

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



## **XII Международная научная конференция**

**«Кинетика и механизм кристаллизации.**

**Кристаллизация и материалы нового поколения»**

**18–22 сентября 2023**

**Иваново, Россия**

Конференция проводится при участии и поддержке:



Министерство науки и высшего  
образования Российской Федерации



Российская академия наук

*Российская Академия Наук*



Институт химии растворов  
им. Г.А. Крестова РАН



Ивановский государственный химико-  
технологический университет

СОВЕЛЛАБ  
КОМПЛЕКСНОЕ ОСНАЩЕНИЕ

ООО «Сов Лаб»



ЗАО «ШАГ»



ООО «ИНТЕРКОМТЕЛ»

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

### **Председатель оргкомитета**

проф. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)

### **Ученый секретарь**

к.х.н. Рамазанова А.Г. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Агафонов А.В. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Антина Е.В. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Болдырева Е.В. (ИК им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск)

д.ф.-м.н. Будков Ю.А. (НИУ ВШЭ, Москва)

акад. РАН Бузник В.М. (ИОНХ РАН, Москва)

проф. Вацадзе С.З. (МГУ, Москва)

д.ф.-м.н. Венер М.В. (ИОНХ РАН)

д.х.н. Виноградов В.В. (ИТМО, С.-Петербург)

проф. Галяметдинов Ю.Г. (КГТУ, Казань)

проф. Гордина Н.Е. (ИГХТУ, Иваново)

чл.-корр. РАН Гусаров В.В. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург)

проф. Каманина Н.В. (ГОИ им. С.И.Вавилова, С.-Петербург)

д.х.н. Козюхин С.А. (ИОНХ РАН, Москва)

акад. РАН Койфман О.И. (ИГХТУ, Иваново)

проф. Колкер А.М. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Корлюков А.А. (ИНЭОС РАН)

проф. Ломова Т.Н. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Лысенко К.А. (МГУ, Москва)

проф. Мамардашвили Н.Ж. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Мартыянов О.Н. (ИК им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск)

чл.-корр. РАН Мелихов И.В. (МГУ, Москва)

проф. Перлович Г.Л. (ИХР РАН, Иваново)

д.х.н. Приходченко П.В. (ИОНХ РАН, Москва)

акад. РАН Ремпель А.А. (Имет УрО РАН, Екатеринбург)

проф. Соломонов Б.Н. (КФУ, Казань)

д.х.н. Суров А.О. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Усольцева Н.В. (ИвГУ, Иваново)

проф. Федоров П.П. (ИОФ РАН, Москва)

акад. РАН Цивадзе А.Ю. (ИФХ РАН, Москва)

проф. Шилова О.А. (ИХС РАН, С.-Петербург)

проф. Штырлин Ю. Г. (НОЦ фармацевтики КФУ, Казань)

## **ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ**

### **Председатель:**

проф. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)

### **Члены программного комитета**

проф. Агафонов А.В. (ИХР РАН, Иваново)

чл.-корр. РАН Гусаров В.В. (ФТИ РАН, С.-Петербург)

проф. Перлович Г.Л. (ИХР РАН, Иваново)

## **ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ**

Баско А.В. (ИХР РАН, Иваново)

Иванов К.В. (ИХР РАН, Иваново)

Калягин А.А. (ИХР РАН, Иваново)

Куликов В.Д. (ИХР РАН, Иваново)

Одинцова Е. Г. (ИХР РАН, Иваново)

Червонова У.В. (ИХР РАН, Иваново)

## **ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ**

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

- Модели процессов кристаллизации. Механизмы образования, растворения и топохимического превращения кристаллов
- Процессы кристаллизации при сверхкритических параметрах состояния
- Механизм кристаллизации при внешних воздействиях
- Процессы растворения кристаллических структур

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

- Методы синтеза наноматериалов (коллоидные, направленный органический синтез, металлоорганические структуры, плазмохимический синтез)
- Управление свойствами материалов в процессах кристаллизации, размерные свойства
- Материалы для электроники, оптики и фотоники. Управление кристаллизацией при создании особо чистых веществ, порошкообразных и керамических материалов
- Гибридные, многокомпонентные композиты. Полимерные пленки и покрытия. Жидкие кристаллы

### **Фармацевтика. Материалы для медицины. Биокристаллизация**

- Методология создания материалов медицинского назначения
- Получение растворимых и пролонгированных форм лекарственных соединений на основе инновационных технологий
- Полиморфизм лекарственных соединений и фармацевтических систем. Научные основы улучшения растворимости лекарственных соединений. Проблемы разделения энантиомеров лекарственных веществ
- Новые системы доставки активных фармацевтических ингредиентов
- Проблемы биокристаллизации и биоподобных материалов

# **ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ  
HIGH-PRESSURE CRYSTALLIZATION**

Болдырева Е.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*  
*eboldyreva@catalysis.ru*

В докладе дается обзор истории и современного состояния исследований процессов кристаллизации в условиях высоких давлений, а также при различных механических воздействиях. Обсуждается роль термодинамических и кинетических факторов, определяющих нуклеацию и дальнейший рост кристаллизующейся фазы. Сравняются процессы при нормальном и при высоком гидростатическом давлении. Рассматриваются процессы кристаллизации веществ, которые при нормальных условиях находятся в газообразном или жидком состоянии, а также твердых веществ, растворенных в жидкостях. Обсуждается роль затравок, сред, используемых для создания гидростатического давления (pressure-transmitting fluids), скорости повышения давления, продолжительности выдерживания образца при определенном давлении, а также протокола декомпрессии. Рассматриваются также процессы перекристаллизации в условиях высоких давлений и полиморфные превращения в твердых веществах, которым способствует присутствие в контакте с ними определенных жидкостей (solvent-assisted polymorphic transitions). Также рассматривается возможность выращивания кристаллов в условиях высоких гидростатических давлениях из многокомпонентных смесей, в том числе, в процессе осуществления химических реакций. В заключительной части доклада обсуждаются процессы кристаллизации, происходящие в условиях иных видов механического нагружения, чем гидростатическое давление: созревание по Видье при измельчении твердой фазы в присутствии растворяющей ее жидкости, позволяющее получать из рацемических энантио-чистые образцы, кристаллизация через промежуточные аморфные состояния или расплав при обработке исходно твердых образцов в механических активаторах и мельницах и др.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4) и Новосибирского государственного университета (Программа «Приоритет-2030»).*

**УПРОЧНЁННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЛЬДА**

Бузник В.М.<sup>1,2</sup>, Головин Ю.И.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия*  
*buznikv@list.ru*

В последние десятилетия интерес к Арктике стал носить глобальный характер, в силу ресурсных, логистических и военно-политических факторов. Успех освоения холодных территорий во многом зависит от наличия материалов, эффективно работающих

в суровых климатических условиях. Особый интерес вызывают материалы, производимые в местах эксплуатации, по сравнению с завозимыми с «материка». В первую очередь это относится ко льду, сырье для которого в изобилии имеется в Арктике, а природный холод может обеспечить производственные энергетические затраты. Лёд давно и успешно применяется в холодных зонах как конструкционный материал для дорожных и строительных сооружений. При многих достоинствах он не свободен от ограничений, основное из которых низкие прочностные свойства, склонность к накоплению дефектов и хрупкое разрушение, поэтому актуален поиск улучшения его эксплуатационных свойств.

Практикуются два способа упрочнения льда. Первый состоит во введении в ледовую матрицу армирующих макроэлементов с более высокими прочностными показателями и слабым влиянием на структуру и прочность льда. Второй направлен на введение в замораживаемый водный раствор микро- и нанообъектов, влияющих на структуру и прочностные свойства ледовой матрицы.

В докладе обобщен опыт литературных данных, включая исследования с участием авторов, по упрочнению льда с использованием наполнителей разных по химическому составу (полимеры, керамика), происхождению (природные, антропогенные), морфологии (дисперсные порошки, волокна, сетчатые и нетканые материалы), размерам наполнителей (от нано- до дециметровых), характеру их взаимодействия с водой (гидрофобные и гидрофильные). Определены оптимальные типы наполнителей, их концентрация и распределения в ледовой матрице, на основе чего даны рекомендации для наилучшего упрочнения ледовых композитов. Показано, что отмеченные подходы могут не только дополнять друг друга, но и приводить к синергетическому эффекту. Помимо прочностных и эксплуатационных свойств композитов, в докладе рассмотрены экологические и экономические аспекты практического применения ледовых композитов.

Наряду с обсуждением экспериментальных методов исследования строения и свойств ледовых композиционных материалов, в докладе приводятся рассуждения о возможных дальнейших путях развития ледового материаловедения.

