, 373–381.
3. S.V. Efimov, I.A. Khodov, E.L. Ratkova, M.G. Kiselev, S. Berger, V.V. Klochkov, *J. Mol. Struct.,* 2016, **1104**, 63–69.

156-1 ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ И АССОЦИАЦИИ ПРОЛИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ KCl ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Федотова М.В.[1], Дмитриева О.А.[1], Чуев Г.Н.[2]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Институт теоретической и экспериментальной биологии Российской академии наук, Пущино, Россия*
hebrus@mail.ru

Пролин (Pro), протеиногенная аминокислота, относится к числу природных биопротекторов, проявляющих мощное защитное действие в живых организмах, находящихся в условиях различных абиотических стрессов, таких как повышенное содержание солей в среде или перепады температуры. Установлено [1], что в подобных неблагоприятных условиях в цитоплазме клеток происходит накопление Pro, что, в свою

очередь, способствует как правильной осморегуляции и восстановлению водно-ионного баланса клетки, так и сохранению нативной конформации белков. Несмотря на важную биологическую роль Pro, механизм его протекторного действия до конца не понят. Предполагается [2], что защитный механизм, во многом, определяется гидратацией протекторов. Однако на сегодняшний день особенности гидратации Pro изучены, в основном, в воде [3]. Данные о его гидратации в водно-солевых растворах практически отсутствуют.
В докладе представлены результаты исследования особенностей гидратации и ассоциации цвиттер-иона Pro (Pro-ZW) в 2M водном растворе KCl в интервале концентраций пролина 0.6-1.4 m и диапазоне температур 298-328-348 K. Расчеты были выполнены методом интегральных уравнений в 1D- и 3D-RISM (Reference Interaction Site Model) приближениях с использованием пакета программ AmberTools (версия 1.5) [4]. Согласно полученным данным, рост температуры практически не оказывает влияния на структурные параметры гидратации Pro-ZW в водно-солевом растворе, в то время как увеличение содержания протектора в системе приводит к уменьшению гидратных чисел его гидрофильных групп на 8-11% и числа H-связей, образуемых этими группами с молекулами воды, - на 4-6%. Таким образом, в водно-солевом растворе как при стандартной, так и при повышенной температуре с ростом концентрации пролина в растворе наблюдается незначительная дегидратация молекул протектора фактически без переориентации молекул воды в его ближнем окружении. При этом между гидрофильными группами Pro-ZW и неорганическими ионами могут образовываться слабые ион-молекулярные ассоциаты вида (–COO-:K^+)aq и (–NH2+:Cl^-)aq. 3D-визуализация распределения молекул воды и неорганических ионов вокруг Pro-ZW показала, что в ходе ион-молекулярной ассоциации между самими неорганическими ионами может образоваться контактная ионная пара K^+-Cl^-.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-43-03004 –р_центр_а)

1. B. Schobert, H. Tschesche. *Biochim. Biophys. Acta,* 1978, **541**, 270–277.
2. S.N. Timasheff. *Biochemistry*, 2002, **41**, 13473–13482.
3. М.В. Федотова, О.А. Дмитриева. *Ж. физ. химии*, 2014, **88**, 801–804.
4. D.A. Case, T.E. Cheatham, T. Darden III, et al. *J. Comput. Chem.*, 2005, **16**, 1668–1688.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ ТМАО В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Кручинин С.Е.[1], Федотова М.В.[1], Чуев Г.Н.[2]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Институт теоретической и экспериментальной биологии Российской академии наук, Пущино, Россия*
hebrus@mail.ru

ТМАО (триметиламин N-оксид) – природный осмолит, компенсирующий осмотическое давление в живых клетках и обладающий биопротекторной активностью, благодаря которой предотвращается денатурация белков и стабилизируется их нативная структура в условиях абиотических стрессов (повышенных и пониженных температур, повышенных давлений, повышенных концентраций солей в среде и др.) [1,2]. Хорошо известна также защитная роль ТМАО против денатурирующего действия мочевины. На сегодняшний день накоплено много экспериментальных данных по защитному действию осмолитов в условиях стресса, однако молекулярный механизм этого действия окончательно не выяснен. Предполагается [3,4], что важную роль в подобном механизме играет гидратация биопротектора [3,4].
В работе представлены результаты исследования структурных особенностей гидратации цвиттер-иона ТМАО в бесконечно разбавленном водном растворе при T=277 K в широком диапазоне давлений (120–860 МПа). Расчеты выполнены методом интегральных уравнений статистической теории жидкости в 1D- и 3D-RISM (Reference Interaction Site Model) приближениях. Особенности гидратации осмолита обсуждаются на основе анализа парных и пространственных функций распределения. Согласно полученным данным, с ростом давления наблюдается уплотнение гидратной оболочки ТМАО. Об этом свидетельствует увеличение его полного гидратного числа, парциальных гидратных чисел его функциональных групп на ~14-16% и числа H-связей, образуемых ТМАО с молекулами воды, на 15.5%. Кроме того, рост давления приводит к некоторому уменьшению размера гидратной оболочки осмолита. Таким образом, повышение давления вызывает формирование плотноупакованной структуры гидратной оболочки ТМАО. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе данными.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-43-03004 –р_центр_а).

1. M. Auton, D.W. Bolen. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2005, **102**, 15065-15068.
2. P.H. Yancey, J.F. Siebenaller. *J. Exp. Biol.*, 1999, **202**, 3597-3603.
3. H. Wei, Y. Fan, Y.Q. Gao. *J. Phys. Chem. B.*, 2010, **114**, 557-568.
4. S. Paul,G..N. Patey. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 4476-4482.

ДИСПЕРСНАЯ ФОРМА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ В НЕПОЛЯРНЫЕ СРЕДЫ

Михаловский И.С.[1], Матвейко Н.П.[1], Бабодей В.Н.[2], Пчельникова А.В.[2]
[1]Белорусский государственный экономический университет
(кафедра физикохимии материалов и производственных технологий), Минск, Беларусь
[2]Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию, Минск, Беларусь
e-mail: jozef_m@tut.by

Введение полярных биологически функциональных соединений в среды с низкой диэлектрической проницаемостью представляет определенную проблему. В работе приведены результаты исследований по созданию коллоидной формы водорастворимых витаминов для введения их в масложировые продукты.

Дисперсии типа водная фаза – липидная среда получали с использованием метода ультразвуковой обработки молекулярных взвесей. В смесь глицеридов ненасыщенных жирных кислот (растительное масло) вводили водный раствор витаминов, например, композицию пиридоксина (B_6) и фолиевой кислоты (B_9). Отношение объемов водной фазы и глицеридной среды составляло 1:200. Создавали грубую эмульсию водной фазы с витаминами в глицеридной среде с применением роторной магнитной мешалки. Затем данную эмульсию обрабатывали ультразвуком с использованием установки ИЛ100-6/1 производства «Ультразвуковая техника – ИНЛАБ» (РФ) с магнитострикционным преобразователем электромагнитной энергии и водяным охлаждением. Частота ультразвуковых колебаний составляла 22 кГц, мощность 700 Вт. Диспергирование субстанции проводили с применением волновода с коэффициентом передачи акустической энергии 1:1. Готовый глицеридный коллоид водорастворимых витаминов хранили в темноте при температуре 20 ^{0}С.

Кинетику дисперсной фазы коллоида из глицеридов с витаминами исследовали по светорассеянию с помощью спектрофлуориметра СМ2203 производства «Солар» (РБ), работающего в режиме спектрофотометра. Анализировали зависимость оптической плотности образца коллоида от времени его инкубирования (режим «Кинетика»). Использовали кварцевые кюветы с оптическим путем образца 1 см в термостатируемых условиях (20 ^{0}С) при равномерном перемешивании с помощью конструктивно встроенной в кюветное отделение и программно управляемой магнитной мешалки. Интервал сканирования - 0,5 с. Ширина щели падающего света равнялась 2 нм.

С целью выбора длины волны для изучения кинетики зарегистрировали спектры поглощения приридоксина, фолиевой кислоты и глицеридов (рис. 1). Спектр поглощения глицеридов (вязкая жидкость) регистрировали без применения растворителей. Установлено, что, что на длинах волн более 700 нм отсутствуют поглощающие излучение хромофоры. Исследовали динамику изменения дисперсной фазы на длине волны 730 нм. Одноэкспоненциальная аппроксимация кинетики позволяет оценить порядок константы скорости деструкции дисперсной фазы, который составляет 10^{-5} $с^{-1}$. Выявлено, что дисперсная структура коллоида при комнатной температуре (18 – 20 ^{0}С) сохраняется длительное время, более 7 суток, что свидетельствует о возможности создания новых витаминных дисперсных материалов.

Таким образом, перспективным направлением создания масложировых продуктов, обогащенных водорастворимыми витаминами, является введение витаминов в составе глицеридных дисперсных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-КЛИНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ КРИСТАЛЛОДИАГНОСТИКИ МАСТИТА

Мартусевич А.К., Урюпова В.В., Мартусевич А.А., Иващенко М.Н.
ФГБОУ ВО «Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия», Нижний Новгород, Россия
ГБОУ ВПО «Кировская государственная медицинская академия» Минздрава России, Киров, Россия
ФГБУ «Приволжский федеральный медицинский исследовательский центр» Минздрава России, Нижний Новгород, Россия
cryst-mart@yandex.ru

Мастит является серьезным, социально значимым заболеванием, имеющим одновременно высокую актуальность как для медицины, так и для ветеринарии и зоотехнии. При этом, если у человека диагностика данного заболевания не представляет особых затруднений, то раннее выявление мастита у коров в условиях хозяйства может быть сопряжено со значительными трудностями. Поэтому сохраняет актуальность и практическую значимость поиск новых методов диагностики мастита коров, основанных на применении технологий биокристалломики, что и служило целью настоящего исследования.

Фундаментальным базисом исследований явилось открытие нашей научной группой феномена микроорганизм-ассоциированной кристаллизации (Мартусевич А.К. с соавт., 2005-2015), связанного со способностью микроорганизмами влиять на процессы кристаллизации внутри себя и во внешней среде. При этом характер данной модуляции видоспецифичен и может быть связан с патогенностью микроскопических агентов. Следует подчеркнуть, что подобной способностью обладают не только бактерии, но и вирусы и паразиты, в том числе – гельминты. Это позволило сформировать гипотезу о возможности изменения кристаллогенных свойств молока у коров, имеющих мастит, основанную на преимущественной бактериальной этиологии рассматриваемого заболевания.

Проведенные клинические исследования позволили подтвердить наличие мастит-ассоциированных сдвигов кристаллогенной активности изучаемой биологической жидкости. Так, у здоровых коров данный биосубстрат обладает относительно слабыми структурообразующими свойствами. Напротив, при манифестирующем или субклиническом воспалении молочных желез присутствующие в молоке патогенные микроорганизмы способствуют резкому нарастанию кристаллогенного потенциала биосреды. Есть также основания полагать о возможности дифференциально-диагностического поиска потенциального возбудителя мастита по характеру изменения дегидратационной структуризации молока. Это дает возможность производить направленный подбор схемы лечения мастита.

Выводы. Таким образом, приведенные нами экспериментально-клинические изыскания позволили создать базис для принципиально новой диагностической технологии в отношении мастита коров (приоритетная справка по заявке на изобретение «Способ диагностики мастита» №2015111884 от 01.04.2015 г.).

Исследование поддержано грантом Нижегородской области в области науки, техники и технологий 2015 года

ОЦЕНКА КРИСТАЛЛОГЕННОЙ АКТИВНОСТИ МОЧИ ЖИВОТНЫХ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ПРИ УРОЛИТИАЗЕ

Мартусевич А.К., Козлова Л.М., Ковалева Л.К.
ГБОУ ВПО «Кировская государственная медицинская академия» Минздрава России, Киров, Россия
ФГБУ «Приволжский федеральный медицинский исследовательский центр» Минздрава России, Нижний Новгород, Россия
ФГБОУ ВО «Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия», Нижний Новгород, Россия
cryst-mart@yandex.ru

Патология мочевыделительной системы в настоящее время занимает одно из первых мест по частоте встречаемости, о чем свидетельствует увеличившееся в последнее время число обращений в ветеринарные клиники владельцев домашних питомцев по вопросам профилактики и лечения мочекаменной болезни (МКБ). Несмотря на масштабность распространения заболевания, существуют трудности, связанные с постановкой точного диагноза и его верификацией. Все вышеперечисленное позволяет сформулировать цель нашего исследования, которая заключается в оценке диагностической значимости расширенной тезиокристаллоскопии мочи при уролитиазе (на примере котов).

Материал и методы исследования. Комплексный алгоритм включал получение мочи 24 здоровых котов и 32 животных, имеющих клинически значимую мочекаменную болезнь (МКБ). На следующем этапе производилось параллельное изучение кристаллогенных свойств и каталитической активности данных биосубстратов. Оценка кристаллоскопических и тезиграфических фаций осуществлялась при помощи собственной системы критериев (Мартусевич А.К., Гришина А.А., 2009). Статистическая обработка результатов исследования производилась с помощью встроенных функций электронных таблиц Microsoft Excel 2007 и Primer of biostatistics version 4.03.

Результаты. Моча котов, в норме обладающая умеренной кристаллогенной активностью, при мочекаменной болезни приобретает высокий уровень кристаллизуемости, сочетаемый с промежуточными значениями индекса структурности, а также существенной деструкцией образующихся кристаллических элементов. Указанные изменения кристаллогенного потенциала изучаемой биологической среды свидетельствуют о его резком нарастании при данной патологии, т. к. имеет место значительное увеличение скорости роста кристаллов. Это косвенно визуализируется по значимому росту индекса структурности ($p<0,05$), что трактуется как усложнение структуры кристаллов от преобладания одиночно-кристаллических элементов до практически полного насыщения кристаллоскопической фации дендритными образованиями. Подобное увеличение объема структур образца закономерно приводит к снижению плотности кристаллов в нем до уровня 10-20 в поле зрения ($p<0,05$). Патологический характер изменений свободного кристаллогенеза мочи котов при МКБ дополнительно подчеркивается выраженным увеличением степени деструкции фации по сравнению со здоровыми животными ($p<0,05$).

Таким образом, нами предложен принципиально новый метод ранней диагностики мочекаменной болезни – индивидуализированная урокристаллодиагностика, основанная на сравнительном изучении дегидратационной кристаллизации мочи здоровых животных и животных с патологией почек и мочевыводящих путей.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СКРИНИНГОВОЙ КРИСТАЛЛОДИАГНОСТИКИ И КРИСТАЛЛОМОНИТОРИНГА В ЛЕЧЕНИИ ПАЦИЕНТОВ С ДЕРМАТОЗАМИ

Кривоногова П.Л., Мартусевич А.К., Биткина О.А.
ГБОУ ВПО «Нижегородская государственная медицинская академия» Минздрава России, Нижний Новгород, Россия
ГБОУ ВПО «Кировская государственная медицинская академия» Минздрава России, Киров, Россия
ФГБУ «Приволжский федеральный медицинский исследовательский центр» Минздрава России, Нижний Новгород, Россия
cryst-mart@yandex.ru

Целью нашей работы явилось изучение влияния Акнекутана и Роаккутана на кристаллогенные свойства сыворотки кровиз больных с тяжелыми формами акне.

Материалы и методы. Под наблюдением находились 35 больных тяжелыми формами акне, в том числе 22 мужчины и 13 женщин в возрасте 15 – 35 лет (средний возраст 21,33 года), с разной длительностью заболевания: до 3 лет - 9 человек (25,7%), 4-7лет - 19 человек (54,3 %), 8-11 лет - человек(20 %). Произведено исследование характера собственной и инициированной кристаллизации различных биосубстратов (сыворотка крови, слюна) у данной группы больных с использованием методов классической кристаллоскопии и сравнительной тезиграфии. Базисным веществом в тезиграфическом тесте являлся 0,9% раствор хлорида натрия. Оценку кристаллоскопических и тезиграфических фаций выполняли с применением собственной системы параметров (Мартусевич А.К., Гришина А.А., 2009). Исследования проводились в двух группах: 26 пациентов в лечении использовали препарат Акнекутан, 9 пациентов - Роаккутан. Полученные данные были обработаны с помощью Statistica 6.0.

Результаты. Морфологический анализ фаций сыворотки крови и слюны пациентов с акне до лечения позволил выявить некоторые особенности структурообразования данных биологических жидкостей. Так, фациям последних присуща высокая кристаллогенная активность с преобладанием в высушенных образцах одиночно-кристаллических структур. Следует подчеркнуть, что для структурных элементов микропрепаратов пациентов с акне характерно наличие выраженных признаков деструкции. Краевая зона фаций сыворотки крови и слюны достаточно четкая, прослеживается по всему периметру образца.

К третьему обследованию (по завершении курса лечения) наблюдали принципиально различную степень нормализации кристаллогенных и инициирующих свойств слюны и сыворотки крови. Так, в высушенных образцах сыворотки крови пациентов, получавших Акнекутан, регистрировали максимальное приближение тезиокристаллоскопического «паттерна» к физиологическому уровню. В то же время у больных, лечение которых производили Роаккутаном, имели место существенные отклонения от нормы (уменьшение плотности кристаллических элементов и сложности их структуропостроения – по кристаллизуемости и индексу структурности фации). Кроме того, в данных микропрепаратах отмечали снижение выраженности краевой белковой зоны с нарастанием степени деструкции кристаллов.

Выводы. Проведенные лабораторные исследования демонстрируют различное метаболическое действие двух форм изотретиноина при сопоставимом клиническом эффекте в отношении пациентов с тяжелыми формами акне.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОГЕННЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ БОЛЬНЫХ С СОЧЕТАННОЙ КАРДИОЛОГИЧЕСКОЙ И ГАСТРОЭНТЕРОЛОГИЧЕСКОЙ ПАТОЛОГИЕЙ

Симонова Ж.Г., Мартусевич А.К., Ковалева Л.К., Лучникова Е.В.
ГБОУ ВПО «Кировская государственная медицинская академия» Минздрава России, Киров, Россия
ФГБУ «Приволжский федеральный медицинский исследовательский центр» Минздрава России, Нижний Новгород, Россия
ФГБОУ ВО «Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия», Нижний Новгород, Россия
cryst-mart@yandex.ru

Болезни органов пищеварения и сердечно-сосудистой системы занимают существенное место в структуре общей заболеваемости, представляя собой важную экономическую, социальную и медицинскую проблему. При этом взаимодействие между желудочно-кишечным трактом (ЖКТ) и сердечно-сосудистой системой

(ССС) представляет особый интерес. Так, патология ЖКТ может приводить к функциональным расстройствам ССС, возникающим опосредованно через вегетативную нервную систему. С другой стороны, в возникновении дисфункции последней значимую роль играют заболевания ЖКТ, в частности, описано повышение тонуса парасимпатической нервной системы, совпадающее с обострениями хронических заболеваний внутренних органов. Следует подчеркнуть, что, если патогенез изолированных ишемической болезни сердца (ИБС) и язвенной болезни (ЯБ) изучен достаточно подробно, то механизмы формирования и развития их комбинации дискутабелен. С этих позиций, раскрытие метаболических сдвигов, сопутствующих данной сочетанной патологии, является актуальным.

Цель исследования — сравнительная оценка результата кристаллообразования слюны и мочи пациентов с изолированных и сочетанных ЯБ и ИБС.

Материалы и методы. Нами производился забор слюны и мочи у 35 пациентов с изолированной ИБС, 48 – с ЯБ и 112 - с их сочетанием. Диагноз ИБС был установлен на основании клинического обследования, а также инструментальных методов (регистрация ЭКГ в покое и при физической нагрузке, суточное мониторирование ЭКГ по Холтеру, эхокардиография). Диагноз язвенной болезни верифицирован при фиброгастродуоденоскопии, а наличие хеликобактериоза - биопсийным методом и серологическим исследованием. Особенности собственного и инициированного кристаллообразования биологических субстратов оценивали при помощи системы полуколичественных параметров. В тезиграфическом тесте базисным веществом служил 0,9% раствор хлорида натрия.

Результаты. На основании проведенных исследований установлено, что рассматриваемая сочетанная патология вносит специфику в формирование кристаллогенных свойств фаций биологических жидкостей пациентов с ИБС и ЯБ. Эти результаты хорошо сопоставляются с данными, свидетельствующими о дизметаболических нарушениях, которые интегрируют изучаемые заболевания и обусловленных наличием Helicobacter pylori. Приведенные результаты не только подтверждают наличие метаболического ответа организма на рассматриваемый вариант коморбидности, но и могут послужить основой для разработки неинвазивных технологий мониторинга эффективности эрадикации Helicobacter pylori.

РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДА ТЕМПЕРАТУРНО-УПРАВЛЯЕМОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЕЛКОВ В ЗЕМНЫХ И КОСМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Безбах И.Ж.[1], Захаров Б.Г.[1], Стрелов В.И.[1], Чернышев Б.В.[2]
[1]*Филиал Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук Научно-исследовательский центр "Космическое материаловедение", Калуга, Россия*
[2]*Специальное конструкторское бюро Института радиотехники и электроники Российской академии наук, Фрязино, Россия*
kmikran@spark-mail.ru

Для решения прикладных задач генной инженерии и структурной биологии, а также для разработки новых лекарственных препаратов ощущается острая необходимость в получении высокосовершенных кристаллов белков. Кристаллы белков используются для установления пространственной структуры биомакромолекул методами рентгеноструктурного анализа.

Актуальной и важной задачей является разработка новых эффективных методов, аппаратуры и технологий получения высококачественных кристаллов биомакромолекул, в особенности в космических условиях (т.н. микрогравитация), в которых можно минимизировать влияние внешних воздействий и гравитации.

Предлагаемый авторами подход к решению проблемы получения кристаллов с высоким совершенством структуры заключается в реализации метода температурно-управляемой кристаллизации, обеспечивающего раздельное управление процессом кристаллизации белков на этапе зародышеобразования и в процессе дальнейшего роста.

Данный метод является более технологичным и более эффективным для получения высокосовершенных кристаллов белков по сравнению с традиционными. Управление температурой влияет на растворимость белков и скорость роста кристаллов, оставляя концентрацию неизменной. При этом появляется возможность регулировать количество зародышей и скорость роста кристаллов.

Разработанный образец научной аппаратуры в условиях наземной отработки и космического эксперимента практически реализовал метод температурно-управляемой кристаллизации белков. Этот метод за счет использования рентгеновских капилляров не требует большого количества растворов белка, исключает возможность повреждения кристаллов при проведении дифракционных исследований. Был успешно осуществлен алгоритм автоматического изменения температуры, позволяющий по определенному закону приближаться к требуемому пересыщению.

На автоматическом космическом аппарате (АКА) «Фотон-М4» (июль–сентябрь 2014 г.) были проведены успешные летные испытания аппаратуры при выращивании в условиях микрогравитации высокосовершенных кристаллов белка лизоцима.

Высокий уровень совершенства структуры полученных кристаллов модельного белка лизоцима – все эти кристаллы характеризуются уровнем дифракционного разрешения не хуже 1,54 Å – свидетельствует о перспективности использования данного метода и аппаратуры.
Для эффективного функционирования автоматизированной установки кристаллизации белков авторы считают необходимым создание вспомогательной и в то же время автономной установки для лазерной диагностики процессов зародышеобразования, которая в земных условиях может использоваться и для определения температурной зависимости растворимости исследуемых белков.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области (грант № 14-42-03119).

СИНТЕЗ ДИСКООБРАЗНЫХ ГИБРИДНЫХ SiO_2/Au НАНОЧАСТИЦ С ПЛАЗМОННЫМ РЕЗОНАНСОМ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Давыдова О.И., Алексеева О.В., Краев А.С., Агафонов А.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
olgaivdav@mail.ru

Болезнетворные бактерии, как известно, зачастую проявляют устойчивость к антибиотикам, непрерывно видоизменяясь при растущем количестве предлагаемых коммерческих лекарственных препаратов, поэтому сейчас особенно важно предложить надежные и мгновенные методы, инактивирующие бактерии. В последнее время разработаны методы, включающие золотые наночастицы дискообразной формы, ингибирующие бактерии (E.coli, синегнойной палочки), раковые клетки и вирусы путем термической инактивации в течение нескольких секунд[1,2]. Преимуществом золотых нанодисков перед сферическими частицами является возможность перестройки частоты поглощения плазмонного резонанса в ближнюю ИК область излучения («окно прозрачности биоткани») и способность преобразовывать энергию излучения в фототермическую. Однако облучение наночастиц резонансными наносекундными ИК-импульсами может приводить к их деструкции уже после первого импульса[3]. Внесение золотых наночастиц в матрицу нанопористого SiO_2 позволит увеличить устойчивость золотых дисков в выбранном режиме облучения. Кроме того, SiO_2 создает гибридную наночастицу с контролируемой пористостью, обеспечивающей лучшую адсорбцию бактерий на поверхности, а также возможность функционализации частиц биомакромолекулами и лекарственными препаратами. Целью работы было получение золотых нанодисков в матрице мезопористого диоксида кремния и физико-химический анализ полученного материала.
Синтез гибридных наночастиц SiO_2/Au проводили восстановлением раствора $HAuCl_4$ тетрагидроборатом натрия в изопропиловом спирте в присутствии 3-тримеркаптопропилтриметоксисилана, выполняющего роль антикоагулянта на первой стадии восстановления золотых наночастиц и источника SiO_2 в ходе золь-гель синтеза гибридного материала. В результате были получены коллоидные растворы нанодисков размером 400нм (рис.1), поглощающие в ИК области спектра при 1450нм. Наночастицы SiO_2/Au имели развитую площадь поверхности 28,6м^2/г и мезопористую структуру со средним размером пор 4нм и объёмной долей 48%.

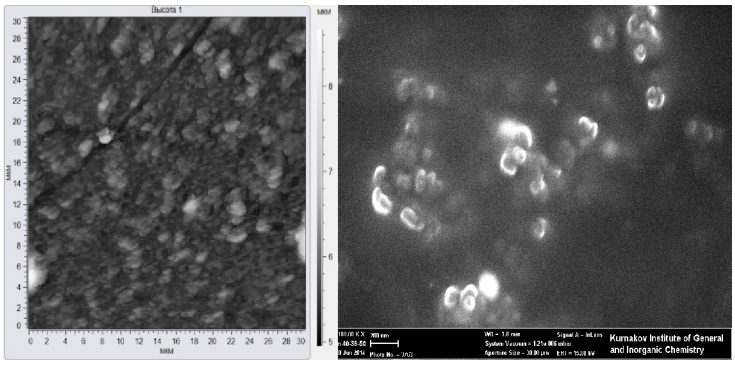


Рис.1. Микрофотографии СЭМ нанодисков

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-43-03034 - р_центр_а)

[1] G.M. Santos, F. Zhao, J. Zeng et al. *Nanoscale,* 2014, **6**, 5718-5724.
[2] J. Zeng, F. Zhao, J. Qi et al. *RSC Advances,* 2014, **4**, 36682-36688.
[3] E.Y. Hleb, D.O. Lapotko. *Nanotechnology*, 2008, **19**, 355702-355705.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ВАРФАРИНА ИЗ КОМПОЗИТОВ С ДИОКСИДАМИ КРЕМНИЯ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ

Долинина Е.С., Власенкова М.И., Романова Н.С., Губарев Ю.А.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Росси,
terrakott37@mail.ru

Многие лекарственные препараты, несмотря на их широкое клиническое применение, обладают серьезными недостатками и неудобствами в их использовании. К ним относится общепризнанный в

клинической практике антикоагулянт варфарин, применяемый для профилактики и лечения заболеваний сердца и сосудов. Важнейшими недостатками варфарина являются задержка его максимального терапевтического эффекта после приема дозы до 6 суток, а также сильные воздействия других лекарственных веществ и витамина К, поступающего в организм с пищей, на уровень концентрации варфарина в плазме крови.

Одним из путей улучшения фармакологических и потребительских свойств лекарственных препаратов является разработка новых систем доставки лекарственных веществ. Перспективным носителем для пероральной доставки является аморфный пористый диоксид кремния, который признан в России и во всем мире безопасной пищевой добавкой. Композиты варфарина с немодифицированным, фенил- и меркаптопропилмодифицированными диоксидами кремния были получены методом адсорбции из раствора при pH 1.6 и комнатной температуре, так как было установлено, что наибольшая адсорбция варфарина происходит в сильнокислой среде. В данной работе была изучена кинетика высвобождения варфарина из его композитов с указанными диоксидами кремния в среды, имитирующие желудочный сок и плазму крови (pH 1.6 и 7.4). Количество высвободившегося варфарина определялось спектрофотометрически. Исследования проводились при температуре 310 К.

Для определения кинетических параметров высвобождения и выяснения механизма процесса экспериментально полученные профили высвобождения были описаны наиболее часто применяемыми теоретическими моделями: кинетики нулевого, первого порядка, моделью Корсмейера-Пеппаса.

Исследовано влияние химической природы матрицы диоксида кремния и pH среды высвобождения на кинетические параметры процесса высвобождения лекарственного вещества и механизм процесса. Наблюдаемые особенности кинетических кривых высвобождения обсуждаются с точки зрения взаимодействий варфарина с поверхностью диоксидов кремния и влияния pH среды на эти взаимодействия. На основе полученных результатов был сделан вывод о пригодности данного метода приготовления композитов для разработки новой формы варфарина на основе пористого диоксида кремния с улучшенными фармакологическими характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00022

ВЛИЯНИЕ ТРЕГАЛОЗЫ НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА, АДСОРБИРОВАННОГО НА ПОРИСТОМ ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ

Долинина Е.С., Власенкова М.И., Парфенюк Е.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
evp@isc-ras.ru

Получение композитов функционально активных белков с пористым диоксидом кремния предоставляет богатые возможности для разработки новых технологий и материалов, используемых в медицине, косметологии, пищевой промышленности и т.д. Одним из наиболее распространенных и простых методов получения композитов белок-диоксид кремния является адсорбция. Однако вследствие своей высокой структурной подвижности при адсорбции молекулы белков могут изменять свою конформацию, что приводит к частичной или полной потере их физиологической активности. Поэтому важнейшей проблемой при разработке композитов белка с матрицей диоксида кремния является максимальное сохранение нативной структуры (а, значит, и функциональности) инкапсулированного белка.

Многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что полигидроксильные соединения, такие как глицерин, дисахариды, декстран способствуют сохранению третичной структуры белка, особенно в экстремальных условиях (при сушке, замораживании). В данной работе методом адсорбции из раствора были получены композиты бычьего сывороточного альбумина (БСА) с диоксидом кремния (ДК) в присутствии дисахарида трегалозы и без нее и изучено влияние трегалозы и ее количества на структурные изменения белка. Пористый диоксид кремния был получен темплатным золь-гель синтезом, используя сополимер Pluronic 123 в качестве темплата [1]. Полное удаление темплата из синтезированного образца доказано методом ИК-Фурье спектроскопии. Пористая структура синтезированного диоксида кремния была изучена методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота: средний размер пор составил 8.7 нм, объем пор – 0.42 $см^3$/г, удельная поверхность – 243 $м^2$/г.

Адсорбция БСА была проведена из буферного раствора с pH 7.4, начальная концентрация белка составляла 2 мг/мл. Содержание трегалозы в растворе варьировалось в соотношении 0 : 1, 4 : 1 и 10 : 1 (г трегалозы / г белка). Количество адсорбированного белка определялось методом УФ-спектроскопии как разница между его концентрациями в растворе до и после адсорбции. Структурное состояние адсорбированного белка изучалось методом ИК-Фурье спектроскопии твердых композитов и флуоресцентной спектроскопии суспензий композитов в указанном буферном растворе. На основании проведенных исследований сделаны выводы о влиянии трегалозы и ее количества в адсорбционной среде на структурные изменения адсорбированного БСА.

1. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024-6036

ВЫРАЩИВАНИЕ ЕДИНИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ БЕЛКА МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНО-УПРАВЛЯЕМОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Сафронов В.В., Кривоногова Н.В., Стрелов В.И.
Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук, Калуга, Россия
victor_safronov@yahoo.com

Для изучения пространственной структуры белков требуется получение структурно совершенных монокристаллов этих сложных биомакромолекул. Традиционно применяемые методы выращивания таких кристаллов, самым распространенным из которых является метод диффузии паров, не обеспечивают единичных центров зародышеобразования. Развиваемый нами подход заключается в развитии метода температурно-управляемой кристаллизации, обеспечивающего управление как процессом зародышеобразования, так и процессом роста биокристалла. Суть предлагаемого подхода заключается в следующем. В кристаллизационной пробе существует некоторое количество потенциальных центров зародышеобразования с разными порогами необходимого пересыщения. Начало роста кристалла в одном из них приводит к снижению концентрации белка в его окрестности, что подавляет появление других зародышей. Для реализации этого метода требуется изменять температуру достаточно медленно (Рис.1.) для того, чтобы диффузионные и конвективные процессы успевали выравнивать концентрацию в области пониженной температуры, где возможно зародышеобразование. Оптимальная скорость снижения температуры для выращивания кристаллов лизоцима (0.1 ºС/ч) была подобрана эмпирически в результате ряда экспериментов, см. Рис.2.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-42-03119 р_центр_а.

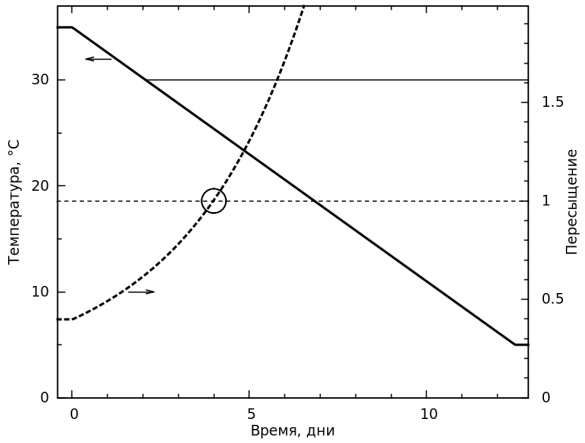


Рис.1. Изменение температур и пересыщения в ходе эксперимента по выращиванию кристалла лизоцима. Температуры в точке роста и объёме камеры показаны толстой и тонкой сплошной линией соответственно. Пересыщение показано пунктирной линией. Кружком обозначена область перехода раствора в метастабильное состояние.

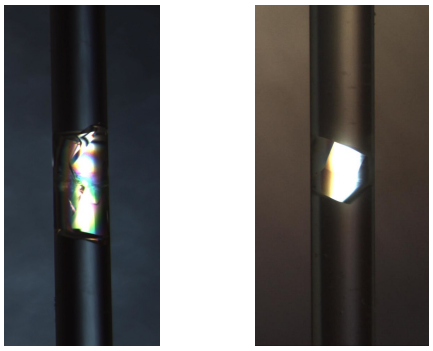


Рис.2. Кристаллы лизоцима, выращенные при одномоментном (слева) и постепенном, со скоростью 0.1°С в час (справа), изменении температуры в точке зародышеобразования. В первом случае произошло множественное зародышеобразование с последующим срастанием нескольких кристаллов. Во втором случае вырос единичный монокристалл. Диаметр капилляра равен 0.7 мм.

СИНТЕЗ, КИНЕТИЧЕСКИЕ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Иванова Ю.Б.[1], Семейкин А.С.[2], Мамардашвили Н.Ж.[1]
[1] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия,153045,. Иваново, ул. Академическая,1.*
e-mail: jjiv@yandex.ru
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет*
Россия ,153460 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7

Осуществлен синтез и изучена кинетика образования цинковых комплексов тетрафенилпорфина и его производных с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями в 4-положениях мезо-арильных фрагментов (5,10,15,20-тетра(4-R-фенил) - порфин, R: -OH, - NH_2,- Cl) в ацетонитриле в интервале температур 298-318К, проведены флуоресцентные исследования порфириновых лигандов и их

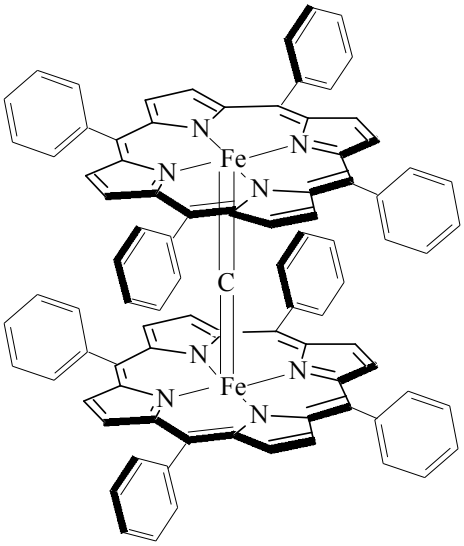
металлокомплексов. Установлено, что периферийные заместители в тетрафенилпорфине могут замедлять и ускорять реакцию образования цинковых комплексов в ацетонитриле, что отражается в изменении значений кинетических констант скорости: в случае введения электронодонорных заместителей (-OH, $-NH_2$) наблюдается увеличение констант скорости ~3 и 11 раз, а случае введения электроноакцепторного заместителя ($-Cl^-$) уменьшение в ~1.5 раза, по сравнению с незамещенным тетрафенилпорфином. Проведенные флуоресцентные исследования представленных соединений и их цинковых комплексов показали, что квантовые выходы (Q_x) для лигандов $H_2T(4-NH_2-Ph)P$, $H_2T(4-Cl-Ph)P$ и их металлокомплексов $ZnT(4-NH_2-Ph)P$, ZnT(4-Cl-Ph)P практически одинаковы, т.е. образование металлокомплекса существенно не изменяло фотохимические свойства молекул этих соединений, тогда как в случае свободного от замещения тетрафенилпорфина и его гидрокси-замешенного производного, образование комплекса сопровождалось тушением флуоресценции (Qx уменьшался практически в 3 раза). Сравнение квантовых выходов исследуемых лигандов показали в случае хлорзамещенного тетрафенилпорфина тушение флуоресценции (Qx уменьшался в ~1.6 раза), в случае амино-замещенного тетрафенилпорфина интенсивность флуоресценции возрастала (Qx увеличивался ~3.4 раза) Сравнение квантовых выходов исследуемых соответствующих металлокомплексов $ZnT(4-NH_2-Ph)P$ и ZnT(4-Cl-Ph)P, показали увеличение квантового выхода в 2 и в 10 раз соответственно, по сравнению с идентичными измерениями, проведенными для ZnTPhP и ZnT(4-OH-Ph)P, что свидетельствует о том, что цвет и интенсивность флуоресценции можно изменять введением гетероатомов в молекулу порфиринового лиганда. Полученные результаты могут быть использованы при синтезе и дизайне транспортных систем адресной доставки биологически активных соединений в тканях живых организмов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант №14-13-00232