*Исследования авторов поддержаны Российским научным фондом (грант 22-19-00577), а эксперименты проведены на оборудовании Центра коллективного пользования Тамбовского государственного университета им. Г.П. Державина.*

### **NONCOVALENT INTERACTIONS AND SUPRAMOLECULAR ORGANIZATION IN TWO-COMPONENT CRYSTALS OF HETERO- AND HOMONUCLEAR PYRAZOLES: PEROXOSOLVATES VS. CRYSTALLOHYDRATES**

Dalinger I.L.<sup>1</sup>, Medvedev A.G.<sup>2</sup>, Churakov A.V.<sup>2</sup>, Prikhodchenko P.V.<sup>2</sup>, Vener M.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*  
*mikhail.vener@gmail.com*

Peroxosolvate formation is a promising method for improving the solubility of drugs [1] and the detonation characteristics of explosives [2]. Molecular compounds with lone electron pairs on nitrogen and/or oxygen atoms make up a significant proportion of crystalline peroxosolvates currently known [3]. Thus, hetero- and homonuclear pyrazoles [4] are perspective cofforming agents for the formation of peroxosolvates. One of the methods for obtaining crystalline peroxosolvates is the substitution of hydrogen peroxide for a water molecule in

crystalline hydrates [5]. The latter are often formed under traditional crystallization conditions. Obviously, for the effective replacement of water with hydrogen peroxide, it is necessary that the total energy/enthalpy of intermolecular H-bonds formed by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> be no lower than that of water [6]. Water usually forms three H-bonds: either two bonds as a proton donor and one bond as a proton acceptor or vice versa. The proton acceptor properties of H<sub>2</sub>O are stronger than those of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [5], however, the proton donor properties of water are lower than those of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [3]. Therefore, the replacement of a water molecule by hydrogen peroxide in an arbitrary crystalline hydrates of hetero- and homonuclear pyrazoles is not obvious. The targeted synthesis of peroxosolvates requires knowledge of the hierarchy of energies/enthalpies of intermolecular H-bonds formed by water and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molecules, both donors and acceptors of protons.

In this study we prepared crystallohydrates and peroxosolvates of hetero- and homonuclear pyrazoles which are typical energetic compounds. In these crystals, intermolecular hydrogen bonds (H-bonds) of various types and strengths are formed. Their enthalpy was obtained using periodic DFT calculations followed by the use of the Rosenberg formula [7]. As a result, a hierarchy of H-bonds formed by water and peroxide molecules as proton donors and acceptors was obtained. This allows us to describe the competition between supramolecular synthons in peroxosolvates and crystalline hydrates of the considered pyrazoles and, therefore, to obtain valuable information about the supramolecular organization of these two-component crystals.

1. G. Bolla, A. Nangia. *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 8342–8360.
2. J. Luo, H. Xia, W. Zhang, S. Song, Q. Zhang. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 12334–12338.
3. A.G. Medvedev, A.V. Churakov, P.V. Prikhodchenko, O. Lev, M.V. Vener. *Molecules*, 2021, **26**, 26.
4. S.G. Zlotin, I.L. Dalinger, N.N. Makhova, V.A. Tartakovskiy. *Russ. Chem. Rev.*, 2020, **89**, 1–54.
5. K.M. Kersten, M.E. Breen, A.K. Mapp, A.J. Matzger. *Chem. Comm.*, 2018, **54**, 9286–9289.
6. A.V. Churakov, D.A. Grishanov, A.G. Medvedev, A.A. Mikhaylov, M.V. Vener, M.A. Navasardyan, T.A. Tripol'skaya, O. Lev, P.V. Prikhodchenko. *CrystEngComm*, 2020, **22**, 2866–2872.
7. M. Rozenberg, A. Loewenschuss, Y. Marcus. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 2699–2702.

## **МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ, ПОЛИМОРФИЗМ И СВЕРХБЫСТРАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ**

Горбачук В.В., Габдулхаев М.Н., Гатауллина К.В., Гатиатулин А.К., Зиганшин М.А.  
*Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казанский федеральный университет, Россия*  
*Valery.Gorbachuk@kpfu.ru*

Проблема полиморфизма органических веществ связана как с вопросом влияния кристаллической упаковки на их биодоступность и, соответственно, на биологическую активность, так и с вопросом истинного молекулярного распознавания. Основная сложность в исследовании этого явления состоит в обнаружении всех возможных полиморфов данного вещества, что осложняется отсутствием способов воспроизводимого приготовления метастабильных полиморфов, которые по этой причине называют «исчезающими». Имеются также проблемы с идентификацией полиморфов и

классификацией наблюдаемых полиморфных переходов в связи с тем, что соответствующие изменения упаковки и тепловые эффекты могут быть слабо выраженными, характеристика полиморфов по температурам плавления может быть осложнена низкой термостабильностью исследуемых веществ.

В настоящей работе предложено решение проблемы воспроизводимого приготовления метастабильных полиморфов для веществ, способных к образованию соединений включения (сольватов). Способ основан на использовании твердофазного замещения/вытеснения «гостя» в соединениях включения [1-4]. В результате удается обеспечить в значительной степени термодинамический контроль процесса получения метастабильных полиморфов, обеспечивающий более мягкие условия их приготовления – без перехода в более стабильную форму [4]. В ряде случаев наблюдалась абсолютная селективность молекулярного распознавания с образованием метастабильного полиморфа после включения и высвобождения каликсареном только одного соединения-гостя [2]. Это своего рода «умное» свойство, при котором кристаллическая упаковка-хозяин избирательно запоминает ранее включенный «гость». Применимость разработанного способа показана для ряда каликсаренов и индометацина. Приготовленные полиморфы охарактеризованы методом сверхбыстрой сканирующей чип-калориметрии, которая позволяет определять температуру плавления термически нестабильных веществ, а также метастабильных полиморфов для образцов массой в несколько десятков нанogramм [3,4].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета «Приоритет-2030».*

1. K. Gataullina, M. Ziganshin, I. Stoikov, A. Klimovitskii, A. Gubaidullin, K. Suwińska, V. Gorbachuk. *Crystal Growth & Design*, 2017, **17**, 3512-3527.
2. S. Galyaltdinov, M. Ziganshin, A. Drapailo, V. Gorbachuk. *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 11379-11385.
3. K. Gataullina, A. Buzyurov, M. Ziganshin, P. Padnya, I. Stoikov, C. Schick, V. Gorbachuk. *CrystEngComm*, 2019, **21**, 1034-1041.
4. M.N. Gabdulkaev, M.A. Ziganshin, A.V. Buzyurov, C. Schick, S.E. Solovieva, E.V. Popova, A.T. Gubaidullin, V.V. Gorbachuk. *CrystEngComm*, 2020, **22**, 7002-7015.

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Гусаров В.В.

*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия  
gusarov@mail.ioffe.ru*

В работе рассматриваются вопросы получения нанокристаллических частиц на основе тугоплавких оксидов при низких температурах и особенности установления равновесного и метастабильных состояний в низкотемпературной области. Подразделение процессов на низко- и высокотемпературные проводится путём сравнения с температурой плавления неавтономных фаз (поверхностных, межфазных, межзёренных образований).

Показано, что получение нанокристаллических частиц новой фазы в низкотемпературной области может проходить в приемлемые для исследователей сроки

только при наличии в реакционной системе подвижной - жидкой или газообразной, среды, обеспечивающей возможность относительно быстрого массопереноса фазообразующих компонентов. Вещество при этом может переноситься либо путём растворения-кристаллизации реагентов, либо путём переноса и слипания наночастиц с последующим переносом компонентов по твёрдофазным наночастицам на относительно небольшие расстояния в них, либо комбинацией перечисленных процессов.

На примере синтеза нанокристаллов на основе ряда простых и сложных оксидов показано влияние состава подвижной фазы в реакционной среде и ограничений массопереноса разной природы на стабилизацию размерных параметров наночастиц и возможность устойчивого состояния их метастабильной структуры. Основное внимание при этом уделено случаю, когда в качестве жидкой подвижной фазы выступает вода или водные растворы, включая гидротермальные флюиды.

Проведено сравнение данных, полученных экстраполяцией термодинамических расчётов равновесных и метастабильных состояний фаз в область низких температур с экспериментальными результатами по фазовому состоянию нанокристаллических частиц, синтезированных в низкотемпературной области в подвижных средах. Показана роль ограничения скорости массопереноса компонентов между нанокристаллами на возможность их структурной трансформации в низкотемпературной области.

Анализ влияния энтальпийного и энтропийного факторов на стабилизацию фазового и микроструктурного состояния многокомпонентных систем позволил очертить границы влияния этих параметров в зависимости от температуры и особенностей строения фаз. Проведённый анализ позволил выделить в качестве решающего фактора устойчивого существования многокомпонентных фаз в низкотемпературной области их пониженную размерность - квазиодномерный и квазидвумерный характер структуры этих фаз, как обладающих меньшими значениями энтальпии смешения по сравнению с трёхмерными структурами. С точки зрения микроструктурной деградации многокомпонентной многофазной системы решающую роль играют как число сосуществующих фаз, увеличение количества которых блокирует массоперенос между частицами одноимённых фаз, так и понижение температуры за пределы температуры плавления неавтономных фаз.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00260).*

### **КОМПЬЮТЕРНЫЙ ПОИСК, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСШЕГО БОРИДА ВОЛЬФРАМА**

Квашнин А.Г.

*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

*A.Kvashnin@skoltech.ru*

В данном докладе будет говориться о результатах по предсказанию структуры и свойств высшего бориды вольфрама, который планировалось использовать как в качестве перспективных твердых материалов, стабильных в широком диапазоне условий.

С помощью методов компьютерного моделирования была предсказана структура нового соединения  $WB_5$  с высоким содержанием бора, обладающая высокой твердостью по Виккерсу 45 ГПа [1,2]. Подробное исследование зависимости стабильности структуры от количества бора в ней позволили сформулировать правила, определяющие вероятные

локальные структурные мотивы в неупорядоченных версиях структуры  $WB_5$ , все из которых обладают дефицитом бора [3].

Метод синтеза высшего бориды вольфрама затем был доработан и улучшен для более эффективного и селективного синтеза порошков  $WB_{5-x}$  [4]. Новая технология синтеза (позволяющая масштабировать синтез) и отличные механические свойства делают  $WB_{5-x}$  очень перспективным материалом для технологии бурения.

Ввиду того, что продуктом синтеза является нанометровый порошок высшего бориды вольфрама, является крайне перспективным исследовать его каталитические свойства для использования в качестве активного материала катализаторов в процессах окисления угарного газа, получения водорода, улавливания  $CO_2$  и др. Результаты исследований каталитической активности высшего бориды вольфрама также будут представлены.

1. A.G. Kvashnin et al. New Tungsten Borides, Their Stability and Outstanding Mechanical Properties // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9** (12), 3470–3477.
2. D.V. Rybkovskiy et al. Structure, Stability and Mechanical Properties of Boron-Rich Mo–B Phases: A Computational Study // *J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society*, 2020, **11** (7), 2393–2401.
3. A.G. Kvashnin et al.  $WB_{5-x}$ : Synthesis, Properties, and Crystal Structure. New Insights into the Long-Debated Compound // *Adv Sci.*, 2020, **7**, 200775.
4. A.Ya. Pak et al. Efficient Synthesis of  $WB_{5-x}$ – $WB_2$  Powders with Selectivity for  $WB_{5-x}$  Content // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2022, **61** (18), 6773–6784.

## **СИНТЕЗ И ДИЗАЙН ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Мамардашвили Н.Ж.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
ngm@isc-ras.ru*

Тетрапиррольные макроциклические соединения (порфирины и их производные) относятся к классу мультидентатных лигандов, в которых можно варьировать как периферию молекулы, изменяя природу заместителей, групп или фрагментов, их число и положение, так и природу катиона металла координационного центра макроцикла. Кроме того, молекула порфирина представляет собой жесткий ароматический макроциклический линкер с линейными размерами порядка 20–30 Å, что определяет значительный размер пор и/или каналов в образующихся при их самоорганизации супрамолекулярных ансамблях, диаметр которых варьируется в пределах от 3.0 до 40 Å, в зависимости от строения тетрапиррольного ядра. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, а также высокой термической и химической стабильности, порфирины и их производные в настоящее время широко используются при создании функциональных материалов, пригодных к использованию в условиях реальных технологических процессов. При этом селективность и высокая чувствительность порфиринов к низкоэнергетическим воздействиям создает условия для управления процессами, протекающими с их участием. Эти особенности, вместе с легко настраиваемой структурой тетрапиррольного макроцикла, делают супрамолекулярные порфирин-содержащие ансамбли идеальными кандидатами

для разработки материалов с управляемыми нелинейно-оптическими, сенсорными, сорбционными и др. практически полезными свойствами.

В докладе обсуждаются последние достижения в области синтеза и дизайна тетрапиррольных молекулярных детекторов локальной вязкости, кислотности среды и температуры. Рассмотрены основные подходы к созданию порфирин-содержащих гибридных флуорофоров (препаратов-тераностиков) для комбинированной флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии злокачественных новообразований различной природы, а также обладающих эффективной сорбционной и сенсорной способностью супрамолекулярных порфириновых олигомеров и полимеров. Обсуждаются общие принципы, механизмы и движущие силы образования надмолекулярных комплексов порфиринов, которые определяют архитектуру и свойства образующихся систем. Рассмотренные примеры показывают, что благодаря своим уникальным свойствам тетрапиррольные макроциклические соединения могут успешно использоваться в качестве молекулярных рецепторов для распознавания, экстракции и направленного переноса и/или пролонгированного высвобождения вещества, эффективных фотосенсибилизаторов для фотодинамической и фототермической терапии, молекулярных контейнеров для разделения, хранения и транспортировки субстратов различной природы. Дальнейшее развитие этой области исследований, безусловно, откроет новые возможности для создания эффективных полифункциональных материалов широкого спектра действия.

*\*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-23-00018).*

**ФОРМИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В РЕАКЦИЯХ SOLUTION  
COMBUSTION SYNTHESIS: ВЛИЯНИЕ ГЕНЕРИРОВАНИЯ ЗАРЯДОВ И  
ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ**

Остроушко А.А., Русских О.В., Кудюков Е.В., Жуланова Т.Ю., Пермякова А.Е.,  
Тонкушина М.О., Гагарин И.Д.

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

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*  
*alexander.ostroushko@urfu.ru*

Получение сложных оксидов в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров – широко используемый метод синтеза широкого круга полифункциональных материалов, к которым относятся гексаферриты со структурой магнетоплюмбита (постоянные магниты), манганиты лантана перовскитного типа (катализаторы, компоненты топливных элементов, среды с высокими значениями магниторезистивного и магнетокалорического эффекта для биомедицины), допированный диоксид церия и т.д. Указанный метод прост в реализации, возможно управление условиями синтеза путем варьирования природы органического компонента композиции и его количества. При этом может меняться образование комплексов ионов металлов, температура горения, количество и состав выделяющихся газов. В проводимых нами исследованиях установлено наличие процесса генерирования зарядов высокой плотности при горении прекурсоров [1, 2], данный эффект существенно влияет на формирование морфологии и свойств сложнооксидного материала.

Заряды генерируются за счет возникновения и удаления в газовую среду ионизированных молекулярных группировок, получаемые наночастицы при этом испытывают взаимное электростатическое отталкивание, запасается избыточная поверхностная энергия.

В ходе дальнейших исследований показано, что наличие среднего по интенсивности генерирования зарядов в прекурсорах может приводить к формированию за счет суперпозиции электростатического отталкивания и магнитного взаимодействия протяженных цепочечных ансамблей наночастиц, позволяющих увеличить коэрцитивную силу материалов. Оценены потенциалы таких взаимодействий. Внешнее переменное электромагнитное поле с одной стороны повышает вероятность эмитирования электронов наночастицами и ионизации молекулярных группировок отрицательным знаком, что приводит к сдвигу измеряемой разности потенциалов земля – прекурсор в положительную сторону на десятки вольт. С другой стороны, такое воздействие хаотизирует расположение частиц. Обнаружено сильное проявление магнитно-газоселективного эффекта в ходе горения прекурсоров. Постоянное магнитное поле за счет удерживания ионизированных парамагнитных группировок и усиления выброса диамагнитных молекул, в частности, существенно сдвигает заряды в отрицательную область. Такое поле повышает упорядоченность наночастиц. Исследования процессов синтеза проводили на допированном манганите лантана  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3\pm y}$  (M – Sr, Ag и др.), гексаферрите стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с замещением La, Co, в прекурсорах с поливиниловым спиртом, глицином.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке по гранту Российского научного фонда (проект № 22-23-00718).*

1. A.A. Ostroushko, O.V. Russkikh, T.Y. Maksimchuk. *Ceram. Int.*, 2021, **47** (15), 21905-21914.
2. A.A. Ostroushko, T.Y. Maksimchuk, A.E. Permyakova, O.V. Russkikh. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2022, **67** (6), 799-809.

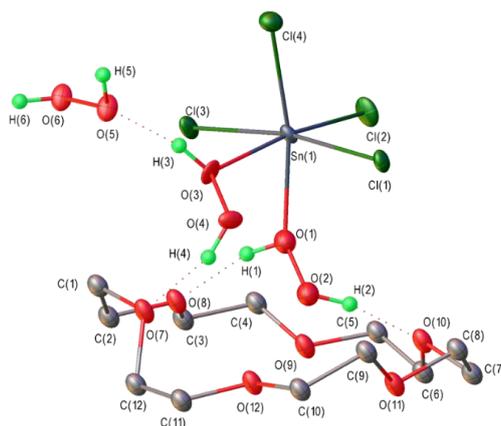
## КОМПЛЕКСЫ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Приходченко П.В., Медведев А.Г.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Москва, Россия  
prikhman@gmail.com*

Пероксид водорода вследствие слабых основных свойств не склонен образовывать координационные соединения в качестве лиганда [1], поскольку известные полярные растворители в силу большей основности замещают его в координационной сфере металлов, а с неполярными растворителями пероксид водорода не смешивается. Известен лишь один структурно охарактеризованный комплекс цинка с молекулой пероксида водорода, в котором координация  $\text{H}_2\text{O}_2$  лиганда стабилизирована двумя водородными связями с соседними тозилными лигандами, при этом 50% позиций пероксида водорода изоморфно замещена молекулами воды [2]. Вместе с тем, пероксид водорода проявляет ярко выраженные кислотные свойства, и образующиеся в результате его депротонирования гидропероксидный ( $\text{OON}^-$ ) и пероксидный ( $\text{O}_2^{2-}$ ) анионы выступают в качестве лигандов в соответствующих пероксокомплексах, среди которых более 1500 структурно охарактеризованы.

В данной работе разработан подход к получению комплексов с молекулярным пероксидом водорода, который основан использовании 99.9 масс. % пероксида водорода в качестве растворителя и лиганда, который взаимодействует с координационно ненасыщенными соединениями, например, безводным тетрахлоридом олова. Впервые получены и охарактеризованы в растворе методом  $^{17}\text{O}$  и  $^{119}\text{Sn}$  ЯМР спектроскопии комплексы тетрахлорида олова и пероксида водорода. Получены и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа кристаллические аддукты с 18-краун-6 эфиром, в которых комплексы  $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2$  и  $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})$  стабилизированы за счет прочных водородных связей координированных с атомом олова(IV) молекул пероксида водорода с краун эфиром.



Фрагмент кристаллической структуры комплекса  $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ -(18-crown-6)-(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00426, <https://rscf.ru/project/22-13-00426/>.

1. A.G. DiPasquale, J.M. Mayer. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1812-1813.
2. C.M. Wallen, J. Bacsa, C.C. Scarborough. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 14606-14609.

## МОДИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКРУЖЕНИЯ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

Суров А.О.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[aos@isc-ras.ru](mailto:aos@isc-ras.ru)

Проблема низкой биодоступности существующих сегодня лекарственных веществ и вновь синтезируемых молекул-кандидатов при пероральном введении является крайне актуальной для современной фармацевтической индустрии и требует эффективного решения. Большинство разрабатываемых в последние десятилетия активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) характеризуются высокой избирательностью к биологическим рецепторам, но при этом обладают крайне низкими значениями растворимости в воде и физиологических жидкостях. По различным данным, около 40%

АФИ, находящихся в продаже, и до 80% соединений в разработке могут быть отнесены к классам II и IV Биофармацевтической классификационной системы ввиду их недостаточной растворимости и/или мембранной проницаемости. В настоящее время, устойчивой тенденцией в мировой фарминдустрии является смещение приоритетов от разработки новых лекарственных молекул к модификации и улучшению фармацевтически релевантных свойств уже имеющихся соединений-кандидатов, по тем или иным причинам не прошедших отбор. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является подход, основанный на изменении кристаллической структуры активного вещества путём введения стехиометрического количества безвредного второго компонента, обладающего хорошей растворимостью в воде. Образование многокомпонентного кристалла представляет собой универсальную платформу для модификации молекулярной упаковки АФИ и изменения его физико-химических свойств с целью увеличения скорости его растворения, равновесной или «кажущейся» растворимости, биодоступности, термодинамической и химической стабильности. Разнообразие потенциальных многокомпонентных кристаллических форм для данного АФИ открывает широкие возможности для дизайна оптимальной лекарственной формы, обладающей необходимым набором фармакологических параметров, без изменения химической структуры фармакофора.

В докладе обсуждаются результаты и перспективы экспериментальных и теоретических исследований в области дизайна растворимых форм лекарственных веществ путем изменения кристаллического окружения АФИ за счет образования многокомпонентных кристаллов (сокристаллов, солей, кристаллосольватов/кристаллогидратов) и полиморфных форм, рассматриваются структурные и термодинамические аспекты получения данных систем, а также демонстрируется влияние модификации супрамолекулярной организации молекул в кристалле на ключевые фармацевтически релевантные свойства АФИ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 22-13-00031).*

### **ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ 2D НАНОКРИСТАЛЛЫ ОКСИГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ С МОРФОЛОГИЕЙ НАНОЛИСТОВ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Толстой В.П., Мелешко А.А., Никифоров К.А.

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург, Россия  
v.tolstoy@spbu.ru*

Как известно [1], 2D нанокристаллы оксигидроксидов металлов с морфологией наноллистов (НЛ) проявляют множество практически важных свойств и, в том числе, характеризуются сравнительно высокими удельной поверхностью, долями атомов активных в адсорбционных и каталитических процессах, значениями коэффициентов диффузии ионов на их поверхности и т.д. Эти свойства оказываются востребованными при использовании НЛ, например, в составе электродов электрохимических устройств для хранения и преобразования энергии, различного рода сенсоров и т.д. и поэтому их изучению в последнее время уделяется пристальное внимание. Анализ литературы в

данной области показывает, что одним из путей модифицирования свойств подобных НЛ является функционализация их поверхности различными химическими группами, которые существенно изменяют, например, ряд их сорбционных, каталитических, электрофизических, оптических и др. свойств.

Целью настоящего доклада является систематизация полученных ранее результатов по методам функционализации поверхности НЛ оксигидроксидов переходных металлов и анализ ее влияния на их практически важные свойства. Особое внимание уделяется методу Ионного Наслаивания (ИН) [2], как методу, который позволяет синтезировать в условиях “мягкой” химии в растворах реагентов фактически при комнатной температуре НЛ многокомпонентных оксигидроксидов ряда переходных металлов, а также в едином цикле “химической сборки” проводить функционализацию их поверхности. В качестве примеров приводятся условия синтеза НЛ с условными формулами  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co(II)Co(III)OOH}$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{ZnO}$  и впервые условия функционализации их поверхности фосфат-, вольфрамат-, молибдат- и др. анионами, а также экспериментальные результаты по изучению некоторых их свойств, в том числе, по значениям углов смачиваемости поверхности образцов водой, люминесцентным и др. свойствам.

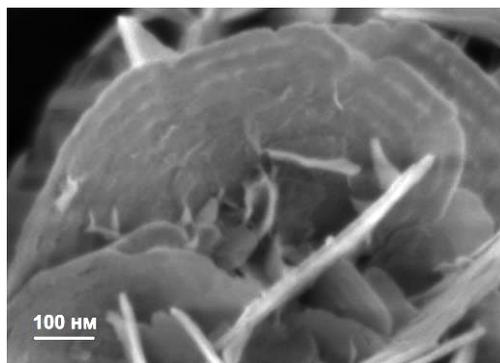


Рис. 1. Электронная микрофотография НЛ  $\text{FeOOH}$ , полученных методом ИН и функционализированных вольфрамат-анионами.

*Работа выполнена при поддержке грантом РФФ № 23-19-00566.*

1. В.П. Толстой, Л.Б. Гулина, А.А. Мелешко. *Успехи химии*, 2023, **92** (3), RCR5071.
2. В.П. Толстой. *Основы нанотехнологии ионного наслаивания*, 2020, Изд. ВПТ, СПбГУ, 142 стр. (открытый доступ, elibrary.ru).

# Секция 1

## Фундаментальные основы создания кристаллических материалов

- Модели процессов кристаллизации. Механизмы образования, растворения и топохимического превращения кристаллов
- Процессы кристаллизации при сверхкритических параметрах состояния
- Механизм кристаллизации при внешних воздействиях
- Процессы растворения кристаллических структур

## САМОСЕГМЕНТАЦИЯ МАКРОСТРУКТУРЫ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХОДЕ

Смыков И.Т.

*Всероссийский научно-исследовательский институт маслодела и сырододела  
- филиал Федерального научного центра пищевых систем РАН, Углич, Россия  
i\_smykov@mail.ru*

Конверсия белковой коллоидной дисперсии в трёхмерный континуум, являющаяся основой технологий производства многих пищевых систем, может сопровождаться образованием дефектов макроструктуры. В этой работе рассмотрено влияние спонтанных макротечений, возникающих в первичной и вторичной фазах ферментативного золь-гель перехода, на макроструктуру геля. Рис. 1 иллюстрирует изменение вязкости системы: интервал до гели-точки В – первичная фаза, после – вторичная фаза. В процессе исследований выявлен ранее не описанный в литературе эффект самосегментации образующегося геля.

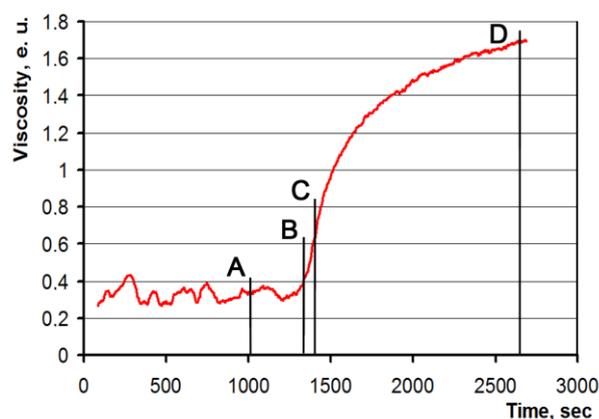


Рис. 1. Изменение вязкости системы в процессе золь-гель перехода

Методом косого светового сечения поверхности геля с использованием поляризованного света определено, что видимая самосегментация начинается в гели точке и развивается до точки перегиба (С). После этого границы сегментов расширяются и уплотняются. Примеры самосегментации геля приведены на рис. 2. Показано, что самосегментация геля происходит вследствие возбуждения циркуляционных течений участков системы в условиях действия градиентов температуры. В частности это может быть объяснено термогравитационной конвекцией Рэлея – Бенара и эффектом Бенара – Марангони. Исходя из значения числа Бонда, незначительное преимущество в возникновении самосегментации остаётся за моделью Рэлея–Бенара.

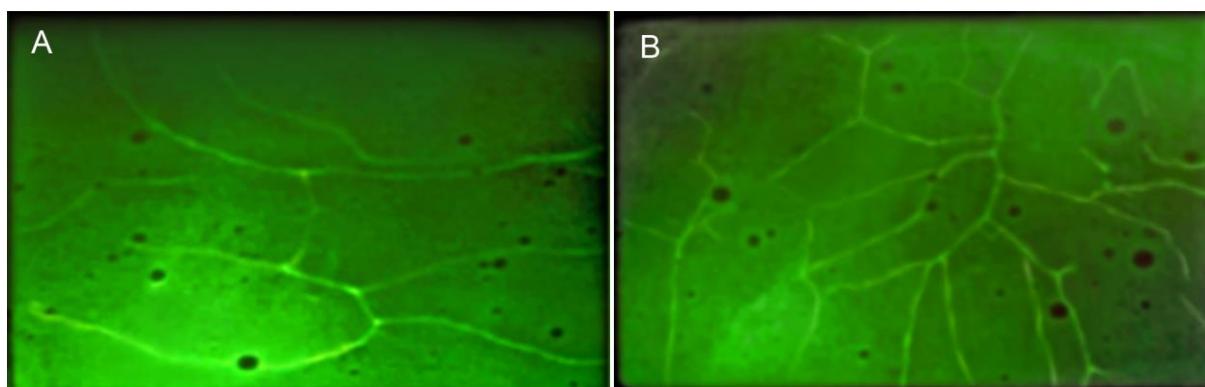


Рис. 2. Примеры самосегментации макроструктуры при золь-гель переходе

Из полученных результатов исследования можно констатировать, что самосегментация макроструктуры пищевых систем приводит к возникновению дефектов текстуры и цветности готового продукта.