СУБСТРАТНАЯ СПЕЦИФИЧНОСТЬ μ-КАРБИДОДИМЕРНОГО ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТА ЖЕЛЕЗА ПО ОТНОШЕНИЮ К АЗОТСОДЕРЖАЩИМ ОСНОВАНИЯМ

Зданович С.А.[1], Брюханова Т.И.[2], Зайцева С.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия*
saz@isc-ras.ru

Поиск и создание систем, которые способны имитировать ферментативные процессы и выступать эффективными катализаторами окислительно-восстановительных реакций, является важным направлением в химии макроциклических соединений. Несмотря на многочисленные исследования в этой области, остается актуальным изучение влияния конформационного и электронного факторов, а также координирующей способности синтетической системы на ее каталитические свойства и возможные превращения в ходе химических реакций. Активным компонентом такой системы успешно выступают тетрапиррольные комплексы переходных металлов, в частности железа. Работа любого фермента начинается со связывания им субстрата. Степень субстратной специфичности комплекса определяется его координирующей способностью. С целью изучения такой способности синтетических аналогов ферментов была изучена реакция μ-карбидодимерного тетрафенилпорфирината железа (IV) с азотсодержащими субстратами (диэтиламин, имидазол, 1-метилимидазол, 2-метилимидазол, пиридин). Использование органических оснований связано с тем, что они входят в состав медицинских препаратов с бактерицидными, противоопухолевыми, противоишемическими и антиаллергическими свойствами. Присутствие во внутренней координационной сфере комплекса азотсодержащих оснований существенно влияет на биологическую и каталитическую активность как их самих, так и системы в целом. Получены термодинамические характеристики исследуемого процесса. Установлено, что образование молекулярного комплекса сопровождается отчетливыми спектральными изменениями в ЭСП. Состав и структура молекулярных комплексов подтверждены с использованием различных физико-химических методов (видимая, ЯМР-, ИК-, масс-спектроскопии). Установлено, что устойчивость комплексов зависит от основности субстрата.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №15-03-04327-а).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООБМЕНА 5, 10 – ДИНИТРО – 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 – ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТА Cd(II) С ХЛОРИДАМИ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Звездина С.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия.
svvr@isc-ras.ru

Металообмен является наиболее важным типом реакций в биохимических реакциях образования металлоферментов и их функционирования. Реакции металлообмена в порфиринах протекают в биосистемах животных и растений и играют важную роль в регулировании процессов жизнедеятельности. Данный тип реакций относится к числу сложных ассоциативно-диссоциативных химических реакций обмена ионами металлов в лигандах. В общем виде уравнение реакции металлообмена можно написать следующим образом:

$$MP + M^{/}X_n(Solv)_{m-n} \rightarrow M^{/}P + MX_n(Solv)_{m-n},$$

где MP и $M^{/}P$ – металлопорфирины, $M^{/}X_n(Solv)_{m-n}$ – сольватокомплексы металлов.
Спектрофотометрическим методом изучена реакция металлообмена 5, 10 – динитро – 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 – октаэтилпорфирината Cd(II) с $CuCl_2$ и $ZnCl_2$ в ДМФА и ДМСО. Определены кинетические и энергетические параметры реакции металлообмена.
В ходе изучения реакции металлообмена 5, 10 – динитро – 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 – октаэтилпорфирината Cd(II) с $CuCl_2$ и $ZnCl_2$ в ДМСО установлено, что переметаллирование с хлоридом меди протекает гораздо быстрее, чем со хлоридом цинка. Реакция металлообмена данного металлокомплекса с $CuCl_2$ в ДМФА протекает мгновенно уже при 283 К.
Данная работа вносит фундаментальный вклад в область координационной химии порфиринов, т.к. реакции обмена ионами металлов в макроциклических лигандах широко используются для разработки новых методов создания селективных рецепторов под определенный тип субстрата, при синтезе труднодоступных комплексов природных и синтетических порфиринов, при изотопном обмене и конструировании систем адресной доставки лекарственных соединений.
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант №14-13-00232.

ЭНЕРГИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ОЛИГОМЕРОВ ХИТОЗАНА

Михайлов Г.П., Лазарев В.В.
Уфимский государственный авиационный технический университет, Россия
E-mail: gpmihailov@mail.ru

Важное свойство олигомеров хитозана (ХТЗ) – способность его функциональных групп к образованию водородных связей с участием гидроксильные групп, атомов кислорода пиранозного кольца и гликозидной связи, а также аминогруппы. Экспериментальные методы колебательной спектроскопии, как и другие, не могут дать полную информацию об особенностях внутримолекулярной водородной связи олигомеров ХТЗ, и поэтому важны результаты компьютерного моделирования. Цель работы – исследование влияния числа мономерных звеньев на энергию Н-связей.
В качестве модельных олигомеров ХТЗ рассматривались соединенные между собой β-1,4-глюкозидными связями две, три, четыре или пять молекул 2-амино-2-дегидрокси-β,D-глюкопиранозы. Оптимизация геометрии основных состояний ХТЗ на уровне теории функционала плотности (DFT) в приближении B3LYP/6-31++G(d, p) и расчет колебательных частот проводились с помощью программного пакета Gaussian 03. Рассчитаны молекулярные графы для кластеров $ХТЗ_n$ (n = 1−5) с помощью программы AIMALL. Энергия водородной связи рассчитывалась методом Эспинозы-Молинса-Лекомте (ЭМЛ) по формуле $E_{HB}(V) = -\frac{1}{2} V(a.u.)$ (1), где V – плотность вириала действующих на электроны сил, вычисленная в критической точке (3,–1). Кроме соотношения (1), энергия Н-связей типа OH…O/N (за исключением связей типа CH…N) оценивалась также по эмпирической корреляции, предложенной А.В. Иогансеном , E_{log} [кДж/моль]= 1.383 $(\Delta\nu - 40)^{1/2}$ (2), где Δν − сдвиг в сторону низких частот возмущенных валентных OH/NH колебаний.
Для олигомеров ХТЗ наблюдаются различные наборы меж- и внутризвеньевых Н-связей типа OH…O/N, CH…N. Количество Н-связей в комплексах $ХТЗ_n$ (n = 1−5) равно *2n−1,* где n − число звеньев. Количество Н-связей типа OH…O/N равно *n* , типа C-H…N (E_{HB} < 6 кДж/моль) ⊠ *(n−1)*, энергия которых рассчитывалась только методом ЭМЛ. Каждая связь C-H…N. дает малый вклад в энергию взаимодействия (примерно 6 кДж/моль), но большое число *(n−1)* таких слабых водородных связей делает комплекс более стабильным и их вклад (~ 25⊠40 %) в суммарную энергию Н-связей по мере увеличения числа звеньев становится важен. Суммарные энергии Н-связей комплексов $ХТЗ_n$

пропорциональны числу звеньев, увеличиваются примерно на 20 кДж/моль и равны, соответственно, 8.7 (n = 1), 27.8 (n = 2), 46.9 (n =3), 66.6 (n= 4) и 86.9 кДж/моль (n = 5) (расчет по формуле Иогансена (2)). С другой стороны, расчет только методом ЭМЛ показывает, что суммарные энергии Н-связей ($\sum E_{HB}(V)$) комплексов при переходе от $ХТЗ_n$ к $ХТЗ_{n+1}$ увеличиваются примерно на 33 кДж/моль и равны, соответственно, 18.5 (n = 1), 51.9 (n = 2), 85.2 (n =3), 117.6 (n= 4) и 152.4 кДж/моль (n = 5). Наблюдается значительное завышение суммарных энергий Н-связей в расчетах методом ЭМЛ по мере увеличения числа «сильных» Н-связей типа OH…O/N. Формула (1) получена на основании расчетных данных и даваемые ею значения энергии оказываются завышенными в случае «сильных» Н-связей.

СОКОНДЕНСИРОВАННЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАГНЕТИТА

Дроздов А.С., Виноградов В.В.
Университет ИТМО, Санкт-Петербург
drozdov@scamt.ru, vinogradoffs@scamt.ru

Магнитоуправляемые композиты привлекают большое внимание у ученых, как потенциальные средства адресной доставки лекарственных средств. Такие системы очень важны при терапии трудноизлечимых болезней, как способ локализации действующего вещества, что позволяет снижать дозы препаратов, и как следствие, снижать побочные эффекты. Это особенно важно в случае применения терапевтических ферментов, так как этот класс биомолекул имеет низкую стабильность и быстро инактивируется иммунной системой организма, что требует применения больших дозировок для достижения эффекта. Одним из наиболее распространённых методов создания магнитоуправляемых энзиматических систем является иммобилизация ферментов на поверхности наночастиц магнетита, при этом ферменты могут быть, как ковалентно присоединены к магнитному компоненту при помощи органических полимерных молекул, так и быть захвачены в слое диоксида кремния, покрывающим магнитное ядро. Главной из проблем, которая встает на пути реального применения подобных гибридов в медицине является сложность получения подобных композитов и жесткое регулирование допустимых для внутривенного введения материалов.

Нами впервые был разработан способ получения магнитоуправляемых энзиматических биоматериалов прямым захватом молекул фермента в матрицы, состоящие из нанокристаллитов магнетита. Данный процесс стал возможным, благодаря созданию нового метода синтеза сверхстабильных золей наночастиц магнетита без применения дополнительных примесей, таких как органические и неорганические полимеры, поверхностно-активные вещества и кислоты. Отсутствие посторонних компонентов позволяет таким коллоидам претерпевать необратимый золь-гель переход с образованием ксерогелевых матриц в порах которых могут располагаться биомолекулы. Захваченные в матрицу ферменты не теряют своей активности и способны осуществлять каталитические реакции даже при температурах, значительно превышающих температуру денатурации в свободном состоянии. Так, например, захват карбоангидразы, позволил увеличить температуру ее денатурации на 27 ^{o}C, благодаря чему фермент сохраняет свою каталитическую активность даже при 90 ^{o}C, в то время как в свободном состоянии его активность полностью теряется уже при 68 ^{o}C. Захват таких важных терапевтических ферментов, как кислотная фосфатаза и пероксидаза хрена повысил температуру их денатурации на 22 и 25 ^{o}C соответственно. Состав получаемых композитов полностью биосовместим и пригоден для внутривенного введения, что делает их перспективными агентами для магнитоуправляемой терапии.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-9109.2016.3

[1] Drozdov, A., Ivanovski, V., Avnir, D., Vinogradov, V. A universal magnetic ferrofluid: Nanomagnetite stable hydrosol with no added dispersants and at neutral pH. *J. Colloid Interface Sci.* **468**, 307–312 (2016).
[2] Drozdov, A., Shapovalova, O., Ivanovski, V., Avnir, D., Vinogradov, V. V. Entrapment of enzymes within sol–gel-derived magnetite. *Chem. Mater.* **28**, 2248-2253 (2016).

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЭТИЛЕНДИАМИНДИЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Логинова Е.С., Никольский В.М., Беляева С.А.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
jeniatver@inbox.ru

В медицине применяются вещества, в основе которых лежит природный продукт, нормализующий метаболические процессы в организме, связанные с минеральной недостаточностью, например, кальция и других необходимых для организма (медь, фтор, железо, марганец, молибден, фосфор, сера, цинк, кремний и т.д.).

Для целей устранения дефицита минеральных веществ нами предложена фармацевтическая композиция на основе биодоступного минерального комплекса этилендиаминдиянтарной кислоты (ЭДДЯК) с яичной скорлупой [1].
Для создания данной композиции к активному компоненту, а именно, минеральному комплексу этилендиаминдиянтарной кислоты с яичной скорлупой, взятому в дозе 1-2 мас.ч., добавляются вспомогательные вещества из расчета 6-20 мас. ч. В качестве вспомогательных веществ могут быть использованы такие вещества как: лактоза, сахароза, глюкоза ацетилфосфатцеллюлоза, глицин и т.п.; связующих вспомогательных веществ, могут быть взяты двуокись титана и т.п.; гельобразующих вспомогательных веществ: агар, пектин, желатин; жидкие сиропы для детей и т.п., красители, например, флуорозум, природные ароматизирующие вещества (экстракт лимона, апельсина, клюквы и т.п.).
Преимущества такой рецептуры:
- в состав фармацевтической композиции входят устойчивые комплексы микроэлементов, содержащихся в яичной скорлупе, с экологический безопасной пентадентатной этилендиаминдиянтарной кислотой. Высокая дентатность обеспечивает минимальный расход лиганда на единицу микроэлемента, т.е. на создание растворимой формы комплекса микроэлементов используется 3,6 мас.ч. скорлупы и только 1 мас.ч. ЭДДЯК. Как следует из таблицы, устойчивость усвояемых комплексов, например, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, в 10-100 раз и более выше, чем с глицином или лимонной кислотой [2];
- используемый минеральный комплекс этилендиаминдиянтарной кислоты с микроэлементами яичной скорлупы водорастворим, в отличие от просто измельченной нерастворимой в воде яичной скорлупы.

Таблица. Логарифмы констант устойчивости комплексов металлов, присутствующих в яичной скорлупе с глицином, лимонной кислотой и ЭДДЯК.

Лиганд	Металл-комплексообразователь				
	Ca^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
Глицин	0.75	8.25	7.50	-	-
Лимонная кислота	1.15	2.26	2.12	2.08	1.25
ЭДДЯК	4.23	18.46	10.89	8.67	13.21

1. Н.И.Копич, В.М. Никольский, Е.С. Логинова, Л.Н. Толкачева. Патент РФ № 2543352, опубл. 27.02.2015, бюл. №6 «Способ получения минерального комплекса с помощью этилендиаминдиянтарной кислоты».
2. Н.В. Семенова, И.Б. Помозова, А.В. Семенов. Патент РФ №2104012, опубл. 10.02.1998, бюл. 32 «Фармацевтическая композиция на основе природного продукта, нормализующая обменные процессы в организме».

СОЗДАНИЕ И ОЦЕНКА МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ КОНСТРУКЦИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Григоров И.Г., Сабирзянов Н.А.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
chemi4@rambler.ru

Поставленную перед специалистами в области материаловедения задачу – получить материалы для создания конструкций, надежно работающих в условиях, предлагаемых ортопедией и имплантологией, – невозможно решить без биокомпозитов. Сочетание органической и металлической компоненты должно гарантировать прочность и биоактивность имплантата. С другой стороны запуск такого изделия в производство требует технологичности его изготовления и низкой стоимости конечного продукта. Отвечающим всем этим условиям можно считать предлагаемый нами композиционный материал – высокопористая ячеистая металлическая матрица с покрытием из гидроксиапатита (ГАП). В качестве металлической основы были использованы высокопористый ячеистый титан и нитинол (TiNi), полученный по патенту [1]. ГАП для биоактивного покрытия синтезировали в соответствии с [2]. Были исследованы различные методы нанесения покрытия, а оптимальные защищены патентами [3, 4]. Оценку прочности полученных образцов проводили путем воздействия центробежной силы и их ультразвуковой обработке [5], а механические качества – методом микроиндентирования [6]. Важной характеристикой для внедрения таких изделий в медицинскую практику служит скорость остеогенеза, которая во многом определяется поверхностным рельефом. Морфологию поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе с формированием 3D-изображения из 2D в программе ScanMaster [7].

На основании полученных в результате исследований данных синтезированный биокомпозит может быть рекомендован для дальнейшего медицинского изучения.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-29-04868).

1. С.В. Борисов, О.П. Шепатковский, В.В. Тарасов и др. Патент РФ № 2465018, 2012.
2. Н.А. Сабирзянов, Е.А. Богданова, Т.Г. Хонина. Патент РФ №2406693, 2010.
3. С.В. Борисов, Е.А. Богданова, И.Г. Григоров, А.Н. Ермаков, В.Л. Кожевников, С.В. Смирнов, О.П. Шепатковский, А.Г. Широкова. Патент РФ № 2541171, 2014.
4. А.Г. Широкова, Е.А. Богданова, В.М. Скачков, С.В. Борисов, Н.А. Сабирзянов. Заявка на патент РФ № 2015116024, 2015.
5. Е.А. Богданова, В.М. Скачков, А.Г. Широкова, Н.А. Сабирзянов. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр., 2015, 7, 130-136.
6. А.Г. Широкова, Е.А. Богданова, В.М. Скачков, Н.А. Сабирзянов, С.В. Смирнов. XIII Российско-Китайский симпозиум с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии»: сборник трудов, 2015,1, 99-101.
7. И.Г.Григоров, А.Г.Широкова, Е.А.Богданова, В.М.Скачков, С.В.Борисов, Н.А.Сабирзянов. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр., 2015, 7, 179-185.

ALTERNATIVES TO "CO-CRYSTAL – SALT" TRANSITIONS IN GLYCINE CO-CRYSTALS AT LOW TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE: TWO NEW EXAMPLES AS A FOLLOW-UP TO A GLYCINE – GLUTARIC ACID STUDY

Losev E.A.*[1,2], Zakharov B.A.[1,2], Boldyreva E.V.[1]
[1]*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630128, Russia,*
[2]*Novosibirsk State University, Pirogova, 2, Novosibirsk, 630090, Russia.*
**E-mail: losev.88@mail.ru*

There are three "true" co-crystals of glycine with carboxylic acids (with no proton transfer from acidic component to basic one) reported up to now: those with glutaric (**GGa**), DL-tartaric (**GTa**) and phthalic (**GPh**) acids. The co-crystal of glycine with glutaric acid was obtained in two research groups independently [1, 2]. The behaviour of this co-crystal at low temperature and high pressure was investigated in our laboratory previously and first order phase transition was discovered [3, 4]. The present study was focused on the effect of variations in temperature and pressure on two other co-crystals of glycine - with DL-tartaric and phthalic acids.
Both co-crystals were stable on cooling down up to 100 K. The changes of unit cell parameters and in the geometry of the hydrogen bonds were followed. No phase transitions were detected, in contrast to **GGa** co-crystal.
On hydrostatic compression both **GTa** and **GPh** underwent reversible phase transformations, accompanied by fracture. In the high-pressure phases the main structural framework was preserved, the number of crystallographicaly independent molecules in the unit cell increased. In **GTa** dimers are squeezed together so that some hydrogen bonds get a three-centered character, and the interactions of one of the two glycine molecules change dramatically. The features of structural rearrangement and changes in hydrogen bond network were analysed using X-ray diffraction and spectroscopic data.
The work was supported by grants from RFBR (13-03-00795 A, 14-03-31866 mol_a, 16-33-60089 mol_a_dk), from RSF 14-13-00834 and by joint laboratory of NSU-ISSCM.