1. I.T. Smykov. Self-segmenting of rennet-induced milk gel in cheesemaking tank. *Int. J. Dairy Techn.*, 2019, **72** (4), 591-600.
2. I.T. Smykov. Chapter 10, in book: *Advances in Rheology Research*. Nova Science Publ., New York, 2017, 309-346.

## СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ПОИСК И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КРИСТАЛЛОВ СУПЕРПРОТОННИКОВ

Тимаков И.С., Гребенев В.В., Коморников В.А.

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Москва, Россия  
i.s.timakov@gmail.com

Изучение кристаллов-суперпротоников актуально как для решения фундаментальных научных проблем, так и с точки зрения их практического применения. Одной из основных задач исследования суперпротоников семейства  $M_mN_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  (где  $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$ ) является установление связи между составом, атомной структурой и физическими свойствами кристаллов. Практическая же значимость обусловлена перспективами их применения в качестве материалов для электрохимического оборудования, включая мембраны водородных топливных элементов.

С точки зрения исследований протонного транспорта представляет интерес изучение возможности модификации систем водородных связей и ее влияние на суперпротонные фазовые переходы в частности. Ранее было показано, что частичная замена катионов или анионов в кристалле может привести к существенному изменению их физико-химических свойств, включая изменение кинетики и температуры формирования проводящей фазы. В настоящей работе представлены результаты поиска новых соединений данного семейства, для чего был исследован ряд четырёхкомпонентных водно-солевых систем (рис. 1).

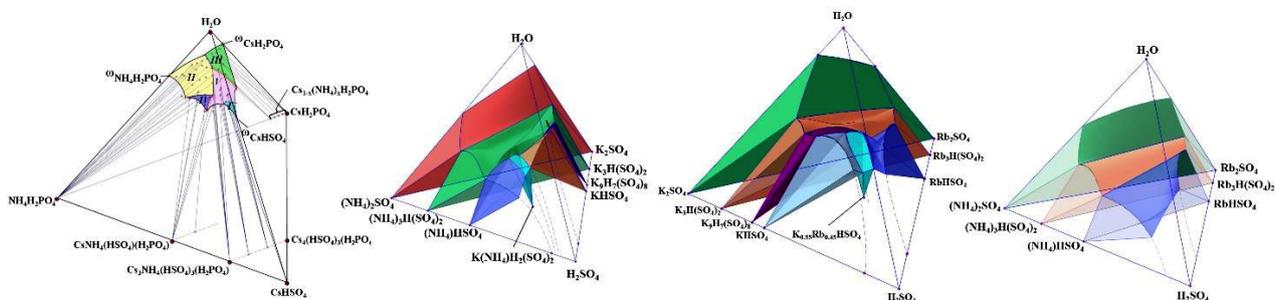


Рис. 1. Фазовые диаграммы исследованных систем

Фазы, представляющие особый интерес, были получены в виде крупных монокристаллов и исследованы целым комплексом физико-химических методов анализа, таких как рентгеноструктурный анализ, дифференциально сканирующая калориметрия, микроскопия в поляризованном свете и т.д.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.*

## ДВОЙНЫЕ ХЛОРИДЫ $Rb_2MCl_4 \cdot 2H_2O$ ( $M = Co^{2+}, Ni^{2+}$ ): РОСТ, СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

Матвеева Д.С., Коморников В.А., Сорокина Н.И., Тимаков И.С., Волошин А.Э.  
Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»  
Российской академии наук, Москва, Россия  
*matveeva.d@crys.ras.ru*

Представленные исследования актуализированы потребностью гиперспектрометрии в высокоэффективных оптических фильтрах граничного диапазона УФ-А – видимый свет. В качестве фильтров для УФ-С диапазона эффективно применяются кристаллы семейства солей Туттона с общей химической формулой  $M^I M^{II} (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $M^I = NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ ;  $M^{II} = Co^{2+}, Ni^{2+}$ ). Такие спектральные особенности этих кристаллов обусловлены нахождением в их структуре иона  $Co^{2+}/Ni^{2+}$  в октаэдрическом окружении шести молекул  $H_2O$  [1]. Если частично заменить молекулы воды на лиганды более слабого поля, то удастся сместить полосу пропускания в длинноволновую область спектра.

Материалами и объектами исследования в данной работе являются кристаллы  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$  и  $Rb_2NiCl_4 \cdot 2H_2O$ . Согласно малочисленным литературным данным, в структуре этих кристаллов ион  $Co^{2+}/Ni^{2+}$  находится в октаэдрическом окружении четырех ионов  $Cl^-$  и двух молекул  $H_2O$  [2]. Стоит отметить, что структурные данные в указанной работе были получены не с монокристаллов, а мелкодисперсных осадков.

Для определения областей кристаллизации соединений  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$  и  $Rb_2NiCl_4 \cdot 2H_2O$  были изучены фазовые равновесия в системах  $RbCl - CoCl_2 \cdot 2H_2O - H_2O$  и  $RbCl - NiCl_2 \cdot 2H_2O - H_2O$ . Для кобальтовой системы установлена кристаллизация 4-х соединений: исходных компонентов  $RbCl$  и  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  и двух двойных хлоридов рубидия-кобальта составов  $RbCoCl_3 \cdot 2H_2O$  и  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$  с различным характером растворимости. В никелевой системе наблюдается кристаллизация 3-х соединений: исходных компонентов  $RbCl$  и  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  и двойного хлорида  $Rb_2NiCl_4 \cdot 2H_2O$ .

Из водных растворов впервые получены кристаллы двойных хлоридов никеля и кобальта, качество которых позволило уточнить структурные данные и проанализировать спектры пропускания. Структура исследуемых образцов состоит из катионов  $Rb^+$  и комплексных ионов  $[Co(H_2O)_2Cl_4]^{2-}/[Ni(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$ . Выращенные кристаллы являлись немерозрическими двойниками, что напрямую связано с чистотой использованного реактива. В работе на примере  $Rb_2NiCl_4 \cdot 2H_2O$  продемонстрировано снижения процента двойникования с повышением чистоты используемого реактива. Для полученных кристаллов  $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$  и  $Rb_2NiCl_4 \cdot 2H_2O$  оценен спектр пропускания. Оба кристалла обладают требуемой полосой пропускания в диапазоне 300 – 400 нм. Методом ДСК/ТГ

оценена термическая устойчивость выращенных кристаллов.  $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  термически неустойчив при температурах, выше комнатной, а для  $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  отмечается термическая стабильность вплоть до 72,7 °С.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. В работе использовано оборудование ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

1. В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, А.Э. Волошин. *Успехи химии*, 2016, **85** (6), 586-609.
2. Chr. Balarew, St. Teravitcharova. *Monatsh. f. Chemie*, 2003, **134**, 721-734.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТАННАТОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВОДЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Богдан Т.В.<sup>1,2</sup>, Ивакин Ю.Д.<sup>2</sup>, Саварец А.Р.<sup>1</sup>, Мащенко Н.В.<sup>1</sup>, Коклин А.Е.<sup>1</sup>, Богдан В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт органической химии Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*  
*chemist2014@yandex.ru*

Актуальной проблемой использования гетерогенных катализаторов является их дезактивация в процессе реакции. Проведение гетерогенно-каталитических реакций с использованием реагентов или реакционной среды в сверхкритическом состоянии позволяет устранить дезактивацию гетерогенных катализаторов продуктами уплотнения. При этом возникает вопрос, как меняется структура катализатора под воздействием веществ в сверхкритическом состоянии. Исследования последних лет показали, что само понятие структуры катализаторов требует уточнения, поскольку фазовый состав поверхности катализатора, содержащий активные фазы, может отличаться от объемной фазы и, более того, в процессе проведения реакции структура и фазовый состав катализаторов также могут изменяться.

В настоящей работе представлены результаты исследования структуры станнатов щелочно-земельных металлов  $\text{MeSnO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), используемых как катализаторы в реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона, до и после реакции – методами РФА, СЭМ, ПЭМ, ДСК, ТГ, БЭТ. Катализаторы  $\text{MeSnO}_3$  получали прокаливанием предшественников – гексагидроксидстаннатов  $\text{M}^{+2}\text{Sn}(\text{OH})_6$  при двух температурах: 450 и 750 °С. Образец, полученный при 450 °С был аморфным ( $\text{MeSnO}_3$ -450), а при 750 °С – кристаллическим ( $\text{MeSnO}_3$ -750). Реакцию конденсации ацетона проводили при 350 и 400 °С. Образцы демонстрируют разную каталитическую активность.

Установлено, что рентгенаморфные образцы  $\text{MeSnO}_3$ -450 в ходе реакции становятся кристаллическими. Это явление – кристаллизация каталитически активной фазы станнатов альдольной конденсации ацетона – обнаружено впервые.

Для проверки предположения, что кристаллизация катализаторов  $\text{MeSnO}_3$ -450 в ходе реакции происходит под действием стехиометрически образующейся воды, находящейся в реакционных условиях в сверхкритическом состоянии, проведен твердофазный синтез катализатора метастанната кальция  $\text{CaSnO}_3$  в условиях, близких к условиям реакции: в среде водного пара (350 °С) и сверхкритического флюида (400 °С). Обнаружено, что морфология полученных кристаллов в суб- и сверхкритических условиях разная. В среде водного пара при 350 °С (субкритические условия) происходит образование ранее

неизвестной кристаллической модификации, относящейся к классу двойных слоистых гидроксидов (ДСГ). В среде сверхкритического флюида при 400 °С происходит образование кристаллов  $\text{CaSnO}_3$  структурного типа перовскита. Образец ДСГ был исследован в реакции конденсации ацетона в интервале 350 – 400 °С. Конверсия ацетона при 350 °С за 3.5 часа снизилась от 7 до 2 %, при 400 °С составила 10 – 12 % за 1,5 часа. Вероятно, проведение реакции при более высокой температуре сопровождается переходом ДСГ в станнат кальция структурного типа перовскита, который показывает более высокую активность.

## ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ И ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА СОСТАВ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛАТА МЕДИ

Ребогов М.А., Скрипкин М.Ю.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия  
 mrebov@bk.ru

В настоящее время активно ведётся изучение металл-органических каркасных структур – координационных полимеров, металлоцентры которых связаны друг с другом посредством полидентатных органических лигандов. Вариативность состава определяет широкий спектр их применения. Так, МОКС на основе терефталата меди обладают большой площадью поверхности и высокой идентичностью пор, поэтому могут использоваться для разделения и поглощения газов; ведутся исследования по изучению их электросенсорных свойств и так далее.

Большое влияние на состав этих полимеров оказывают различные факторы: время и температура синтеза, состав используемого растворителя. Это позволяет варьировать свойства МОК и определять наиболее оптимальные условия для эффективного синтеза.

В литературе [1] описан синтез МОКС состава  $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{NHMe}_2)_2]_n$  (далее – amn) сольвотермальным методом при температуре 150 °С в течение 36 часов в системе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  – ТРА – DMF. В то же время, из тех же реагентов, но при меньшей температуре может быть получен МОКС состава  $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{DMF})]_n$  (далее – amd) [2]. В связи с этим была задумана работа по изучению влияния времени и температуры синтеза на состав медных МОКС, полученных сольвотермальным путём из эквимолярного кол-ва  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и терефталевой к-ты. Отталкиваясь от методики, приведённой в исследовании [1], были проведены синтезы с варьированием: времени (3-48 часов) при  $T=150^\circ\text{C}$ ; температуры (100-150°С) при  $t=30$  ч и  $t=36$  ч; состава растворителя (0-10 мол. %  $\text{H}_2\text{O}$ ) при  $T=150^\circ\text{C}$ ,  $t=39$  ч и  $t=42$  ч. Состав получившихся в результате синтезов продуктов установлен с помощью рентгенофазового анализа.

T=150°С		t=30 ч		t=36 ч		T=150°С; t=39 ч		T=150°С; t=39 ч	
t; ч	Продукт	T; °С	Продукт	T; °С	Продукт	С; %	Прод.	С; %	Прод.
3-18	amd	100-140	amd	100-130	amd	0	Amn, Cu	0	Amn, Cu
21-27	amd, amn	150	amn	140	amd, amn	5	Amn, amd, Cu	5	Amn, amd, Cu
30-45	amn, Cu			150	amn				
От 48	Cu					10	Cu	10	Cu

На основании полученных данных определены температурные и временные границы формирования  $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{DMF})]_n$  и  $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{NHMe}_2)_2]_n$ . Установлено, что увеличение времени и температуры синтеза способствует, а увеличение концентрации

воды препятствует образованию  $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{NHMe}_2)_2]_n$ . Показано, что образование  $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{NHMe}_2)_2]_n$  происходит непосредственно через стадию образования  $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{DMF})]_n$ .

Ранее было показано, что при использовании DMA вместо DMF, образуются вещества состава  $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{DMA})]_n$  и  $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{NHMe}_2)_2]_n$ , поэтому аналогичные синтезы были проведены также и в системе с DMA.

1. Samuel M. Hawxwell, Lee Brammer. *CrystEngComm*, 2006, **8**, 473–476.
2. Cantwell G. Carson, Kenneth Hardcastle, Justin Schwartz, Xiaotao Liu, Christina Hoffmann, Rosario A. Gerhardt, Rina Tannenbaum. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **16**, 2338–2343.

## РОСТ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА GUNP ДЛЯ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Козлова Н.Н.<sup>1</sup>, Маноменова В.Л.<sup>1</sup>, Суханова Е.А.<sup>2</sup>, Колдаева М.В.<sup>1</sup>, Коморников В.А.<sup>1</sup>, Волошин А.Э.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный научно-исследовательский центр «кристаллография и фотоника»  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
kozlova.n@crys.ras.ru

Терагерцовое (ТГц) излучение находит свое применение в широкой области техники: от медицинской диагностики и до новых способов передачи информации. Существенным сдерживающим фактором в использовании ТГц диапазона излучения является дефицит материалов, как для генерации, так и для регистрации такого типа излучения. Одним из классов перспективных материалов, используемых в ТГц приборах, являются нецентросимметричные нелинейно-оптические (НЛО) кристаллы, среди которых можно выделить полуорганические материалы, поскольку они сочетают в себе преимущества как органических, так и неорганических кристаллов.

Исследуемый в данной работе полуорганический НЛО кристалл гидрофосфитгуанилмочевины (GUNP) обладает узкими резонансными полосами поглощения и генерации в терагерцовом диапазоне частот, и может быть применен для преобразования фемтосекундного лазерного излучения из видимого и инфракрасного диапазонов спектра в терагерцовый диапазон [1]. Его структура состоит из катиона гуанилмочевины, (1+) – ациклического катиона с делокализованными  $\pi$ -электронами, и гидрофосфит аниона (1–), что приводит к образованию так называемой «Y-ароматической» системы. Таким образом, формируется нецентросимметричная планарная структура, слои в которой связаны водородными и ван-дер-ваальсовыми связями [1-3].

В работе было исследовано фазообразование в системе  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$  (дициандиамида) –  $\text{H}_3\text{PO}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$ , разграничены области кристаллизации исходных компонентов и GUNP при температуре 50 °С. На базе пакета ANSYS FLUENT 16.2 было выполнено численное моделирование роста кристаллов для различных конструкций кристаллизаторов, по результатам которого была определена конструкция, создающая наиболее благоприятный гидродинамический и температурный режимы роста. Представлены результаты экспериментов, связанных с ростом кристаллов GUNP методом снижения температуры

раствора, подтверждающие результаты численного моделирования. Поскольку для изготовления оптических элементов необходимы данные о механических свойствах материала, нами впервые были выполнены измерения микротвердости плоскостей (001), (011), (111) и плоскости спайности (010) кристалла GUNP. Исследование проводилось методом Виккерса на цифровом твердомере KB 10S SA (KB Prueftechnik, Германия).

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

1. A. Sinko, P. Solyankin, A. Kargovsky, V. Manomenova, E. Rudneva, N. Kozlova, ... & A. Shkurinov. *Scientific reports*, 2021, **11(1)**, 23433.
2. M. Fridrichová, I. Němec, I. Císařová, P. Němec. *CrystEngComm*, 2010, **12**, 2054-2056.
3. A.A. Kaminskii, V.L. Manomenova, E.B. Rudneva, N.I. Sorokina, V.V. Grebenev, ... & A.E. Voloshin. *Crystallography Reports*, 2019, **64**, 669-677.

## КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДОВ НИКЕЛЯ И МЕДИ С ЭТИЛЕНДИАММИНОМ В КАЧЕСТВЕ ОПТИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ

Коморников В.А.<sup>1</sup>, Тимаков И.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Москва, Россия  
v.a.kom@mail.ru

Ключевым элементом технических решений для монофотонных датчиков и гиперспектрометров является высокоэффективный оптический фильтр. Именно эффективность фильтрации оптических излучений определяет важнейшие характеристики этих приборов, такие, как чувствительность, селективность, быстродействие и временное разрешение.

Для солнечно-слепого (УФ-С и УФ-В) диапазона сегодня успешно применяются никелевые и кобальтовые соли Туттона и гексагидрат сульфата никеля [1], что обусловлено наличием в структурах этих кристаллов комплексных гексааквакатионов. При этом использование данных кристаллов сопровождается необходимостью защиты поверхности от потери кристаллизационной воды из состава кристалла и деградации. Такие свойства присущи всем кристаллогидратам, в особенности, при повышенных температурах. В этой связи возникает необходимость использования более термически устойчивых кристаллов, не уступающих по оптическим свойствам хорошо изученным и используемым кристаллам солей Туттона.

Свойствами повышенной термической устойчивости обладают кристаллы этилендиамминовых комплексов хлоридов никеля и меди составов  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (где *en* -  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ). Примечательно еще и то, что для обоих этих изоструктурных кристаллов известны безводные формы, термическая устойчивость которых, потенциально будет ограничена только устойчивостью органического компонента в составе.

Методами роста из низкотемпературных растворов были получены кристаллы  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  размеры и качество которых позволили впервые оценить их спектральные характеристики и оценить равновесную огранку. Исследование термической устойчивости методами ДСК/ТГ показали, что температуры начала потери

массы данными кристаллами превышают аналогичные значения для кристаллов солей Туттона.

С использованием растворов, содержащих в своем составе неводные апротонные компоненты (ДМСО и ДМФА) удалось получить кристаллы безводного этилендиамминового комплекса хлорида меди  $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ . Установлено, что данный кристалл по своим спектральным характеристикам аналогичен двухводному кристаллогидрату  $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

1. В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, А.Э. Волошин. *Успехи химии*, 2016, **85**, 585.

### ВЛИЯНИЕ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ, ГИДРОДИНАМИКИ И ЛЕГИРОВАНИЯ Fe НА МОРФОЛОГИЮ РОСТА КРИСТАЛЛОВ KDP

Баскакова С.С.<sup>1</sup>, Руднева Е.Б.<sup>1</sup>, Маноменова В.Л.<sup>1</sup>, Редьков А.В.<sup>2</sup>, Волошин А.Э.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт кристаллографии им А.В.Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Институт проблем машиноведения, Санкт-Петербург, Россия, Россия*  
SvetlBaskakova@yandex.ru

Ранее было установлено, что когда кристалл KDP растет при сверхвысоком пересыщении ( $\sigma > 0.3$ ), то при одновременной реализации дислокационно-спирального механизма и двумерного зарождения повышается структурное совершенство кристаллов [1], а контролируемое введение примеси Fe в раствор позволяет получать высоколегированные кристаллы  $\text{KDP}:\text{Fe}^{3+}$  [2]. Однако при сверхвысоком пересыщении очень важно создать гидродинамические условия, обеспечивающие морфологическую стабильность граней. Одно из возможных решений - изменение пространственной ориентации растущего кристалла [3].

Нами были выращены серии кристаллов KDP в интервале пересыщений 0.25-0.5 на затравки разной ориентации: (001) и (101). Динамика изменения морфологии грани пирамиды с ростом пересыщения была следующей: дислокационные холмики; макроступени; включения; образование отдельных ограненных островков роста; потеря сингулярности: отдельно стоящие или сросшиеся пирамиды. Величина пересыщения, при которой начинали образовываться островки зависит от ориентации затравки. Установлено, что наличие 20 ppm  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе не оказывает влияния на динамику изменения морфологии при росте пересыщения, а при концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  50 ppm островковый рост наблюдается при более высоком пересыщении.

Мы предполагаем, что возникновение неустойчивости и потеря гранью своей плоской формы происходит при критическом пересыщении  $\sigma_{\text{кр}}$ , соответствующем смене режима образования 2D зародышей с моонуклеарного на полинуклеарный. В ходе теоретической оценки доли площади, где примесь не влияет на нуклеацию, установлено: в условиях низкой концентрации примеси и высоком пересыщении, морфологическая неустойчивость не зависит от примеси, но рост концентрации до 10-100 ppm приводит к все большему ее влиянию на нуклеацию, растет  $\sigma_{\text{кр}}$ , что мы и видим в эксперименте.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

1. A.E. Voloshin, S.S. Baskakova, E.B. Rudneva. *J. Cryst. growth*, 2017, **457**, 337-342.
2. V. Manomenova, E. Rudneva, S. Baskakova, A. Voloshin. *Crystals*, 2019, **9**, 646.
3. M. Qin, X. Xu, G. Yu, B. Wang, W. Cheng. *Crystals*, 2020, **10**, 108.

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ NiSO<sub>4</sub> – CoSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O, РОСТ И НЕКОТОРЫЕ  
СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ  
Co<sub>x</sub>Ni<sub>(2-x)</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O**

Коморников В.А., Васильева Н.А., Сорокина Н.И., Волошин А.Э.  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Москва, Россия  
Vasilyeva.n@crys.ras.ru

Кристаллы сульфатов кобальта и никеля, такие как NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O находят свое применение в солнечно-слепой технологии в качестве зонных фильтров УФ-диапазона. Полосчатый спектр пропускания этих кристаллов обеспечивает рабочую полосу в интервале длин волн 200-300 нм и обусловлен наличием в структурах этих кристаллов комплексных октаэдров [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] или [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]. Вместе с тем, перечисленные кристаллы характеризуются также наличием «паразитных» полос пропускания в видимой части спектра: в районе 500 нм для никелевых кристаллов и 720 нм для кобальтовых. Использование смешанных кристаллов, в которых присутствуют сразу и ион Co<sup>2+</sup>, и ион Ni<sup>2+</sup>, позволяет повысить эффективность фильтрации за счет перекрытия их полос пропускания в видимой области. В литературе имеются весьма скудные сведения о получении смешанного кристалла Co<sub>x</sub>Ni<sub>(2-x)</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O [1,2], и совсем отсутствует информация по фазообразованию в системе NiSO<sub>4</sub> – CoSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O, из которой может быть получен данный кристалл.

В данной работе рассмотрены условия фазообразования в тройной водно-солевой системе NiSO<sub>4</sub> – CoSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O при 25 °С. Выявлены ветви кристаллизации тетрагонального NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O и твердого раствора Co<sub>x</sub>Ni<sub>(2-x)</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, определены концентрационные координаты точки невариантного равновесия при 25 °С. При этом ветвь кристаллизации для моноклинного CoSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O не выявлена.

Получен и исследован большой набор монокристаллических образцов твердого раствора Co<sub>x</sub>Ni<sub>(2-x)</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O в широком интервале значений параметра *x*. Проведено исследование образцов методом РФА и рентгенофлуоресцентного элементного анализа. Определено монотонное изменение соотношения Co:Ni при изменении состава раствора. Установлено, что составы маточного раствора и равновесного с ним кристалла хорошо согласуются между собой.

Проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов твердого раствора Co<sub>x</sub>Ni<sub>(2-x)</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. Установлено, что обе независимые кристаллографические позиции двухвалентных катионов структуры заселены совместно как катионами кобальта, так и катионами никеля.

Проведено исследование спектров пропускания полученных кристаллов в интервале  $\lambda = 200\div 800$  нм. Показана принципиальная возможность применения исследованных кристаллов в качестве материалов оптических фильтров УФ-диапазона.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

1. G. Su, X. Zhuang, Y. He, Z. Li, G. Li, J. Ma, G. Wang, Z. Huahg. *Crystal Research and Technology*, 2003, **38**, 1087-1092.
2. S. Karvar, H. R. Dizaji. *Bulgarian Chemical Communications*, 2017, **49**, 608 – 610.

## РОСТ КРИСТАЛЛОВ *ТРАНС*-СТИЛЬБЕНА ИЗ РАСТВОРА

Лясникова М.С., Кулишов А.А., Постников В.А., Волошин А.Э.  
 ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия  
 lyasnikova.m@crys.ras.ru

В настоящее время методы роста из раствора крупных монокристаллов органических сцинтилляторов размерами от 20 мм и выше слабо развиты, но по оптическому качеству (прозрачность) и наличию огранки методы выращивания кристаллов из растворов предпочтительнее расплавных способов. Традиционные методы получения неорганических кристаллов из водных растворов могут быть успешно использованы для выращивания органических монокристаллов [1]. Целью данной работы является разработка метода выращивания из раствора анизольных объемных монокристаллов *транс*-стильбена для изготовления на их основе сцинтилляционных детекторов.

Кристаллы выращивали из раствора *транс*-стильбена в анизольном растворе методом снижения температуры в кристаллизаторах объемом 2 л, оборудованных системой автоматического изменения температуры и системой перемешивания раствора с возможностью плавной регулировки скорости вращения мешалки [2]. Исследована растворимость  $C_0$  *транс*-стильбена в анизольном растворе при температурах 20, 30, 40 и 45 °С. Для ростовых экспериментов использовали затравочные кристаллы *транс*-стильбена длиной до 3 см, полученные из растворов в толуоле. Определен оптимальный температурный диапазон начала роста и гидродинамический режим, позволяющие получать кристаллы необходимого размера. В качестве примера на рис. 1 представлен образец выращенного монокристалла размером 56 × 45 × 33 мм.

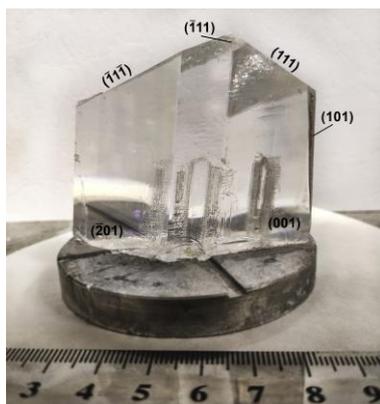


Рис. 1 Монокристалл *транс*-стильбена на ростовой платформе.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1362).

1. N. Zaitseva, L. Carman, A. Glenn et al. *J. Cryst. Growth*, 2011, **314**, 163.
2. В.Л. Маноменова, М.Н. Степнова и др. *Кристаллография*, 2013, **58(3)**, 505-509.

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСИДА ОЛОВА (II) ИЗ ОКСОГИДРОКСИДА ОЛОВА (II)

Кузнецова С.А.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия  
onm@mail.tsu.ru*

Моноксид олова (SnO), полупроводник с шириной запрещенной зоны ( $\Delta E_g = 2,7\text{--}3,4$  эВ), является ключевым функциональным материалом, который широко изучается для различных потенциальных применений, включая литиевые перезаряжаемые батареи, накопители солнечной энергии, катализаторы органического синтеза и т.д. Большинство исследований посвящено синтезу SnO из суспензии его оксогидроксида в различных средах под микроволновым воздействием. Микроволновой метод позволяет сократить время синтеза до нескольких минут и получать поликристаллическое вещество SnO с различным внешним видом за счет анизотропии скорости роста кристаллов. Представленные работы в литературе отражают влияние условий получения, состава прекурсоров на габитус и форму агломератов, но при этом не изучаются процессы образования SnO из многокомпонентной системы, представляющей собой суспензию. Целью настоящего исследования являлось изучение процессов кристаллизации SnO из суспензии его оксогидроксида в дисперсионной среде, представляющей собой аммиачный раствор нитрата аммония, под микроволновым воздействием.