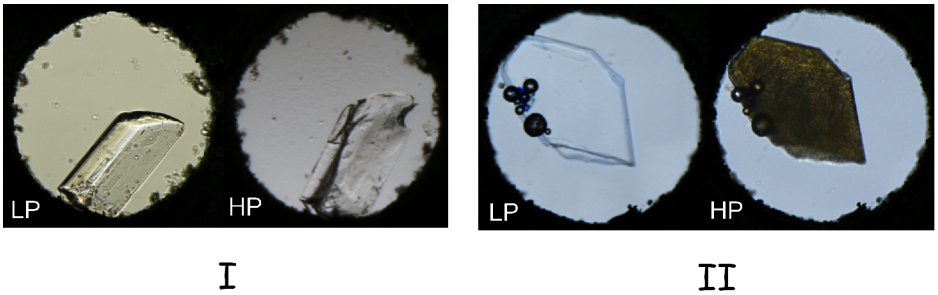


Fig. 1. The destruction of glycine co-crystals under high pressure. I – glycine-DL-tartaric acid co-crystal, II - glycine-phthalic acid co-crystal. LP – low-pressure phase, HP - high-pressure phase

[1] E.A. Losev, B.A. Zakharov, T.N. Drebushchak, E.V. Boldyreva. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2011, **67**, o297-o300.
[2] B. Riscob, M. Shakir, J. Kalyana Sundar, S. Natarajan, M.A. Wahab, G. Bhagavannarayana. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2011, **78**, 543-548.
[3] B.A. Zakharov, E.A. Losev, B.A. Kolesov, V.A. Drebushchak, E.V. Boldyreva. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2012, **68**, 287-296.
[4] B.A. Zakharov, E.A. Losev, E.V. Boldyreva. *CrystEngComm*, 2013, **15**, 1693-1697.

ВЛИЯНИЕ КОНКУРЕНЦИИ МЕХАНИЗМОВ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА СТЕРОИДНОГО ГОРМОНА ДЕГИДРОЭПИАНДРОСТЕРОНА

Морозов Ю.Н., Верная О.И., Чернышев В.В., Сергеев Г.Б
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
yunmor@mail.ru

Большинство методов получения наночастиц неорганических веществ неприменимо для синтеза органических наночастиц [1]. Нами разработана и запатентована криохимическая стратегия структурно-размерного синтеза органических наночастиц, включая лекарственные субстанции. Она применима к плохо растворимым в воде лекарственным субстанциям и не использует растворителей.
Предложены два варианта: статический и динамический.
Первый основан на получении наночастиц путем подвода молекул к холодной поверхности в условиях глубокого вакуума, исключающего их столкновения в газовой фазе. Образование и формирование наночастиц происходит по гетерогенному механизму на поверхности в условиях ограниченной подвижности.
В динамическом методе синтез наночастиц осуществляется в направленном потоке инертного газа – носителя. Градиент температур в потоке газа – носителя приводит к пересыщению паров исходного вещества, обеспечивающему гомогенное зародышеобразование и формирование наночастиц. Высокая молекулярная подвижность в газовой фазе увеличивает вероятность формирования наноформ с различной твердофазной структурой. Взаимодействие с поверхностью ведет к стабилизации.
Криохимическая технология применена для синтеза наночастиц эндогенного стероидного нейрогормона дегидроэпиандростерона (ДГЕА). Средний размер наночастиц ДГЕА, полученных статическим методом составляет 120 нм, динамическим, 100 нм.
ДГЕА образует несколько полиморфных модификаций. Осуществление гомогенного и гетерогенного механизмов формирования наночастиц позволяет предположить возможность получения разных полиморфов.
Методом п-РФА установлено, что статическим методом получены наноразмерные кристаллы, содержащие 85 % известной фазы ДГЕА FII. Динамический метод привел к получению новой кристаллической полиморфной фазы ДГЕА FVII с выходом 80 % [2].
Полученные результаты свидетельствуют о том, что различные механизмы формирования наночастиц для одной и той же лекарственной субстанции могут приводить к разным размерно–структурным состояниям.
Работа проведена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-03-05178\16.

1. Г.Б. Сергеев, *Нанохимия:* Учебное пособие, КДУ, Москва, 2015, 382 с.
2. V.V. Chernyshev, Yu.N. Morozov, I.S. Bushmarinov, A.A. Makoed, G.B. Sergeev, *Cryst. Growth Des.,* 2016, **16**, 1088 - 1095

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОРФОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОХШИХ КАПЕЛЬ ПЛАЗМЫ КРОВИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ РАКА ПРОСТАТЫ

Савков А.В.[1], Сергей М.А.[1], Булойчик Ж.И.[1], Зажогин А.П.[1], Маслова Г.Т.[1], Мавричев А.С.[2], Державец Л.А.[2]
[1] *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
[2] *РНПЦ онкологии и медицинской радиологии, Минск, Беларусь*
zajogin_an@mail.ru

К настоящему времени становится все более очевидно, что патологические изменения в организме человека имеют прямое отношение к самоорганизации биологических систем. Это убедительно подтверждается при изучении сравнительной морфологической картины высыхающих капель биологических жидкостей. На этом основании созданы диагностические тесты многих заболеваний [1].
Выяснение взаимосвязи качественно-количественного состава биосубстрата с его кристалогенным и инициаторным потенциалом является проблемой сегодняшнего дня для понимания способности биосистем к поддержанию физиологических возможностей организма.
В работе изучена динамика структурирования высыхающей на твердой поверхности капли плазмы крови (10 мкл) больных с диагнозом рак предстательной железы, а также локальное пространственное распределение кальция в высохших при комнатной температуре каплях методом лазерной многоканальной спектрометрии [2].

Связь между изменением морфологии капли и локальным пространственным распределением кальция по поверхности и слоям высохшей капли оценивали, используя метод ЛАЭМС для полуколичественного определения элемента.

На рисунке 1 представлены снимки фрагментов центральной части высохших капель плазмы крови двух пациентов, а также интенсивности линии Ca II (393,239 нм) в спектрах в зависимости от положения точки по диаметру капли и слоя.

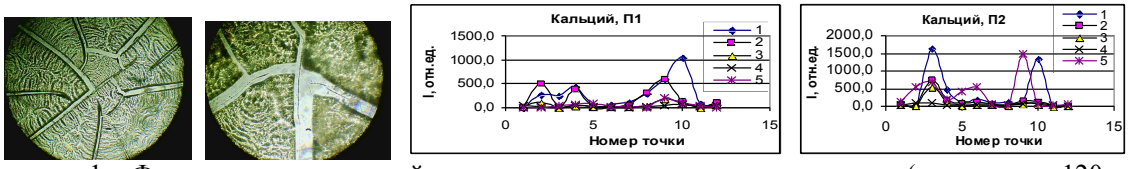


Рисунок 1 - Фрагменты центральной части высохших капель плазмы крови (увеличение 120 раз) и интенсивности линии Ca в атомно-эмиссионных спектрах в зависимости от точки поверхности и слоя (1-5 - номер слоя)

Морфоструктура образца плазмы крови пациента № 2 имеет специфические особенности и существенно отличается от структуры остальных образцов, в частности, образца № 1. Просматривается большое количество завитков, практически отсутствующих в других образцах**.** Было выяснено, что только пациент № 2 имел диагноз - рак простаты типа $T_{3в}$ N_1 M_0, диагноз остальных – T_{2c} N_0 M_0.

Дополнительным подтверждением этого диагноза явилось обнаружение отличий в локальном пространственном распределение одного из жизненно необходимых элементов кальция по диаметру высохших капель плазмы крови и в слоях.

Если у всех пациентов с раком простаты типа T_{2c} N_0 M_0 максимальная интенсивность кальция найдена практически только на поверхности или в верхних слоях высохшей капли, то у пациента № 2 максимальное содержание кальция приходится на самый нижний, пятый, слой капли. То есть, изменение соотношения биохимических составляющих биосубстрата находит отражение в изменении динамики процессов его самоорганизации, распределении элементов и может служить диагностическим тестом.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ДИАГНОСТИКИ ПАТОЛОГИИ ЧЕЛОВЕКА ПО МОРФОЛОГИЧЕСКОМУ И СПЕКТРАЛЬНОМУ АНАЛИЗУ ВЫСОХШЕЙ КАПЛИ КРОВИ

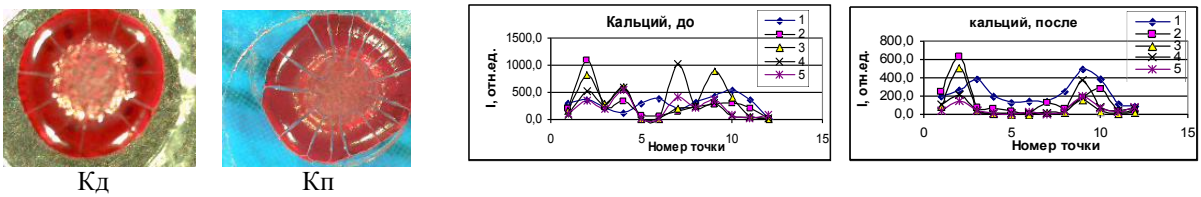
Зажогин А.П.[1], Булойчик Ж.И.[1], Нечипуренко Н.И.[2], Пашковская И.Д.[2]
[1]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
[2]*РНПЦ неврологии и нейрохирургии, Минск, Беларусь*
zajogin_an@mail.ru

Процесс функционирования белка, его фазовые переходы – основа его функционально-структурной деятельности в биологических системах. Они сопровождают все важнейшие динамические явления в живом организме и поэтому могут быть важным диагностическим тестом. В диагностических целях используется оптическая визуализация динамики процесса фазового перехода из жидкого в твердое состояние биологической жидкости (БЖ).

В работе оценены физико-химические изменения состояния биологических жидкостей в процессе лечения. Изучен процесс структурирования высыхающей капли крови, плазмы крови и спинномозговой жидкости (ликвора) пациентки с диагнозом невринома.

Связь между изменением морфологии капли и локальным пространственным распределением кальция по поверхности и слоям высохшей капли оценивали, используя метод ЛАЭМС для полуколичественного определения элемента

На рисунке 1 в качестве примера приведены снимки высохших на твердой поверхности капель крови пациентки до (Кд) и после (Кп) операции, а также локальное распределение Ca II (393,239 нм) в атомно-эмиссионных спектрах (по поверхности и по слоям высохшей капли). Диаметр высохшей капли равен примерно 6 мм.



Кд Кп

Рис.1. Структура высохших капель крови и распределение кальция по слоям

В процессе высыхания в капле наблюдается четкое образование белкового валика. Заметно, что после проведения операции радиальное растрескивание капли становится более упорядоченным, характерным для здорового человека.
Связь между изменением морфологии капли и локальным пространственным распределением кальция по поверхности и слоям высохшей капли оценивали, используя метод ЛАЭМС для количественного определения элемента [1]. Кальций выбран, поскольку он является одним из жизненно необходимых элементов организма. Более того, он - наиболее активный коацерват в белковой среде, образует связи с амино- и карбоксильными группами белковых молекул, информативен и надежен в определении.
До операции виден явный разброс содержания кальция, после операции происходит заметное выравнивание его концентрации с явным превалированием содержания по краям капли, где расположен белковый валик, что напоминает распределение кальция в высохшей капле БЖ здорового человека. Также отмечено снижение и приближение к норме концентрации кальция после операции.
Таким образом, оценка количественных изменений общего содержания, локального пространственного распределения кальция и морфологии высохшей капли БЖ позволяют с большой долей достоверности не только проводить диагностику, но и контролировать процесс лечения.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ЛЕЧЕБНЫЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ ДЛЯ ВАНН

Давлатшоева Дж.А.[1], Рахимова М.М.[1], Исматов А.К.[1], Рахмонов И.Р.[1], Азизова Р.К.[1], Шукурова Н.Я.[2]
[1]*Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан*
[2]*Таджикский государственный медицинский университет им. Абуали ибни Сино, Душанбе, Таджикистан*
muboshira09@mail.ru

Жизнь современного человека наполнена различными стрессовыми ситуациями и риском, высокими психологическими, информационными и физическими нагрузками. С каждым днем все больше требуется препаратов с меньшей токсичностью и высокой активностью, что невозможно без фундаментальных и прикладных исследований в фармацевтической, органической, координационной химий, биологии и медицине.
Последние 15 лет медики часто предлагают использовать для снятия усталости, напряжения, аллергии различные ароматизированные и лечебные соли для ванн. Лечебные ванны можно принимать и для лечения некоторых заболеваний ЖКТ, сердца и суставов, как взрослым, так и детям, т.к. они без сомнения обладают противовоспалительным, обезболивающим и успокаивающим действиями.
Ассортимент солей достаточно велик, но на практике в первую очередь применяют морскую соль, которая содержит в своем составе минеральные вещества и элементы, благотворно воздействующие на весь организм человека. Кроме того, пользуются спросом соли различных минеральных источников и йодированный хлорид натрия.
Эффективность водных процедур зависит от состава, физико-химических свойств компонентов водного раствора. Положительные и отрицательные его ионы участвуют в формировании пространственной структуры белков, лигандов, нуклеиновых кислот и других органических веществ, а полярные молекулы растворяют разнообразные вещества: минеральные соли, простые спирты, сахара. Естественно, присутствие в воде различных веществ, изменение ее электропроводности приводит к изменению обмена веществ в живой клетке, усиливая либо тормозя ход биохимических реакций.
Использование одной поваренной соли для ванн уменьшает физиологически важное внутриклеточное соотношение элементов K^+/Na^+ и снижает общую концентрацию других, не менее важных ионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}), нарушая функционирование клеточных систем. Поэтому солевые составы для ванн с добавками различных экстрактов растительного и животного происхождения обычно оказываются более эффективными. Нами разработаны солевые составы для лечебных ванн с экстрактами базилика, мяты перечной, плодоягод можжевельника, лепестков роз, которые придают не только особый аромат, но и являются источниками макро- и микроэлементов, витаминов. Кроме того, в состав солей входят биологически активные, гетеровалентные комплексы железа (II) и железа (III) с анионами лимонной, салициловой, янтарной и уксусной кислот, способствующие транспорту кислорода и окислительно-восстановительным реакциям. Как показали испытания, все перечисленные гетеровалентные координационные соединения повышают лечебно-профилактическую эффективность и усиливают специфическую активность компонентов соли. Наибольшее положительное влияние на состояние человека оказывает солевой состав с цитратным гетеровалентным комплексом железа.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ И СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Солоненко А.П.
Омский государственный медицинский университет, Омск, Россия
annsolonenko@gmail.com

Постоянная потребность медицины в материалах для восстановления пораженных твердых тканей тела человека обуславливает актуальность исследований, направленных на поиск способов получения синтетических препаратов, обладающих свойствами биоактивности и биосовместимости. В этой связи ведется разработка подходов к синтезу фосфатов кальция (ФК) с заданными свойствами, их композитов с органическими и минеральными допантами. Перспективным представляется комбинирование ФК и силикатов кальция (СК) в одном материале ввиду активного участия SiO_3^{2-}-ионов в процессах репаративного восстановления и развития костной системы. Теоретически названные композиты могут быть получены совместным осаждением из растворов, поскольку компоненты являются малорастворимыми солями.

Цель работы - теоретическое исследование природы процессов кристаллизации в средах CaX_2 - M_2HPO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O и определение возможности и условий совместного осаждения фосфатов и силикатов кальция.

Теоретический анализ природы процессов фазообразования выполнен для водных сред состава CaX_2 - M_2HPO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O. Вычисления проводили при $\boldsymbol{x} = C_{Ca}/C_P = 1.70$, $C_P = 0.010 \div 0.040$ моль/л, $\boldsymbol{y} = C_{Si}/C_P = 0 \div 5$, pH = 7.0 ÷ 12.0, t = 25 °C и $C_{CO_3^{2-}} = 0.0339$ моль/л (открытая система). Для $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$, $Ca_8H_2(PO_4)_6{\cdot}5H_2O$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $CaSiO_3$, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ рассчитывали изменение величины энергии Гиббса в процессе их кристаллизации (ΔG) [1].

Установлено, что в изучаемых системах термодинамически вероятно осаждение $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$, $Ca_8H_2(PO_4)_6{\cdot}5H_2O$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $CaSiO_3$ и $CaCO_3$. При увеличении C_P, $\boldsymbol{y}$ и pH изменение энергии Гиббса в процессе кристаллизации солей стремится в область бо́льших отрицательных значений, термодинамическая устойчивость соединений нарастает. По уменьшению вероятности образования вещества образуют ряд: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 > Ca_8H_2(PO_4)_6{\cdot}5H_2O \approx CaHPO_4{\cdot}2H_2O > CaCO_3 > CaSiO_3$ (или $\approx CaSiO_3$ при pH $\geq$ 11). Согласно данным [2], формирование $Ca_8H_2(PO_4)_6{\cdot}5H_2O$ и $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$ при изучаемых значениях pH невозможно по причине неустойчивости солей из-за протекающего гидролиза (кинетический контроль прохождения реакций). ΔG кристаллизации $CaCO_3$ меньше ноля при всех уровнях варьирования параметров C_P, $\boldsymbol{y}$, pH, соль находится в метастабильном состоянии по отношению к гидроксиапатиту ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ГА). pH начала осаждения $CaSiO_3$ лежит в щелочной области и сдвигается в сторону меньших значений по мере увеличения C_P и $\boldsymbol{y}$. ΔG достигает -12 кДж/моль (при pH = 11 ÷ 12), что сопоставимо с энергией Гиббса кристаллизации $CaCO_3$. Таким образом, в изучаемых системах наиболее вероятна кристаллизация ГА, при щелочном pH и высокой исходной концентрации силикат-ионов совместно с ним возможно осаждение $CaCO_3$ и $CaSiO_3$.

1. S. Koutsopoulos, E. Dalas. *Journal of crystal growth*, 2000, **216**, 443-449.
2. S.V. Dorozhkin. *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**, 1061-1095.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ И pH СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ КРЕМНИЙХИТОЗАНСОДЕРЖАЩЕЙ СИСТЕМЫ

Малинкина О.Н, Шиповская А.Б., Фомина В.И.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия
Olga-Malinkina@yandex.ru

Гидрогелевые кремнийхитозансодержащие системы, получаемые с использованием биосовместимых полиолатов Si, проявляют антибактериальную, регенерирующую и транскутанную активности. Это определяет их применение в качестве мягких лекарственных форм для регенеративной медицины и фармацевтики. Дополнительным преимуществом является способ формирования таких систем посредством бескаталитического золь-гель синтеза. В результате гидролиза прекурсора образуется пространственная сетка ≡Si−O−Si≡, а макромолекулы хитозана служат темплатом процесса гелеобразования. При этом в качестве хитозансодержащих компонентов используют, как правило, моносоли высокомолекулярного хитозана − хлориды, ацетаты или формиаты [1]. Однако известно, что гелеобразная композиция на основе комплексной соли низкомолекулярного хитозана, в частности гидрохлорид-аскорбата, проявляет ярко выраженную противовоспалительную активность и перспективна для получения антимикробных препаратов с иммунокоррегирующими свойствами [2].

В настоящей работе рассматривается влияние концентрации компонентов (прекурсора, темплата) и кислотности среды на скорость гелеобразования кремнийхитозансодержащей системы на основе гидрохлорид-аскорбата хитозана. Глицериновый раствор $Si(OGly)_4$ концентрации 68% (C_{Si}=4.86%) получали по методике [3], комплексную соль – взаимодействием гидрохлорида хитозана (38 кДа, ЗАО "Биопрогресс") с аскорбиновой кислотой (х.ч., ЗАО "Вектон") в водной среде. Прекурсор и темплат смешивали в массовом соотношении 1:1 – 1:13, гомогенизировали 1 мин. Скорость гелеобразования фиксировали визуально по полной потере текучести системы.

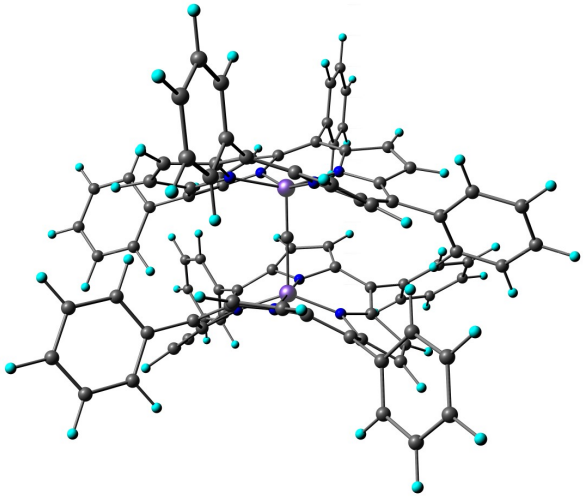
Исследовали кремнийхитозансодержащие системы следующего компонентного состава: 0-15.0 мас.% гидрохлорид-аскорбата хитозана, 3.3-34.0% $Si(OGly)_4$ (0.23-2.4% Si). Водородный показатель варьировали в диапазоне pH=2.1-5.5. Установлено, что в кислой среде комплексная соль хитозана оказывает ингибирующее действие на процесс гелеобразования, в слабокислой − катализирующее. Наряду с этим реакция поликонденсации $Si(OGly)_4$ протекает с образованием переходных силоксановых комплексов разной химической природы [3]. Выявлено, что повышение pH увеличивает скорость гелеобразования в ~60 раз, а повышение концентрации темплата и прекурсора – в ~4.5 раза. Полученные гидрогели представляют собой прозрачные монолиты желто-оранжевого цвета, переходящие при диспергировании в мазеподобное состояние. Найдено оптимальное соотношение концентраций компонентов в кремнийхитозансодержащей системе для получения кинетически стабильной мягкой лекарственной формы.

1. Е.В. Шадрина, О.Н. Малинкина, Т.Г. Хонина, А.Б. Шиповская и др. *Изв. Академ. наук. Сер. хим.*, 2015, 1633-1639.
2. А.Б. Шиповская, И.В. Зудина, В.И. Фомина, О.Н. Малинкина. *Бутлеровские сообщения*, 2015, **41**, 82-94.
3. Е.В. Шадрина. Автореф. дис…. канд. хим. наук, Екатеринбург. 2011.

АКТИВАЦИЯ ТРЕТБУТИЛГИДРОПЕРОКСИДА μ-КАРБИДОДИМЕРНЫМ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОМ ЖЕЛЕЗА (IV)

Симонова О.Р.[1], Тюрин Д.В.[2], Зайцева С.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия*
svz@isc-ras.ru

Комплексы порфиринатов переходных металлов широко используются в качестве имитаторовактивных центров окислительных ферментов, катализирующих различные реакции в биологических системах. Последние исследования показали, что хорошую каталитическую активность проявляют биядерные мостиковые комплексы железа, которые способны быстро отдавать или присоединять электрон.



Для понимания механизма активации пероксидов и дикислорода, установления активной частицы, участвующей в реакции окисления, определения структуры образующихся промежуточных продуктов необходимы дальнейшие систематические исследования окислительно-восстановительных свойств макроциклических тетрапиррольных комплексов переходных металлов.

С этой целью изучен процесс активации третбутилгидропероксида μ-карбидодимерным тетрафенилпорфиринатом железа (IV). Определены кинетические параметры и предложен механизм реакции. Показано, что активная форма образуется в результате координации пероксида атомом железа и последующего разрыва O-O связи. В зависимости от структуры макроциклического лиганда, природы пероксидов, аксиального лиганда и полярности растворителя возможны гомолитические и гетеролитические пути расщепления перекисной O-O-связи. Для мономерных железных комплексов наиболее выгодным является гомолитический разрыв связи [1]. В случае димерных комплексов железа с пероксидом определить однозначно наиболее вероятный путь разрыва O-O связи затруднительно. Идентификацию активной формы проводили с помощью видимой, ИК-, масс-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №15-03-04327-а).

1. Costas M. Selective C–H oxidation catalyzed by metalloporphyrins // Coord. Chem. Rev. 2011. Vol. 255. P. 2912-2932.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ КАЗЕИНА С ФЕНАЦЕТИНОМ

Герасимов А.В., Болдырев А.Е.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Alexander.Gerasimov@kpfu.ru

Одним из определяющих факторов при использовании твердых форм лекарственных препаратов является их поглощение в желудочно-кишечном тракте, которое в значительной степени определяется растворимостью препарата в воде. Плохорастворимые лекарственные препараты медленно всасываются по сравнению с веществами с высокой растворимостью, что определяет меньшую эффективность их действия. Кроме того, большую роль играет биосовместимость лекарственного препарата. Многие применяемые на сегодняшний день фармацевтические средства не обладают достаточной эффективностью ввиду низкой адресности их действия и недостаточной растворимости, что влечет за собой увеличение дозировок и, как следствие, рост числа побочных эффектов.
Одним из путей решения этой проблемы является создание композиционных магнитоактивных лекарственных препаратов на основе казеина, что позволит значительно уменьшить дозировку, сократить число побочных эффектов и увеличить эффективность самого препарата.
В настоящей работе были изучены теплофизические свойства композитов фенацетина с казеином. Установлено, что в случае двухкомпонентных систем не наблюдается образование твердых дисперсий.
При дополнительном введении в композит полиэтиленгликоля с молекулярной массой 950-1050 кристаллизация фенацетина не наблюдается, что свидетельствует об образовании твердых дисперсий лекарственного препарата.
Введение магнитных наночастиц в состав композита позволяет придать конечному продукту магнитные свойства, что может быть использовано при создании лекарственных препаратов с адресной доставкой.
Работа поддержана стипендией Президента Российской Федерации (СП-1423.2016.4).

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСИЙ ФЕНАЦЕТИНА

Герасимов А.В., Зиганшин М.А., Усманова Л.С.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Alexander.Gerasimov@kpfu.ru

При пероральном применении лекарственных препаратов одной из стадий, определяющих биодоступность, является их растворение в воде. Гидрофобные лекарственные препараты ограниченно растворяются в водных средах, что приводит к значительному уменьшению эффективности их действия. Использование в составе лекарственных форм твердых дисперсий таких препаратов позволяет значительно повысить их растворимость.
В последние несколько лет большой интерес среди химиков, биологов и фармацевтов вызывают нейтральные полимерные материалы, способные образовывать твердые дисперсии с различными лекарственными препаратами. Наибольшее распространение среди таких полимеров получили Pluronics – блок-сополимеры полиоксиэтилена и полиоксипропилена, а также полиэтиленгликоли.
Образование прочных межмолекулярных контактов полимерной матрицы с лекарственным препаратом может способствовать повышению его растворимости. В связи с этим информация об энергиях взаимодействия гидрофобных лекарственных препаратов с полимерами позволяет проводить оптимальный выбор полимерной матрицы для получения высокоэффективных лекарственных препаратов на основе твердых дисперсий.
В настоящей работе методом калориметрии растворения определены энергии межмолекулярных взаимодействий полиэтиленгликолей и Pluronic F127 с модельным гидрофобным лекарственным препаратом – фенацетином. На основании данных по растворимости рассчитаны термодинамические параметры процесса растворения. Установлено монотонное увеличение числа свободных молекул фенацетина при уменьшении его содержания в изученных композитах. Показано, что оптимальным солюбилизирующим агентом является полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1305-1595.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Костюченко А.В.[1], Кущев С.Б., Гончарова А.А.
[1]*Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия*
[2]*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*
av-kostuchenko@mail.ru

Задача синтеза композиционных покрытий, включающих биосовместимые нерастворимые в среде организма фазы (кристаллический гидроксиапатит (ГА, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), оксиды титана) и растворимые

(аморфный фосфат кальция, трехкальциевый фосфат ($Ca_3(PO_4)_2$)), связана с необходимостью получения адаптивных к внешним условиям покрытий металлических медицинских имплантатов нового поколения. В работе методами рентгеновской дифрактометрии, локального рентгено-спектрального анализа, атомно-силовой микроскопии исследован фазовый и элементный состав, рельеф поверхности, а методами наноиндентировании и испытаний на сдвиг – механические свойства исходных покрытий, полученных на поверхности титана методом высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) составной мишени из титана и ГА с последующей импульсной фотонной обработкой (ИФО) некогерентным излучением ксеноновых ламп (плотность энергии светового потока, поступающего на поверхность образца, 280 Дж·см$^{-2}$), и подвергнутых термостатированию (37ºС, 1-25 суток) в растворе-аналоге межтканевой жидкости (SBF, simulated body fluid) человека.

Установлено, что в процессе ВЧМР на ненагретых подложках формируются аморфные покрытия состава Ca-P-O-H-Ti. Впервые обнаружен эффект ИФО в ускорении процесса кристаллизации аморфных покрытий состава Ca-P-O-H-Ti с образованием в зависимости от дозы облучения и соотношения Ti/Ca фаз со структурой ГА, трехкальциевого фосфата $Ca_3(PO_4)_2$, оксидов титана TiO_2 (рутил, анатаз), перовскита $CaTiO_3$. Кристаллизация сопровождается развитием рельефа поверхности в большей степени для покрытий с соотношением Ti:Ca=1,2, в меньшей – для покрытий с Ti:Ca=0,6. Установлено, что ИФО исходных аморфных покрытий приводит к значительному повышению их твердости (до 10,9 ГПа) и многократному (до 29,0 МПа) увеличению адгезии.

Установлено, что в процессе термостатирования в SBF-растворе на поверхности необработанных и подвергнутых ИФО гетероструктур титан-покрытие протекают конкурирующие процессы растворения покрытий и роста микрокристаллов гидроксиапатита в результате биомиметического процесса. Термостатирование сопровождается снижением соотношения атомных долей Ca/P в покрытиях, более интенсивному на начальном этапе (1-3 сутки). Рельеф поверхности гетероструктур, прошедших ИФО, в результате термостатирования значительно развивается: однородный наноразмерный рельеф сменяется лабиринтным микрорельефом.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки (проект №523) и гранта РФФИ (№15-03-09186).

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НОВОЙ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ МЕТАЦЕТАМОЛА - ПЕРСПЕКТИВНОГО АНАЛОГА ПАРАЦЕТАМОЛА

Рычков Д.А.[1,2], МакГрегор Л.[3], Дребущак В.А.[1,4], Пулхэм К.Р.[3], Болдырева Е.В.[2]
[1]*Новосибирский государственный университет*
[2] *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН*
[3] *Университет Эдинбурга, Великобритания*
[4] *Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН*
rychkov.dennis@gmail.com

Полиморфизм молекулярных кристаллов очень важен для современной химии. Это обусловлено как значением полиморфизма для фундаментальной науки, так и значительным интересом со стороны фармацевтических компаний во всем мире. Хорошо известно, что изменения в кристаллической структуре могут сопровождаться изменением важных физико-химических свойств, таких как растворимость, скорость растворения, биодоступность, время хранения и т.д., многие из которых имеют критическое значение для лекарств.

Явление полиморфизма хорошо изучено для важнейшего фармацевтического препарата - парацетамола. В настоящее время установлено пять полиморфных модификаций, получаемых при различных температурах и давлениях. Литературные данные свидетельствуют о высокой токсичности парацетамола. Было показано, что его структурный изомер - метацетамол - в ряде случаев обладает меньшей токсичностью, что обуславливает потенциальное применение метацетамола как перспективного аналога парацетамола [1]. Несмотря на существенный интерес с биологической точки зрения, до наших исследований была известна только одна форма метацетамола [2].

Целью данной работы было получение новой полиморфной модификации метацетамола. Учитывая богатый опыт получения различных модификаций парацетамола, была разработана стратегия получения кристаллов метацетамола и их изучения комплексом физико-химических методов. В работе показаны трудности получения новой кристаллической формы метацетамола, а также пути их преодоления. [3]

Кроме непосредственного получения новой кристаллической формы метацетамола в работе показано, как преодолевались сложности получения новой формы, исходя из результатов применения комплекса физико-химических методов (ИК- и КР- спектроскопия, порошковая и монокристальная дифракция, методы термического анализа, количественное определение примесей методами ВЭЖХ УФ детектор и

ГХМС). В завершение определены условия стабильности новой формы, а также условия фазовых переходов двух полиморфных модификаций метацетамола.

Работа выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки РФ (проект 1828) и Российской Академии Наук, а также программы «Год за рубежом» Школы химии университета Эдинбурга.

[1] B. A Howell, S. Q. Siler, and P. B. Watkins. *Toxicol. Lett.,* 2014, **226**, 16-172.
[2] L. K. Hansen, G. L. Perlovich, and A. Bauer-Brandl., *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, 2006, **62**, o3627-o3628
[3] L. McGregor, D. A. Rychkov, P. L. Coster, S. Day, V. A. Drebushchak, A. F. Achkasov, G. S. Nichol, C. R. Pulham, and E. V Boldyreva, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 6183-6192.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРАХ

Николаева О.И., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И.
НИИ макрогетероциклических соединений Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
olgynja1975@mail.ru

В настоящее время актуальной и перспективной остается проблема создания новых функциональных материалов на основе различных сополимеров, модифицированных макрогетероциклическими соединениями (МГЦС). Иммобилизация на полимер-носитель соединений, имеющих определённую функциональную активность, передающуюся готовому материалу, дает возможность целенаправленно получать полимеры с необходимым комплексом свойств. С этой точки зрения большое внимание уделяется сополимерам N-винилпирролидона (ВП), которые находят широкое применение в различных областях науки, техники и медицины. Токсикологические, иммунологические и физиологические свойства поливинилпирролидона (ПВП) хорошо изучены. Реакционная и комплексообразующая способности N-винилпирролидона позволяют легко закреплять биологически активные соединения, в том числе МГЦС на полимерном носителе. Однако комплексы ПВП, как правило, обладают низкой стабильностью, и в связи с этим существует насущная потребность во введении в структуру ПВП функциональных групп для ковалентного связывания различных модифицируемых веществ.

Наиболее предпочтительным путем введения нужных функциональных групп в ПВП является сополимеризация ВП с функциональными мономерами, содержащими двойные связи. Кроме того, для разработки методических подходов синтеза и исследования функциональных материалов на основе тетрапиррольных МГЦС требуется информация о свойствах их макромолекул: конформациях, конфигурациях, молекулярно-массовых и реологических характеристиках.

В данной работе были получены сополимеры N-винилпирролидона и метилметакрилата различного состава в присутствии инициатора динитрил азобисизомасляной кислоты методом суспензионной сополимеризации. Идентификация всех полученных продуктов проведена ИК-, ЯМР ^{1}H-спектроскопией, элементным и химическим методами анализа. Молекулярно-массовые характеристики всех сополимеров (среднечисловая, среднемассовая молекулярные массы, полидисперсность, состав) определены с использованием метода гельпроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе марки «LC -20 “Prominence”» фирмы SHIMADZU при температуре 40°C и скорости потока растворителя 1 мл/мин.

Изучены реологические характеристики растворов сополимеров N-винилпирролидона и метилметакрилата в диметилформамиде в интервале температур 20-35ºC. Показано влияние температуры, молекулярной массы и состава сополимеров на их взаимодействие с растворителем, выражающееся количественно через параметры характеристической вязкости, константы Хаггинса, среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулярных цепей.

Дальнейшая модификация лактамного цикла ВП сополимеров до карбоксильных групп в достаточно мягких условиях, была заключительным этапом конструирования нового полимера-носителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, № 15-03-07548.

296 МЕТОД РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ВОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Масимов Э.А [1], .Багиров Т.О [1], .Бабашова З.М [2],. Прудько В.В [1], Багирова С.Р.[1]
[1]*Бакинский государственный университет,*
[2]*Университет Кавказ*
Баку, Азербайджан, baghirov-t@mail.ru

Метод распределения в водных полимерных двухфазных системах широко используется в качестве препаративного метода фракционирования, выделения и очистки биополимеров и биологических частиц.

Он основан на неравномерном распределении биополимеров (белков, нуклеиновых кислот, гликопротеинов и т.п.) и клеточных частиц (клеток, вирусов, субклеточных органелл и др.) между сосуществующими фазами водной полимерной двухфазной системы, образуемой в водной смеси двух разных по структуре фазообразующих полимеров, при концентрациях этих полимеров, превышающих определенный критический уровень. Благодаря тому, что растворителем в обеих фазах является вода, условия распределения биологических материалов в таких двухфазных системах оказываются не только достаточно мягкими для того, чтобы не повредить лабильные биологические структуры, но и способны оказывать защитное действие на распределяемые объекты. Вместе с тем, в литературе имеются лишь единичные данные об использовании метода распределения для определения относительной гидрофобности белков при различных патологиях. Относительная гидрофобность вещества является количественной характеристикой степени его сродства к водной среде, которая по определению отражает относительную интенсивность взаимодействий макромолекула-водная среда и, как известно из литературы, зависит от химического состава водной среды.

Предварительно определяли разделительную способность использованной двухфазной водной системы ПЭГ(6000)-$MgSO_4$ с помощью распределения веществ-маркеров – динитрофенилированных (ДНФ) аминокислот с неразветвленной боковой алифатической цепью.

Как было показано в литературе, в данном гомологическом ряду ДНФ-аминокислот с неразветвленной боковой алифатической цепью коэффициент распределения зависит от длины алифатической цепи молекулы согласно уравнению:

$$lnK = C + E \cdot n \qquad (1)$$

где К – коэффициент распределения данного члена гомологического ряда в данной двухфазной системе, n – число метиленовых групп в алифатической цепи молекулы распределяемого соединения, E и C – постоянные, характеризующие вклады полярных (ионная гидратация) и метиленовых (гидрофобная гидратация) групп в величину логарифма коэффициента распределения lnK, соответственно. Анализ величин E и C показывает, что между ними существует взаимосвязь, описываемая соотношением:

$$C = n^* \cdot E \qquad (2)$$

где n^* - коэффициент пропорциональности. Уравнение (2) указывает, что соотношение C/E постоянно в данной водной двухфазной системе и не зависит от полимерного состава сосуществующих фаз, хотя, как известно, зависит от ионного состава системы.

Многочисленными опытами было показано, что метод распределения в водных полимерных двухфазных системах может быть рекомендован для диагностики заболеваний сопровождающихся патологии в крови.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ДОСТАВКИ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Саутина Н.В., Биктимирова А.И., Маркова Ю.Д., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
n.sautina@mail.ru

Микроэмульсии представляют собой термодинамически устойчивые, оптически изотропные системы, исследование которых важно с точки зрения дермальной и трансдермальной доставки веществ. Их уникальные свойства проявляются благодаря взаимодействию компонентов с роговым слоем кожи и понижением его диффузионного барьера, а также способности увеличивать концентрацию и термодинамическую активность лекарств в месте нанесения. Введение препарата в виде микроэмульсии с нанометровым размером капель повышает скорость растворения в контактирующей водной фазе, что приводит к увеличению биологической доступности лекарственных средств. Целью данной работы являлось получение и исследование условий образования обратных микроэмульсий с применением классических синтетических ПАВ и ПАВ, полученных из природного сырья.

Синтезированы ряд микроэмульсионных систем с использованием в качестве стабилизатора анионных водорастворимых биоразлагаемых ПАВ, синтезированных на основе природных исходных – Sodium Cocoyl Apple Amino Acids и Sodium Lauroyl Oat Amino Acids, маслорастворимого эмульгатора Polyglyceryl-3 Methyglucose Distearate, яичного лецитина, а также классического синтетического ПАВ - оксиэтилированного алкилфенола со степенью оксиэтилирования n=8. В качестве неполярной фазы применялись нетоксичные масла с различной полярностью (вазелиновое и оливковое масло). Найдены закономерности между соотношениями компонентов внутри системы и видом образующихся надмолекулярных структур. Построены фазовые диаграммы, идентифицированы области существования жидкокристаллической, макро и микроэмульсионной фазы. Подобраны компоненты системы вода/ПАВ/со-ПАВ/масло для получения структур с заданными свойствами: минимальный размер капель и максимальная стабильность микроэмульсий, широкая концентрационная область существования и

высокая температура фазового перехода жидкокристаллической фазы. Исследованы реологические свойства синтезированных систем, показано резкое увеличение вязкости системы при изменении надмолекулярной организации и переходе от микроэмульсионных к жидкокристаллическим системам.
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00247 мол_а.

ОТНЕСЕНИЯ СИГНАЛОВ 13С ЯМР СТРИХНИНА В ХЛОРОФОРМЕ ПРИ ПОМОЩИ ГЕТЕРОЯДЕРНОЙ КОРРЕЛЯЦИОНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Чебрякова А.И. [1], Белов К.В. [2] Ходов И.А.[3,4]
[1] *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2] *Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[3] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия*
[4] *Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
iakh@isc-ras.ru

Идентификация химических соединений в растворе является важным этапам в исследовании кинетики формирования кристалла. Основным методом позволяющим производить качественную идентификацию таких соединений в растворе является ЯМР ^{13}C спектроскопия, однако отнесения сигналов даже простых органических лекарственных соединений не всегда является простой и однозначной задачей. Как было показано в работе [1] в литературе могут существовать разночтения в интерпретации отнесений сигналов ^{13}C для ибупрофена, однако при помощи современных методов гомо- (2D ^{13}C-^{13}C INADEQUATE) и гетероядерной (2D ^{1}H-^{13}C HMBC, 2D ^{1}H-^{13}C HSQC) корреляционной спектроскопии удалось получить однозначное отнесение сигналов ибупрофена в хлороформе. Кроме того, получение качественного и однозначного отнесения сигналов является важным для последующего конформационного анализа малых молекул лекарственных соединений в растворе [2-3].
Целью данной работы является получение отнесений сигналов ^{13}C ЯМР спектра для модельного соединения стрихнина в растворе хлороформа. Для достижения данной цели и проверки валидности отнесения линий ЯМР изучаемого соединения применялись современные виды градиентных модификаций двумерной гетероядерной корреляционной ЯМР спектроскопии: gradient-selected Heteronuclear Multiple Bond Correlation (gs-HMBC) и gradient selected Heteronuclear Single Quantum Correlation (gs-HSQC).
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 поддержки фондов РФФИ (проекты № 16-03-00640 и 16-53-150007) и гранта Президента РФ по поддержке молодых ученых (МК-9048.2016.3).

1. I.A. Khodov, S.V. Efimov, V.V. Klochkov, G.A. Alper, L.A.E. Batista de Carvalho, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2014, **65**, 65–73.
2. I.A. Khodov, S.V. Efimov, V.V. Klochkov, L.A.E. Batista de Carvalho, M.G. Kiselev, *J. Mol. Struct.,*2016, **1106**, 373–381.
3. S.V. Efimov, I.A. Khodov, E.L. Ratkova, M.G. Kiselev, S. Berger, V.V. Klochkov, *J. Mol. Struct.,* 2016, **1104**, 63–69.

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ РАСТВОРЕННОЕ ВЕЩЕСТВО–ПОЛЯРНЫЙ СОРАСТВОРИТЕЛЬ И СЕЛЕКТИВНАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА НА ПРИМЕРЕ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Одинцова Е.Г., Петренко В.Е., Антипова М.Л., Гурина Д.Л.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
vep@isc-ras.ru

Интерес к исследованию сольватации салициловой кислоты и ее производных в среде сверхкритического растворителя обусловлен не только перспективами применения современных сверхкритических технологий в фармацевтической промышленности, но и такими общетеоретическими вопросами, как влияние типа и расположения функциональных групп на растворимость соединений, близких по своей химической природе, а также роль специфических взаимодействий растворенное вещество – сорастворитель в процессе сольватации.

С использованием метода молекулярной динамики проведено исследование сольватных структур, образуемых салициловой кислотой и ее производными: ацетилсалициловой кислотой, метилсалицилатом, салициламидом и салицилатом натрия в сверхкритическом диоксиде углерода с добавкой сорастворителя (метанол.) Установлено, что механизм сольватации данных соединений различен. Салициловая и ацетилсалициловая кислота через атом водорода карбоксильной группы образуют с метанолом устойчивые водородносвязанные комплексы. Для метилсалицилата, у которого карбоксильный водород замещен метильным радикалом, локализация сорастворителя в ближайшем окружении не свойственна, а образование водородных связей с метанолом носит случайный, кратковременный характер. В случае салициламида селективная сольватация молекулами сорастворителя явно выражена, однако образования стабильных комплексов определенной конфигурации не происходит. Салициламид способен образовывать водородные связи с метанолом через несколько функциональных групп, но продолжительность существования данных связей невелика. За счет образования и разрыва этих связей происходит постоянная перестройка его сольватной оболочки. Салицилат натрия находится в сверхкритическом диоксиде углерода в виде недиссоциировавшей ионной пары, несмотря на присутствие сорастворителя. Ему свойственна наиболее высокая степень селективной сольватации молекулами сорастворителя, поскольку он способен образовывать устойчивые водородные связи с несколькими (до 6-ти) молекулами метанола одновременно, являясь по отношению к метанолу, в отличие от остальных рассмотренных соединений, акцептором водорода.

Образование водородных связей с сорастворителем является причиной увеличения растворимости полярных соединений в сверхкритическом диоксиде углерода. Если повышение растворимости салициловой и ацетилсалициловой кислоты в присутствии метанола – давно известное и неоднократно исследованное явление, то относительно остальных соединений, при том что процессы с их участием в среде сверхкритического флюида исследовались неоднократно, информации о влиянии сорастворителей в литературе нет. Основываясь на полученных данных об образовании водородных связей и селективной сольватации, можно предположить, что растворимость салициламида и салицилата натрия в присутствии метанола повысится, тогда как растворимость метилсалицилата изменится мало.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 14-03-00497-а).

КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ МОДЕЛЕЙ УСРЕДНЕНИЯ МЕЖЪЯДЕРНЫХ РАССТОЯНИЙ ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ 2-МЕТИЛ-4-МЕТИЛИДЕН-5-ОКСО-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Белов К.В. [1] Ходов И.А.[2,3]
[1] *Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[3] *Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия*
iakh@isc-ras.ru

Исследование конформационного многообразия молекул 2-метил-4-метилиден-5-оксо-3-карбоновой кислоты является важным с биологической точки зрения и вызывает растущий интерес за последние годы [1] , что делает ее на данный момент достаточно хорошо изученной. Данный интерес обусловлен, прежде всего, высокой конформационной лабильностью молекул данного соединения в растворе. С точки зрения спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера NOESY молекулы 2-метил-4-метилиден-5-оксо-3-карбоновой кислоты попадают в режим малых, что означает низкую чувствительность полученных спектров, не смотря на их высокое разрешение. Поэтому для данного вида экспериментов важно не только качественное измерение спектров, но и корректное усреднения межъядерных расстояний. В литературе на данный момент времени известно множество подходов для усреднения межъядерных расстояний [2], которые применяются в зависимости от типа внутримолекулярной подвижности исследуемых молекул. О корректности выбора моделей усреднения межъядерных расстояний ведутся споры [3,4].

С целью отработки подходов усреднения межъядерных расстояний была выбрана молекула 2-метил-4-метилиден-5-оксо-3-карбоновой кислоты, так как она хорошо изучена и обладает множеством видов внутримолекулярной конформационной лабильности. Были рассчитаны межъядерные расстояний для всех возможных конформеров и проведено сравнение полученных расстояний с результатами различных видов экспериментов ЯМР приведенных в литературе.

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 поддержки фондов

РФФИ (проекты № 16-03-00640 и 16-53-150007) и гранта Президента РФ по поддержке молодых ученых (МК-9048.2016.3).

1. A. Kolmer, L.J. Edwards, I. Kuprov, C.M. Thiele, *J. Magn. Res.*, 2015, **261**, 101–109.
2. I.A. Khodov, S.V. Efimov, V.V. Klochkov, L.A.E. Batista de Carvalho, M.G. Kiselev, *J. Mol. Struct.,*2016, **1106**, 373–381.
3. I.A. Khodov, M.G. Kiselev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov, *J. Magn. Res.*, 2016, **266**, 67–68.
4. C.M. Thiele, A. Kolmer, *J. Magn. Res.*, 2016, **266**, 69–72.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ $A1_2O_3$-ПИЛЛАРОВ СЛОИСТО-СТОЛБЧАТОЙ СТРУКТУРЫ Li^+-ДОПИРОВАННОГО ПИЛЛАРНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Карасев Н.С., Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
workingfish1992@lenta.ru

Получение и исследование свойств новых функциональных 2D-наноматериалов (сорбентов, носителей катализаторов, твердых электролитов и др.) на основе слоистых алюмосиликатов является одним из актуальных научных направлений. Вследствие сложного химического состава и микроструктуры функциональных материалов проблема оптимизации их характеристик для прикладных целей, и в частности твердых электролитов связана с определением механизмов переноса носителей заряда. Поэтому исследование электропроводящих свойств допированных легкими щелочными ионами слоисто-столбчатых структур с учетом их реальной микроструктуры является важной и актуальной задачей.
Метод импедансной спектроскопии позволяет в ряде случаев разделить и определить вклады от различных элементов микроструктуры в полную проводимость образца. Эффективность этого метода при исследовании пилларных материалов обусловлена тем, что большинство из них являются структурно неоднородными образцами, транспорт носителей заряда в которых имеет ряд существенных особенностей. Использование метода импедансной спектроскопии дает возможность получить дополнительную информацию об электрофизических свойствах пилларных 2D-наноматериалов, качественно и количественно описать вклады протонной и ионной (в частности, свободных ионов легких щелочных металлов) в их диффузионную проводимость.
Целью работы было изучение электропроводящих свойств исходного и допированного ионами Li^+ Al_{13}- и Al_{30}-пилларного ММ.
Измерения методом импедансной спектроскопии показали, что для Al_{13}- и Al_{30}-пилларных образцов ММ проводимость по ионам лития оказалась на несколько порядков выше электропроводности природного монтмориллонита. Наличие ансамбля пилларов в межслоевом пространстве обеспечивает ускоренную диффузию ионов лития по их поверхности и соответственно повышенную электрическую проводимость. В Al_{13}- и Al_{30}-пилларном ММ, допированном литием в температурном интервале около 370-420°C наблюдались температурные аномалии проводимости и которые отсутствовали у немодифицированного ММ. Их природа, по всей видимости, связана с химическими трансформациями $A1_2O_3$-пилларов и сопутствующими реакциями с переносчиками заряда - ионами лития. Отметим, что выполненные для допированного ионами Li^+ Al_{13}- и Al_{30}-пилларного ММ ДСК измерения не выявили сколь-нибудь значимых тепловых эффектов в этой области. На этом примере показано, что применение метода импедансной спектроскопии позволяет получить интересную дополнительную информацию о характере химических превращений как поликатионов Al_{13}, так и Al_{30} через промежуточную бемитоподобную модификацию в форму γ-$A1_2O_3$-пилларов в межслоевом пространстве ММ при формировании слоисто-столбчатой структуры 2D-пилларных наноматериалов.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-01016 а)

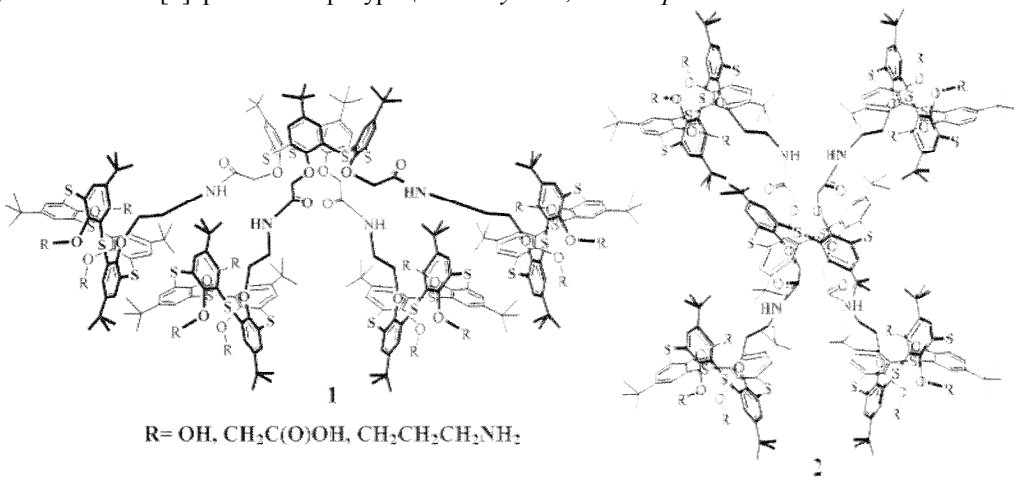
НАНОКАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Носов Р.В., Стойков И.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия
romanosow@mail.ru

Создание перспективных систем доставки лекарственных форм является интенсивно развивающимся направлением современной фармацевтической химии. Одним из приоритетных направлений развития данной области знания является использование различных гиперразветвленных структур (дендримеров и полимеров) в качестве систем доставки терапевтических форм.

Мультимакроциклические системы являются перспективными объектами для использования их в качестве систем доставки лекарственных форм, в связи с наличием в их структуре молекулярных полостей и с их способностью обратимо связывать разнообразные субстраты. Одной из широко используемых макроциклических платформ является *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арен. Свойства каликсаренов (существование нескольких конформаций, возможность функционализации различными фрагментами и способность фиксировать требуемую пространственную ориентацию центров связывания) делают их привлекательными строительными блоками для конструирования мультимакроциклических систем.

Для синтеза мультитиакаликсаренов в качестве ядра нами были выбраны тетракислоты на основе *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арена в конфигурациях *конус* и *1,3-альтернат.*



Взаимодействием тетрахлорангидридов кислот с соответствующими аминопроизводными *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арена, были получены пентакистиакаликс[4]арены **1** и **2** с различными терминальными функциональными группами. Структура и состав полученных полимакроциклических систем были охарактеризованы рядом физико-химических методов: ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК спектроскопии, МАЛДИ-МАСС спектрометрии и элементным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-02877) и финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-1015.2016-4).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ПС/C_{60}

Алексеева О.В.[1], Багровская Н.А.[1], СитниковаО.Г.[2], Назаров С.Б.[2], Клычева М.М.[2]
[1] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*
[2]*ФГУ Ивановский НИИ материнства и детства им. В.Н. Городкова Росмедтехнологий*
E-mail: ova@isc-ras.ru

В настоящее время проводятся интенсивные биомедицинские исследования фуллерена и его органических производных с целью создании новых лекарственных препаратов, предназначенных для терапии заболеваний человека. Антиоксидантная активность наноуглеродных частиц, обусловленная способностью поглощать и дезактивировать кислородсодержащие свободные радикалы, может быть использована при создании нейрозащитных препаратов. Однако биологические эффекты фуллерена определяются как условиями эксперимента, так и степенью диспергирования молекул фуллерена в среде или биологическом объекте. Поэтому особое внимание исследователей привлекают полимеры, обладающие фуллеренсвязывающей способностью, что позволяет получать нанокомпозиты с равномерным распределением наноуглеродных частиц.

Целью настоящей работы является исследование влияния природы растворителя при формировании фуллеренсодержащих нанокомпозитов на свободнорадикальные процессы окисления липидов в биологических жидкостях in vitro.

Для формирования фуллеренсодержащих полимерных композиций был выбран полистирол ПС (“Aldrich”, Germany), $M=1{,}4\cdot10^5$, полидисперсность M_w/M_n = 1,64 и фуллерены C_{60} («Фуллереновые технологии», Санкт-Петербург). Композиты готовили, растворяя отдельно навески ПС и C_{60} в органических растворителях (о-ксилол, толуол, хлороформ) и смешивая затем эти растворы в

необходимой пропорции. Концентрацию фуллерена в композите варьировали от 0,01 до 1,0 мас.%. Композиционные пленки получали методом полива раствора полимера на стеклянную подложку. Толщина пленки составила 70 мкм.

Биологическая активность пленок ПС и ПС/C_{60} была изучена по отношению к процессам перекисного окисления липидов (ПОЛ) в биологической жидкости (сыворотка крови) методами хемилюминесценции (ХЛ) и электронной спектроскопии. Количественно процесс ПОЛ характеризовали максимальной амплитудой свечения (Imax), тангенсом угла наклона кинетической кривой ХЛ (tga), светосуммой свечения (S), нормированной светосуммой (Z) за время измерения.

Выявлено влияние природы растворителя на антиоксидантые свойства полимерных материалов, сформованных из ароматических или алифатических растворителей. Обнаружена биологическая активность композитов ПС/$C_{60,}$ полученных из растворов в о-ксилоле и толуоле, в процессах окисления липидов в сыворотке крови. При одинаковой концентрации фуллерена в композите (0,1 мас. %), значение показателей ХЛ для биологической системы после контакта с пленкой, сформованной из о-ксилола, выше по сравнению с аналогичными параметрами сыворотки крови при воздействии пленки, образованной из толуола. Это объясняется более высокой растворимостью фуллеренов в о-ксилоле, чем в толуоле, что обеспечивает равномерное распределение наночастиц в полимерной матрице. Антиоксидантые свойства композитов ПС/C_{60}, сформованных из хлороформа, не выявлены.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-43-03034- р-центр-а.

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ПРОТОТИПА РОТОВОЙ ЖИДКОСТИ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОКИСЛОТ

Чиканова Е.С., Голованова О.А.
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия
chikanova_es@mail.ru

Кристаллизация в биологических жидкостях – сложный физико-химический процесс, зависящий от различных факторов. Особый интерес представляет исследование кинетики образования минеральных фаз из модельных систем, приближенным к физиологическим [1].

В работе изучено действие аминокислот (АК): глицина Gly, серина Ser, аланина Ala, аспарагиновой кислоты Asp ($C_{физ}$ и $C_{физ\cdot5}$); на кинетику кристаллизации (нуклеация – визуальный метод, рост – турбидиметрия, КФК-2) из модельного раствора слюны (S=25, 30, 35, pH=7.0, T=298 K). Установлено, что добавки АК могут уменьшать или увеличивать скорость зародышеобразования в зависимости от концентрации, природы АК и исходного пересыщения в растворе (табл. 1).

Таблица 1. Время периода индукции (сек) при варьировании концентрации АК

Пересыщение		Gly		Ser		Ala		Asp	
S	Без добавки	$C_{физ}$	$C_{физ\cdot5}$	$C_{физ}$	$C_{физ\cdot5}$	$C_{физ}$	$C_{физ\cdot5}$	$C_{физ}$	$C_{физ\cdot5}$
25	133	769	17	518	53	335	41	515	26
30	60	134	30	90	16	84	160	90	45
35	25	42	23	5	16	5	61	5	43

Сравнивая действие АК на скорость роста при разных пересыщениях и разных концентрациях, отмечено, что оно также неодинаково. При пересыщении S=25 наблюдается один участок кривой D=f(t), с увеличением пересыщения на кинетических кривых участков становится два. Рассчитанные графическим методом константы скорости имеют величину для S=25 и $C_{физ}$: Gly k= $8.4\cdot10^{-3}$ c^{-1}, Asp k= $8.9\cdot10^{-3}$ c^{-1}, Ser k= $11.3\cdot10^{-3}$ c^{-1}, Ala k= $16.3\cdot10^{-3}$ c^{-1}. Такие значения меньше полученных данных в работе [1], что говорит об ингибирующем действии АК. Но при S=35 и $C_{физ}$ константы скорости меняются: первый участок - Gly k= $43.1\cdot10^{-3}$ c^{-1}, Asp k= $47\cdot10^{-3}$ c^{-1}, Ser k= $61\cdot10^{-3}$ c^{-1}, Ala k= $55\cdot10^{-3}$ c^{-1}; второй участок - Gly k= $11\cdot10^{-3}$ c^{-1}, Asp k= $7.7\cdot10^{-3}$ c^{-1}, Ser k= $11.3\cdot10^{-3}$ c^{-1}, Ala k= $12\cdot10^{-3}$ c^{-1}. Скорость роста с увеличением пересыщения растет. Также изменяются массы образованных осадков через 24 часа эксперимента: для Gly при S=30 и $C_{физ}$ $m_{осадка}$ = 0.0200 г, а при $C_{физ\cdot5}$ $m_{осадка}$ = 0.0152 г. Схожие результаты получены для других АК во всем диапазоне пересыщений. Таким образом, наибольший ингибирующий эффект наблюдается при S=25 и физиологической концентрации АК. По данным всего эксперимента предложен ряд по ингибирующему действию АК: *Gly > Ser >Asp > Ala*. Данные оптической микроскопии показывают в целом ухудшение кристаллизации и уменьшение размеров кристаллитов. Данные ИК-Фурье-спектроскопии показывают факт адсорбции АК на поверхности вещества твердой фазы: колебания $–NH_2$ 1640-1630, 1530-1485 $см^{-1}$, колебания –COOH 1335-1330, 2120–2080 $см^{-1}$. Кроме того, ИК-спектры содержат полосы, характерные для фосфатов кальция.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (мол_а № 16-33-00684)

1. O.A. Golovanova, E.S. Chikanova, *Crystallography Reports* 2015, **60 (6)**, 970–978

МИКРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЛЮНЫ В КАПЛЕ НА СМАЧИВАЕМОЙ ПОДЛОЖКЕ

Чиканова Е.С.[1], Голованова О.А., Виноградова Ю.Г., Бугаева А.А., Маловская Е.А.
[1]*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия*
chikanova_es@mail.ru

Структурообразование в капле биологической жидкости (БЖ) представляет особый интерес. При достоверных изменениях фации БЖ исследуемых групп и контрольной возникает большая вероятность создания тест-методик диагностики состояния организма, в частности, физической нагрузки [1]. Цель работы – изучить микрокристаллизацию (МКС) ротовой жидкости спортсмена-баскетболиста на смачиваемой стеклянной подложке.

В эксперименте принимали участие спортсмены 18-22 лет. Образцы слюны собирали до и после тренировки, а также на утро следующего дня. Для установления типа МКС использовали методику кристаллизации в тонкой пленке. Полученные кристаллы рассматривали в микроскоп XSP-104 и делали снимки с разрешением 2048*1536 на камеру ToupCam UCMOS03100KPA. Полученные изображения оценивали по шестибалльной шкале [1].

В работе установлено, что наиболее часто до и после тренировки встречаются пробы, соответствующие 2-3 баллам (рис. 1). Из рисунка 1 видно, что после нагрузки происходят незначительные изменения МКС, что говорит о хорошей переносимости организмом тренировки. Резкое ухудшение МКС слюны (54.5% проб соответствуют 0 баллам) на утро следующего дня вызвано повышением вязкости слюны, вследствие обезвоживания организма за ночь.

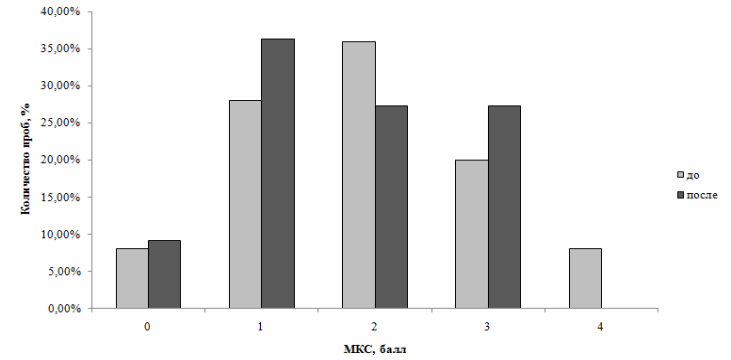


Рис. 1. Распределение типов МКС слюны спортсмена в процессе тренировки

Кроме того, неодинакова скорость кристаллизации в капле БЖ, соответствующей разным типа МКС: 4 балла - время роста кристаллов 3 мин 36 сек, 2 балла - 8 секунд (рис. 2). Такое изменение вызвано изменением химического состава слюны в процессе тренировки: уменьшение концентрации ионов кальция, фосфат-ионов, увеличение концентрации белка.

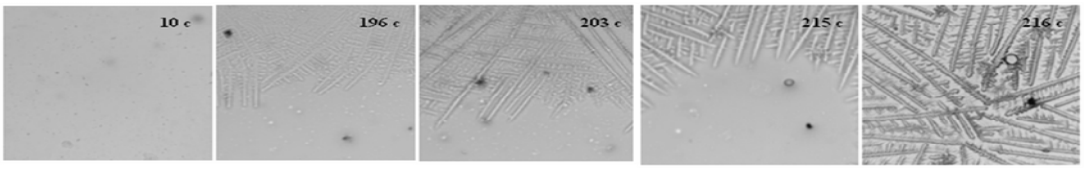


Рис. 2. Этапы высыхания капли слюны МКС 4 балла

1. Е.С. Чиканова, В.Г. Турманидзе, О.А. Голованова. *Вестн. Ом. ун-та*, 2015, **2**, 50–54

ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ ХЛОРИД – ДЕЙСТВУЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО АНТИСЕПТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Коротких О.П., Айрапетова Е.Р.
Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, СПб, Россия
korotkih@yandex.ru

Цетилпиридиния хлорид (ЦПХ, $C_{21}H_{38}NCl$) является одним из приоритетных катионактивных поверхностно-активных веществ (ПАВ), используемых в качестве действующего вещества в лекарственных препаратах. ЦПХ обладает сильным противомикробным действием, и входит в состав таких известных лекарственных средств как “Калгель”, “Септолете Нео”, “Новосепт Форте” [1]. Необходимо отметить, что детальное изучение его физико-химических свойств позволило бы

направленно искать материалы с требуемыми свойствами и предсказывать свойства новых лекарств. С другой стороны, более глубокие теоретические знания позволили бы находить новые применения систем, в состав которых входит ЦПХ.

Данная работа посвящена изучению одному из таких свойств, а именно поверхностному натяжению водных растворов ЦПХ в зависимости от концентрации, определению критической концентрации мицеллообразования (ККМ) при температурах 20 и 25 ^{0}С.

Чистота данного вещества подтверждена отсутствием минимума на изотерме поверхностного натяжения в области ККМ. Измерения поверхностного натяжения проводили методом отрыва кольца с применением прибора фирмы “Маркада”. В исследованном интервале концентраций и температур значение поверхностного натяжения понижается при повышении концентрации более чем на 20 мН/м, а при увеличении температуры – уменьшается на 2– 3 мН/м. Такое влияние температуры и концентрации ПАВ является характерным для растворов ПАВ [2].

Найденное значение ККМ имеет следующие значения : 20^0С – $1\cdot10^{-4}$ моль/ л и 25^0С – $9\cdot10^{-4}$ моль/л, и совпадает с величиной, полученной ранее нами методом вискозиметрии [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта СПбГУ 0.37.179.2014.

1. URL: www. http://medicalhandbook.ru/ (дата обращения 01.03.16)
2. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб. Химия, 1992. – С.280.
3. Kochurova N.N., Airapetova E.R., Abdulin N.G. and et. all. *Colloid. J.,*2012, **74** (5), 564– 568.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абрамович А.И. 77
Абросимова А.А. 181
Агафонов А.В. 8,97,98,99,102,106,114, 148,180,181,207
Агеева Т.А. 222
Аджиев С.З. 49
Азизова Р.К. 217
Айрапетова Е.Р. 229
Акопова О.Б. 101
Александров В.Д. 56
Алексеев А.С. 194
Алексеев Е.А. 92
Алексеев Е.С. 56
Алексеева О.А. 74,86
Алексеева О.В. 97,102,106,207,227
Алексеева О.М. 169,170
Алиев И.И. 55
Алиев И.Ш. 19
Алиев О.А. 55
Альмяшева О.В. 6,149
Альпер Г.А. 54,107
Ананьева Е.А. 129
Андреев О.В. 20,85
Андрианов Н.Т. 152
Анохин А.С. 152
Антина Е.В. 44,45
Антина Л.А. 31,32,40
Антипова М.Л. 174,224
Артамонова О.В. 125
Артемьев В.К. 97
Архипов И.А. 163
Архипов С.Г. 30,175
Астафьев В.В. 75
Афанасьев Д.А. 114

Б

Бабайкин Д.В. 43
Бабашова З.М. 222
Бабодей В.Н. 203
Багиров Т.О. 134,222
Багирова С.Р. 222
Багровская Н.А. 227
Баделин В.Г. 182,191
Баженов В.Е. 18
Бакеев Н.Ф. 85
Бакиров А.В. 114
Балакин Ю.А. 21,22
Балякин К.В. 78
Баранников В.П. 8,181
Баранов В.В. 12
Баранчиков А.Е. 119
Баринов С.М. 192
Баруздин Е.С. 116,118
Баско А.В. 40
Батыгов С.Х. 81
Безбах И.Ж. 206
Бездомников А.А. 135
Бектурганов Н.С. 124
Белобородова А.А. 72
Белов К.В. 224,225
Беляев А.Н. 125
Беляев В.В. 136,137
Беляева С.А. 212
Бердоносов С.С. 16
Биктимирова А.И. 223
Бирюков А.А. 130
Биткина О.А. 205
Бичан Н.Г. 71,121
Бледнова Ж.М. 110
Блохина С.В. 176,177,179,180
Богачев Н.А. 67,68
Богдан Т.В. 56,194
Богданова Е.А. 213
Божкова С.А. 191
Бойнович Л.Б. 135
Бойцова Е.Л. 199
Болдырев А.Е. 220
Болдырева Е.В. 30,70,72,175,221
Бондаренко Г.В. 138
Боровикова Л.Н. 172,175,184
Боровков Н.Ю. 161
Борщев О.В. 74,86
Бреховских М.Н. 81
Бричков А.С. 90
Бродова И.Г. 75
Брюханова Т.И. 210
Бугаева А.А. 229
Булкина Т.А. 137
Булойчик Ж.И. 215,216
Бумбина Н.В. 101
Бурдина Е.И. 91
Бурмистров В.А. 116,117,118,119
Бутман М.Ф. 226
Бычкова С.А. 96

В

Вавилова С.Ю. 79,105
Валуева С.В. 190
Варламова А.И. 163
Васильев А.Н. 171
Васильева О.И. 83
Веденяпин В.В. 49
Венер М.В. 16
Верная О.И. 215
Вершинина И.А. 173
Виноградов В.В. 212
Виноградова Ю.Г. 229
Витвицкий А.И. 23
Вихрова О.В. 133
Власенкова М.И. 207,208
Власов В.А. 42
Власов В.Н. 97
Волкова А.В. 43
Волкова Т.В. 176,177,179,180,181
Волошин А.Э. 86
Волынский А.Л. 85
Воробей А.М. 168,169

Воронин А.П. 165,166
Воронцов Д.А. 47
Вшивков С.А. 29
Г
Гаврон А.С. 61
Гагарин И.Д. 10
Газахова С.И. 101
Галанин Н.Е. 100
Галенко Е.О. 89
Галяметдинов Ю.Г. 159,223
Гамматаев С.Л. 19
Гаркушина И.С. 172
Гармашов С.И. 46
Гасымов Э.А. 55
Гатина Э.Н. 23
Гахраманова Г.Г. 159
Герасимов А.В. 220
Герасимова Л.Г. 38,39
Герасимова Т.В. 99
Герк С.А. 151
Гершанов В.Ю. 68
Гетте И.Ф. 10
Гилев Д.С. 17
Гиричева Н.И. 80,182
Глушенкова Е.В. 157
Гоглева О.А. 175
Гоголев Ю.Г. 50,51
Голованов Р.Ю. 40,41
Голованова О.А. 151,185,195,228,229
Головушкин Б.А. 92
Голубев А.Е. 41
Голубев В.А. 54
Голубев Н.В. 132
Голубев С.Н. 120
Голубчиков О.А. 34,173
Гончарова А.А. 220
Гопин А.В. 12,183
Гордина Н.Е. 101,103
Горнухина О.В. 173
Горобцов Ф.Ю. 147
Городецкий Р.С. 93
Гребенев В.В. 74,86
Грехова Е.Ю. 82
Гржегоржевский К.В. 10
Григоров И.Г. 213
Григорьев М.В. 89
Григорьева М.А. 191
Гридчин С.Н. 96
Гришина Е.П. 8,115,116,180
Гришина И.П. 186
Громов М.В. 58
Гроховская Т.Е. 114
Груздев М.С. 157,158
Губарев Ю.А. 207
Губарева В.Е. 142
Гулина Л.Б. 111,112
Гуревич Б.И. 78
Гуренко В.Е. 112
Гурина Д.Л. 54,174,224
Гуров А.А. 123
Гусаров В.В. 6
Гусева Г.Б. 44,45
Гусейнов Г.М. 88
Гусейнов С.С. 106
Гусейнова Э.А. 55
Гуськов А.П. 53
Д
Давлатшоева Дж.А. 217
Давыдова О.И. 106,114,207
Давыдюк А.В. 164
Данилов Ю.А. 133
Данилова И.Г. 10
Денисенко Ю.Г. 20,21,85
Дербенёв А.В. 155
Державец Л.А. 215
Дицина О.Ю. 80
Дмитриев А.В. 89
Дмитриева О.А. 201
Долинина Е.С. 207,208
Дребущак В.А. 221
Дремин М.В. 43
Дрозд К.В. 32,187,198
Дроздов А.С. 212
Дударева О.А. 186
Душкин А.В. 163
Дыбов В.А. 144
Дышин А.А. 64,138
Е
Евдокимова О.Л. 114
Евстигнеев В.С. 128
Егоркина В.С. 200
Егоров Г.И. 57
Егорова А.А. 131
Ежова Н.М. 172,175
Елисеева О.В. 64,138
Емельяненко А.М. 135
Емельяненко К.А. 135
Ерзунов Д.А. 156
Ермагамбет Б.Т. 124
Ефимов С.В. 201
Ефремов В.В. 104
Ефремова Е.П. 59
Ж
Жабанов Ю.А. 200
Жарникова Н.В. 182
Жернов И.В. 29
Жидкова И.А. 81
Жуков А.В. 143
З
Завадский А.Е. 79,105
Зажогин А.П. 215,216
Зайц А.В. 195
Зайцев В.В. 167
Зайцева С.В. 71,210,219
Зарембо В.И. 17
Зарембо Д.В. 17,46
Захаров Б.Г. 97,206
Захаров М.К. 95
Захаров С.Л. 22
Захарова Г.С. 93

Захарова И.М. 154
Звездина С.В. 211
Зданович С.А. 210
Здоровейщев А.В. 133
Здоровец М.В. 139
Зиганшин М.А. 220
Зимичева А.Н. 137
Зиятдинова Р.М. 159
Знойко С.А. 101
Зуев Н.А. 73
Зуева Г.А. 48,73
Зырянова К.С. 85
И
Иванов А.Н. 141
Иванов В.К. 119
Иванов К.В. 97
Иванов Р.Н. 95
Иванова Ю.Б. 209
Иващенко М.Н. 203
Ивлев Д.В. 72
Игнатьева Е.С. 132
Иевлев В.М. 5
Измайлов Р.Р. 185
Ильин А.А. 43
Ильин А.П. 43
Ильичёва А.А. 122,142
Ильичева Т.Л. 17
ИльяслыТ.М. 55,159
Ильясова А.Н. 31,32,40
Ионов А.М. 110
Исаева А.А. 130
Исмаилов А.М. 19
Исмаилов З.И. 159
Исматов А.К. 217
К
Казак А.В. 100
Казанский П.Г. 156
Казмичева О.Ф. 80
Калинина Е.Г. 94
Калинкин А.М. 78
Калинкина Е.В. 78
Калмыков С.Н. 171
Камакин Н.Ф. 165
Каманина Н.В. 6
Канюков Е.Ю. 139,140
Капралова Т.С. 150
Карасев Н.С. 226
Каргин И.Д. 77
Касенов Б.К. 124
Касенова Ш.Б. 124
Каширский Д.А. 148
Кашменский Д.С. 48
Квок Х.С. 137
Кидяров Б.И 63,64
Киппер А.И. 172
Кириленко Д.А. 23
Кириллова С.А. 149
Кирсанов Е.А. 161
Киселев М.Г. 64,72,138,201
Киселев М.Р. 80
Киселёва М.М. 138
Клочков В.В. 201
Клычева М.М. 227
Кнотько А.В. 192
Кнурова М.В. 83
Князев А.А. 159
Ковалева Л.К. 164,165,204,205
Ковальский В.Ю. 70
Кодинцев И.А. 112
Козенков В.М. 137
Козик В.В. 90
Козлова Е.О. 132
Козлова Л.М. 204
Козловский А.Л. 139
Койфман О.И. 116,117,118,119,
137,154,222
Кокатев А.Н. 147
Кокурина Г.Н. 73
Колганов В.М. 99
Колесников А.А. 51
Колкер А.М. 157,161
Колосов А.Ю. 126
Комарова Н.С. 110
Конаков В.Г. 120
Конев Д.В. 110
Коновалов А.А. 142
Коробейникова Е.Н. 97
Корольков В.В. 195
Коротких О.П. 229
Корсакова Е.А. 125
Корыткова Э.Н. 23
Косвинцев О.К. 66
Косенко Н.Ф. 131
Косинская О.Л. 62
Костюченко А.В. 5,144,220
Кочиш А.Ю. 191
Кочкина Н.Е. 58
Кравченко А.Н. 12
Краев А.С. 98,102,114,207
Красилин А.А. 6
Краснов А.В. 200
Крестьянинов М.А. 59
Кривандин А.В. 108,170
Кривоногова Н.В. 209
Кривоногова П.Л. 205
Крупин А.С. 159
Кручинин С.Е. 202
Ксенофонтов А.А. 44,45
Кувшинов Г.В. 117
Кувшинова Е.М. 34
Кувшинова С.А. 80,116,117,118,119
Кудрик Е.В. 137
Кудрин А.В. 133
Кудрякова Н.О. 115,116
Кузнецов Д.А. 110
Кузнецов Н.Т. 87,144,145,146,147,155
Кузьмина В.О. 76
Кузьмич Ю.В. 39
Кузьмичева Л.А. 58
Кукло Л.И. 112

Кулагин В.В. 127
Кульницкий Б.А. 89
Кульпина Ю.Н. 101
Кумеева Т.Ю. 104
Кураева Ю.Г. 150
Куранов Д.Ю. 181
Курапова О.Ю. 120
Курзанова П.Ю. 154
Курилов А.Д. 136
Курлапова К.В. 127
Кущев С.Б. 220
Л
Лабутин А.Н. 92
Ладьянов В.И. 75
Лазарев В.В. 211
Лановецкий С.В. 66,82
Ланшина Л.В. 77
Лапшина Е.В. 171
Лапыкина Е.А. 80
Ларина Т.В. 90
Ларькин А.С. 156
Лебедева Т.Н. 31,32,40,41
Левашова И.В. 32
Левшанов А.А. 8,180,181
Леонидов Н.Б. 8
Леонова Л.А. 199
Лепилова О.В. 154
Лермонтов А.С. 15
Лещинская А.П. 172,175
Линников О.Д. 10
Липатова И.М. 65
Липатьев А.С. 156
Липатьева Т.О. 156
Липина Е.А. 131
Литова Н.А. 156
Лобинский А.А. 112
Логинова Е.С. 212
Ломанова Н.А. 6
Ломзов А.А. 70
Ломова Т.Н. 121
Лосев Н.В. 65
Лотарев С.В. 156
Лунин В.В. 168,169
Лучникова Е.В. 205
Лысенко А.А. 62
Лысенко А.Б. 62
Любичев Д.А. 68
Лясников В.Н. 186
Лясникова А.В. 186
Лясникова М.С. 74,86
Лященко А.К. 59
М
Мавричев А.С. 215
Магомедов М.Н. 17
Майзлиш В.Е. 101,161
Майорова Л.А. 137,154
Макаров Д.М. 57
Макарова А.А. 67
Макарова Л.И. 65
МакГрегор Л. 221
Маланова Н.В. 61
Малинкина О.Н. 80,218
Маловская Е.А. 229
Мальцева О.В. 107,128
Мамардашвили Н.Ж. 107,128,209,211
Мамедова Г.А. 18
Манин А.Н. 32,187,198
Манин Н.Г. 158
Маркелова О.А. 186
Маркова Ю.Д. 223
Мартирян А.И. 197
Мартусевич А.А. 164,203,204,205
Мартусевич А.К. 163,164,165,203
Масимов Э.А. 134,135,222
Масленникова Т.П. 23,84
Маслова Г.Т. 215
Маслова М.В. 39
Матвейко Н.П. 203
Мауэр Д.К. 91
Махмудиярова Н.Н. 133
Медведева С.Ю. 10
Мелешко Т.К. 190
Мелихов И.В. 5,16,49
Менщикова Т.К. 99
Меньшикова С.Г. 75
Меньщикова А.В. 94
Месяц Е.А. 129
Метелева Е.С. 163
Мещерякова Е.С. 133
Милаева Е.Р. 33,188
Мин Зин У. 143
Миндлина Т.Б. 129
Миньков В.С. 72
Миттова В.О. 83
Миттова И.Я. 83
Михайлов Г.П. 52,211
Михалёв О.В. 33,188
Михаловский И.С. 203
Михеев А.А. 67
Можжухина Е.Г. 121
Можчиль Р.Н. 110
Моисеев А.Н. 128
Моисеева Л.В. 81
Мокрушин А.С. 145
Монина Л.Н. 36
Морозов Ю.Н. 215
Моторина Е.В. 121
Мураева О.А. 48
Мухлынина Е.А. 10
Мыслицкий О.Е. 99
Мясниченко В.С. 126,127
Н
Нагашима К. 47
Надольский А.Л. 29
Назаров С.Б. 227
Нелюбина Ю.В. 12
Немилова М.Ю. 188
Нечипуренко Н.И. 216
Никандров Е.М. 125
Никифоров М.Ю. 54

Николаев А.Л. 12,183
Николаев В.А. 146
Николаева О.И. 222
Никольский В.М. 212
Нисина О.Е. 66
Новиков И.В. 116,117,118,119
Носков А.В. 106
Носов Р.В. 226
О
Овчинников Н.Л. 226
Оганнисян А.А. 197
Одажиу В.Н. 151
Одинцова Е.Г. 224
Ольхович М.В. 176,177,179.180
Онучак Л.А. 150
Опарин Р.Д. 72
Орлова Н.В. 122
Осипенко А.А. 175
Остапенко В.С. 171
Остроушко А.А. 10
Охрименко Т.М. 59
П
Павлов С.А. 133
Палатников М.Н. 24,104
Палеари А. 132
Панаетова Т.Д. 48
Панков С.А. 46
Парафин А.Е. 133
Паренаго О.О. 168,169
Парфенюк Е.В. 208
Паукштис Е.А. 90
Пашаева А.К. 55
Пашковская И.Д. 216
Пенькова О.И. 122,142
Перлович Г.Л. 187
Петренко В.Е. 174,224
Петтерссон Х. 147
Петухова Н.В. 103
Пикалова Е.Ю. 94
Писарев О.А. 172,175,184
Питиримова Е.С. 133
Подвальная Н.В. 93
Подзорова Л.И. 122,142
Подзорова М.В. 108
Покровский О.И. 168,169
Поляков Н.Э. 163
Полякова И.В. 175
Пономаренко С.А. 86
Попов А.А. 108
Порозова С.Е. 123
Постников В.А. 74,86
Потолоков Н.А. 99
Почивалов К.В. 31,32,40,41
Приходченко П.В. 16
Приходько Ю.В. 46
Прокофьев В.Ю. 101
Прокофьев В.Ю. 103
Пророкова Н.П. 79,104,105
Прохоров И.А. 97
Проценко В.В. 46
Прошин А.Н. 183
Прудникова З.И. 165
Прудько В.В. 134,135,222
Пугачева Ю.В. 122
Пулхэм К.Р. 221
Пуховская С.Г. 156
Пушихина О.С. 67
Пчельникова А.В. 203
Пьяе Пьо 143
Пятакова Н.В. 122
Р
Раменская Л.М. 115,116
Рахимова М.М. 217
Рахмонов И.Р. 217
Роберто Р. 132
Родионова А.Н. 102
Родионова В.И. 131
Романова Н.С. 207
Руденко Д.А. 80
Рудин В.Н. 12,92
Рудобашта С.П. 48
Рузанов Д.О. 125
Румянцев Р.Н. 43
Русейкина А.В. 89
Русинов П.О. 110
Рухля Е.Г. 85
Ручьева О.А. 167
Рыбкин В.В. 141,181
Рыжов А.П. 191,192
Рычков Д.А. 30,70,221
Рюмин М.А. 119
Рябоволова Д.А. 36
С
Сабирзянов Н.А. 213
Савинова А.И. 101
Савичева А.Д. 131
Савков А.В. 215
Сагинтаева Ж.И. 124
Садыхов Г.А. 89
Сазаки Г. 47
Сальникова Е.И. 85
Саматов О.М. 94
Саутина Н.В. 223
Сафонова Л.П. 59,60,157,158
Сафронов В.В. 209
Сахаров К.А. 144
Сахно В.О. 50,51
Сашина Е.С. 148
Свинолупова А.С. 149
Сдобняков Н.Ю. 126,127
Севастьянов В.Г. 87,144,145,146,147,155
Северин А.В. 12,92,171
Семейкин А.С. 209
Сербин О.В. 76
Сергеев Г.Б. 215
Сергей М.А. 215
Серебряков Ю.А. 97
Серова М.А. 101
Сигаев В.Н. 132,156
Сидоров В.С. 97

Сидоров Е.В. 18
Сидоров Н.В. 24
Силюков О.И. 183
Симоненко Е.П. 87,144,145,146,147,155
Симоненко Н.П. 87,144,145,146,147,155
Симонова Ж.Г. 165,205
Симонова О.Р. 71,219
Ситникова О.Г. 227
Скачков В.М. 213
Скибина Л.М. 91
Скогарева Л.С. 119
Скорынина А.А. 68
Скрипкин М.Ю. 67,68
Смагин В.П. 130
Смирнов А.В. 149
Смирнова А.И. 100,182
Смирнова К.В. 58,141
Смыков И.Т. 27
Соболев А.М. 48
Соболев А.Ю. 56
Соболев С.Л. 65
Соболь О.В. 56
Соколов Д.Н. 126
Сокольников Р.И. 74
Солдатенко С.А. 76
Соловей А.Б. 70
Соломин И.В. 172
Соломина Т.И. 167
Солоненко А.П. 218
Сорокина Н.И. 74,86
Спахов А.А. 137
Степанов Б.С. 128
Степанова К.В. 147
Стойков И.И. 226
Стрелов В.И. 206,209
Стрельникова С.С. 152
Стужин П.А. 154
Сумец М.П. 144
Суханова Т.Е. 190
Сырбу С.А. 34
Сырбу Св.А. 80
Сычева Г.А. 26
Т
Таран А.В. 95
Таран А.Л. 95
Таран Ю.А. 94,95
Тарасевич Б.Н. 114
Тарасова Г.Н. 191
Твердохлеб Д.А. 16
Теплякова Н.А. 24
Терехова И.В. 181,183
Тертышная Ю.В. 108
Титаев Д.Н. 160
Титаева Е.К. 47,160
Титов Р.А. 24
Титова А.В. 172,184
Тихонов В.А. 82
Толкачев Д.С. 133
Толстой В.П. 111,112
Тонкушина М.О. 10
Тугарёва Д.А. 150
Тулябаев А.Р. 133
Тюкавкина В.В. 78
Тюляева Е.Ю. 71,121
Тюнина В.В. 200
Тюнина Е.Ю. 191
Тюрин Д.В. 137,219
Тюрнина З.Г. 84
Тюрнина Н.Г. 84
У
Улитко М.В. 10
Урюпова В.В. 203
Усачева Т.С. 222
Усманова Л.С. 220
Усольцева Н.В. 100,101,182,191
Ушаков В.М. 120
Ф
Фадеева И.В. 191,192
Фадеева Ю.А. 158
Фаткуллина Л.Д. 169
Федоров Б.А. 149
Федоров В.А. 99
Федоров М.С. 80
Федорова И.В. 59,60
Федосеев В.Б. 27,28,41,160
Федотов С.С. 156
Федотова М.В. 201,202
Федянин И.В. 33,110,188
Филатова Н.В. 131
Флягина Ю.А. 32
Фомин А.С. 191,192
Фомина В.И. 80,218
Фурукава Ё. 47
Х
Халиков С.С. 163
Халилов Л.М. 133
Харитонова Н.В. 154
Хатунцева Е.А. 59
Хмылова О.Е. 101
Ходов И.А. 107,201,224,225
Ц
Цыганова А.А. 35
Ч
Чаусов Д.Н. 136,137
Чвалун С.Н. 114
Чебрякова А.И. 224
Черепанова С.В. 90
Черных Е.В. 171
Чернышев Б.В. 206
Чернышев В.В. 215
Чернышов И.Ю. 16
Чигринов В.Г. 137
Чижевская С.В. 143
Чижова Н.В. 128,211
Чиканова Е.С. 35,228,229
Чилясов А.В. 128
Числов М.В. 183
Чистяченко Ю.С. 163
Чуев Г.Н. 201,202
Чулюков С.П. 123

Чураков А.В. 16
Ш
Шабловский О.Н. 25
Шамсутдинова А.Н. 90
Шапошников Г.П. 100,101
Шарапова А.В. 176,177,179,180
Шаталова О.В. 108
Шаухин М.К. 74,86
Шворнева Л.И. 122
Шекунова Т.О. 119
Шеханов Р.Ф. 96
Шибряева Л.С. 108
Шиповская А.Б. 80,218
Ширинкина И.Г. 75
Широкова А.Г. 213
Шишулин А.В. 27,28
Шмуклер Л.Э. 157,158
Шуклина А.И. 149
Шукурова Н.Я. 217
Шумская Е.Е. 139
Шутов Д.А. 141
Щ
Щербина О.Б. 104
Щукина Е.С. 38,39
Э
Эмирасланова Л.Л. 19
Ю
Юдина Н.С. 51
Юрицын Н.С. 69
Юров М.Ю. 40,41
Я
Яблонских Т.И. 75
Ягубов Н.И. 55
Якиманский А.В. 190
Якимчук Д.В. 140
Яковлева Н.М. 147
Якубин А.А. 36
Якубов Р.Р. 133
Яничев А.А. 24
Ярышева А.Ю. 114
Ярышева Л.М. 85,114
Ященко А.Г. 122

Affouard F. 15
Asadov M.M. 25
Avkhadieva A.I. 109
Avramenko N.V. 29
Badelin V.G. 193,196,198
Blokhina S.V. 177,178
Boldyreva E.V. 214
Chernov B.B. 37
Chuvilina E.L. 162
Deligeorgis G. 106
Dushkin A.V. 11
Fedorov P.P. 33,162
Gaidul K.V. 11
Gasanov A.A. 162
Glukhov V.V. 39
Grishakov K.S. 113
Ivanova N.I. 29
Katin K.P. 106,109,113
Khalikov S.S. 11
Khvostov M.I. 11
Korobov M.V. 29
Kulikova O.M. 153
Kuznetsov S.V. 33,162
Losev E.A. 214
LuY. 93
Mamardashvili G.M. 153
Mamardashvili N.Zh. 153
Manin N.G. 193
Maslov M.M. 106,109,113
Mezhevoi I.N. 193
Mikhailov O.V. 13,39
Mustafaeva S.N. 25
Nishchev K.N. 33
Nugmanov A.M. 37
Ol'khovich M.V. 177,178
Osiko V.V. 33,162
Parfenova A.M. 29
Perlovich G.L. 9,188
Plotnichenko V.G. 162
Podlivaev A.I. 109
Polyakov N.E. 11
Popov P.A. 162
Prudkovskiy V.S. 106
Puech P. 106
Rebrikova A.T. 29
Senyavin V.M. 29
Seredin B.M. 141
Seredina P.B. 141
Sharapova A.V. 177,178
Shilyaeva E.A. 29
Shostachenko S.A. 109
Simagina A.A. 189
Smirnov V.I. 196,198
Surov A.O. 188,189
Terekhova I.V. 189
Tolstikova T.G. 11
Tyunina E.Yu. 193
Ushakov S.N. 33
Uslamina M.A. 33
Vinogradov V.V. 14
Volkova T.V. 177
Yakimova R. 106
Zakharov B.A. 214
Zhu Q. 93

ГАЛА-ТРЕЙД
WWW.GALATRADE.RU

ПРОДАЖА И ПОСТАВКИ ХИМРЕАКТИВОВ

Компания ООО "ГАЛА-ТРЕЙД"

является дилером

Sigma-Aldrich

www.galatrade.ru

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, soctrade@mail.ru
www.soctrade.com

Уважаемые коллеги!

Компания SocTrade является одним из крупных поставщиков лабораторного и диагностического оборудования на территории России и стран СНГ. Мы работаем на российском рынке с 1986 года и являемся эксклюзивными представителями нескольких десятков лидирующих мировых производителей лабораторного оборудования.

Миссия нашей компании – гибко, оперативно и эффективно решать проблемы и задачи наших клиентов, устанавливая долгосрочные взаимовыгодные отношения.

Мы предоставляем полный спектр услуг:

- консультации по выбору типа оборудования, подбору комплектации и т.п.,
- поставка оборудования и расходных материалов,
- запуск оборудования в эксплуатацию,
- техническая поддержка, сервис, гарантийное и послегарантийное обслуживание,
- постановка методик, помощь в решении проблем поверки, аттестации и валидации оборудования.

Наши возможности, опыт и квалификация сотрудников позволяют решать практически любые задачи, связанные с оснащением лабораторий контроля качества и научно-исследовательских центров высокотехнологичными надежными приборами, которые наилучшим образом подходят под задачи наших заказчиков и обладают оптимальным соотношением цена/качество.

В специализированных каталогах и на веб-сайте SocTrade представлено оборудование для всех стадий синтеза, аналитического контроля и исследования веществ, материалов и готовой продукции:

- оборудование для исследования, счета и фракционирования нано- и микрочастиц,
- оборудование для анализа поверхностных явлений и изучения процессов смачивания,
- трибомашины – оборудование для изучения процессов трения и износа,
- муфельные и другие печи, в том числе специализированные,
- реакторы химические, в том числе для сверхкритических процессов,
- термостаты лабораторные, сушильные шкафы, инкубаторы,
- оборудование для контроля качества в нефтегазовой промышленности, агро-секторе, фармацевтической промышленности
- титраторы, плотномеры, вискозиметры, рефрактометры,
- общелабораторное аналитическое оборудование.

Мы ведем активный диалог с производителями лабораторного оборудования, представителями сертификационных органов, ведущими учёными, специалистами предприятий, постоянно следим за новыми разработками приборов и изменениями в нормативной базе. Все это позволяет нам в течение многих лет обеспечивать наших партнёров высококачественным оборудованием и поддерживать стабильно высокое качество наших услуг.

Будем рады видеть Вас среди наших заказчиков!

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ 5-15

СЕКЦИЯ I. 16-77
Фундаментальные основы создания кристаллических материалов

СЕКЦИЯ II. 78-162
Функциональные и конструкционные материалы нового поколения

СЕКЦИЯ III. 163-230
Фармацевтика. Материалы для медицины. Биокристаллизация

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ 231-237

IX Международная научная конференция
"Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего"

IV Всероссийская школа молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации

(Тезисы докладов)

Подготовлено к изданию в информационно-издательском отделе ИХР РАН
Тезисы докладов опубликованы в авторской редакции и сгруппированы в соответствии с разделами программы конференции

Организационный комитет конференции благодарит за финансовую поддержку:
Российский фонд фундаментальных исследований
(гранты РФФИ № 16-03-20284 и 16-33-10180)

ISBN 978-5-904580-36-0

Подписано в печать 04.07.2016 г. Формат 60x84 1/8.
Печать плоская. Печ. л. 30,0. Усл. печ. л. 27,9.Уч.-изд. л. 30,4.
Тираж 190 экз. Заказ № 10761.

Лицензия ЛР № 049975 от 29.06.1999.

Отпечатано в АО «Ивановский издательский дом»
153000, г. Иваново, ул. Степанова, 5
Тел.: 8(4932) 30-14-11, 30-32-37
e-mail: 30-14-11@rambler.ru

Конференция и школа проводятся при поддержке:

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

Российская Академия Наук
Основана в 1724 году

РФФИ

ГАЛА-ТРЕЙД
WWW.GALATRADE.RU

SocTrade

9 785904 580360