Исходная суспензия для получения оксида олова(II) была приготовлена путем растворения металлического Sn в 36 % растворе HCl и осаждением  $\text{Sn}^{2+}$  25 % раствором  $\text{NH}_3$  при pH суспензии 11-12. Затем полученная суспензия подвергалась микроволновой обработке в печи (2,45 ГГц) с мощностью излучения 539 Вт в течение 3, 5, 7, 10 и 15 минут. Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученная дисперсионная фаза представляет собой  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$  тетрагональной структуры с параметрами решетки  $a = b = 7,962$  нм;  $c = 9,142$  нм, который устойчив в атмосфере инертного газа до  $\approx 400$  °C. Полное его разложение с образованием SnO тетрагональной структуры заканчивается при 650–700 °C и сопровождается удалением воды и перестройкой структуры  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ . Реакция разложения протекает после плавления  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ , который плавиться в температурном интервале 320–400 °C.

В результате микроволновой обработки суспензии  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$  в аммиачном растворе хлорида аммония, температура реакционной смеси не превышает 200 °C. Образование зародышей оксида происходит в результате пересыщения раствора под микроволновым воздействием. В работе установлено, что растворимость (S) оксогидроксида олова (II) в воде при температуре 20 °C составляет  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а в исследуемой суспензии  $S_{20\text{ }^\circ\text{C}} = 6,9 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Источником зародышеобразования SnO в коллоидном растворе являются растворенные ионы  $[\text{Sn}_6\text{O}_4]^{4+}$  и  $[\text{Sn}_6\text{O}_8]^{4-}$ . Однофазный продукт SnO образуется при воздействии микроволнами на суспензию в течение 5 минут и характеризуется тетрагональной структурой с параметрами решетки  $a = b = 3,802$  нм;  $c = 4,837$  нм. Поликристаллический порошок представляет собой сросшиеся и одиночные слоистые пластинки размером от 100 до 200 нм, имеет мезопористую структуру с объемом пор до  $0,0005$  см<sup>3</sup>/г·нм и диаметром 7-9 нм.

**ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ БОРАТОВ  
В НЕОДНОРОДНЫХ ТЕПЛОВЫХ ПОЛЯХ**

Кох А.Е., Кононова Н.Г., Кох Д.А., Влезко В.А., Симонова Е.А.  
*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, Новосибирск, Россия*  
*a.e.kokh@gmail.com*

При выращивании кристаллов осесимметричными методами наиболее распространенный подход состоит в создании максимально симметричных, однородных и стабильных тепловых полей, симметрия которых может быть описана симметрией неподвижного конуса ( $L_{\infty}/\infty P$ ). Изотермы в горизонтальном сечении таких полей представляют собой окружности. Вопреки данному подходу, нами развивается подход, основанный на создании неоднородных тепловых полей, как статических, так и динамических.

Примером со статически неоднородным тепловым полем является выращивание нелинейно-оптического кристалла бората бария  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BBO). Его выращивание производится раствор-расплавным TSSG-методом в условиях высокого осевого градиента температуры в конфигурации метода Чохральского. Тигель с раствор-расплавом помещается в неоднородное тепловое поле, обладающее осью симметрии третьего порядка. В результате такой неоднородности теплового поля в объеме раствор-расплава формируются три сквозные конвективные ячейки, что позволяет улучшить перемешивание в раствор-расплаве, повысить коэффициент выхода кристалла и, как следствие, добиться повышения его оптического качества [1, 2].

Динамически неоднородное тепловое поле применяется нами при выращивании нелинейно-оптического кристалла трибората лития LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (LBO). В данном случае выращивание производится раствор-расплавным методом Киропулоса в условиях низкого осевого градиента температуры и без механического вращения кристалла. Для усиления естественно-конвективных процессов в раствор-расплаве создаются перемещающиеся по окружности «горячие пятна» вокруг ростового тигля, путем коммутации соответствующих нагревательных элементов ростовой печи. По сути, такой способ воздействия в процессе выращивания кристалла можно назвать вращением теплового поля [3 - 5].

Накопленный опыт показывает, что изменение симметрии теплового поля (создание неоднородных тепловых полей), как в статическом, так и в динамическом режиме (вращение теплового поля), предоставляет большие возможности по управлению процессами тепломассопереноса при выращивании кристаллов. Это особенно важно при выращивании кристаллов боратов, поскольку в данном случае, мы имеем дело с вязкими кристаллизационными средами.

*Работа выполняется по госзаданию ИГМ СО РАН по проекту № 122041400031-2.*

1. А.Е. Кох, Н.Г. Кононова, Т.Б. Беккер, В.А. Влезко, П.В. Мокрушников, В.Н. Попов. *Кристаллография*, 2005, **50**, 169-176.
2. А.Е. Kokh, Т.В. Bekker, V.A. Vlezko, K.A. Kokh. *J. Crystal Growth*, 2011, **318**, 602-605.
3. А. Kokh, N. Kononova, G. Mennerat, Ph. Villeval, S. Durst, D. Lupinski, V. Vlezko, K. Kokh. *J. Crystal Growth*, 2010, **312**, 1774-1778.
4. А. Kokh, V. Vlezko, K. Kokh, N. Kononova, Ph. Villeval, D. Lupinski. *J. Crystal Growth*, 2012, **360**, 158-161.

5. A. Kokh, N. Kononova, V. Vlezko, D. Kokh. LBO grown crystals habitus modification by the heat field configuration. *Proc. of SPIE*. 2020;11264:15p.

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОСТАВ И СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ Co, Ni, Zn И 4,4'-БИПИРИДИНА

Весновский Д.В., Скрипкин М.Ю., Михальцов А.Е.

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия*  
*dm.vesn@yandex.ru, skripkin1965@yandex.ru*

Изучение свойств и новых методик синтеза металлорганических каркасных структур (МОКС) является одной из наиболее востребованных и быстро развивающихся областей современной координационной химии. Широкий спектр применения данных соединений обусловлен возможностью варьирования и контроля их свойств путём изменения размеров пор в кристаллической структуре. Так, МОКС на основе 4,4'-бипиридина находят своё применение в высокоселективной сорбции: например синтезированные в ходе данной работы соединения  $[M_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4]n$  ( $M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{bpy}$ -4,4'-бипиридин), используются для сорбции  $\text{MeOH}$ ,  $\text{ACN}$ ,  $\text{THF}$  ( $\text{ACN}$ -ацетонитрил,  $\text{THF}$ -тетрагидрофуран).

С целью выявления зависимости структуры кристаллизующихся МОКС от состава растворителя в рамках данного исследования были рассмотрены 3 системы:  $M(\text{NO}_3)_2\text{-bpy-EtOH-H}_2\text{O}$ , ( $M=\text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Zn(II)}$ ).

Установлено, что в системе (I) при содержании этанола в пределах [95-50]% масс. из раствора кристаллизуется единственное соединение -  $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]n$ . Также оказалось, что мольное соотношение металл-лиганд не влияет на состав полученного соединения. При большем содержании спирта происходило образование  $[\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4]n$ .

В случае систем (II) и (III) наблюдалась совершенно иная ситуация, заключающаяся в образовании продуктов гидролиза даже при относительно высоких концентрациях спирта. В системе (II) при использовании растворов с концентрациями этанола в пределах [95-85]% по объёму образовывалась смесь продуктов, состоящая из  $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]n$  и продукта гидролиза-  $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Проведение синтеза при меньших концентрациях спирта (<85% по объёму) приводило к образованию единственного продукта - гидрата основной соли  $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . А соединением, кристаллизующимся в спиртовых растворах более высоких концентраций (>97%  $\text{EtOH}$ ), является  $[\text{Ni}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4]n$ .

В системе (III) происходило образование двух соединений:  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2]n$  и  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Использование растворов с объёмной долей этанола, большей чем 0.94, приводило к образованию единственного соединения -  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2]n$ . Больше содержание воды в растворе способствовало протеканию гидролиза, в результате чего в твёрдой фазе, помимо  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2]n$ , отмечалось присутствие  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . А при меньшей, чем 0.8, объёмной доле спирта образования Zn-содержащего МОКС не происходило вовсе: кристаллическая фаза была представлена исключительно продуктом гидролиза-  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

По результатам работы были сделаны выводы о различии в тенденциях, наблюдающихся при конкуренции процессов комплексообразования и гидролиза в исследуемых системах. Также отмечена корреляция между значениями констант гидролиза и тем содержанием воды в растворе, при котором происходит образование структурно идентичных  $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]_n$  и  $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ .

## РОСТ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ДОПИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ И ЗОЛЯМИ С ОКСИДОМ ТИТАНА (IV) И ЧАСТИЦАМИ С $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Арбанас Л.А.<sup>1</sup>, Кузьмичева Г.М.,<sup>1</sup> Маноменова В.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский Технологический Университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»  
Российской академии наук, Москва, Россия

Выбор исходных компонентов для композитов на основе  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (NSH: пр.гр.  $\text{P4}_12_12$ ,  $Z=4$ ;  $a = 6.80 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.3 \text{ \AA}$ ) с функциональными наночастицами оксидов титана (IV) (HOT) и частицами  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (YSH) обусловлен как свойствами NSH (высокая пропускающая способность в диапазоне 230-330 нм [1]), так и свойствами функциональных компонентов (HOT: высокая реакционная способность, низкая токсичность; YSH: способность к комплексообразованию, антимикробная активность, биосовместимость). Монокристаллические композиты NSH:HOT и NSH:YSH могут демонстрировать как улучшенные свойства NSH, так и принципиально новые (синергетический эффект).

Кристаллы NSH:HOT (HOT: Hombifine N- анатаз, Degussa P25- 85% анатаз + 15% рутил,  $\eta$ -фаза-86%  $\eta$ -фаза + 14% анатаз), NSH:S (S -золи с HOT) (рис. 1а) и NSH:YSH (рис. 1б) выращены из низкотемпературных растворов методом снижения температур в кристаллизаторах с водной баней.

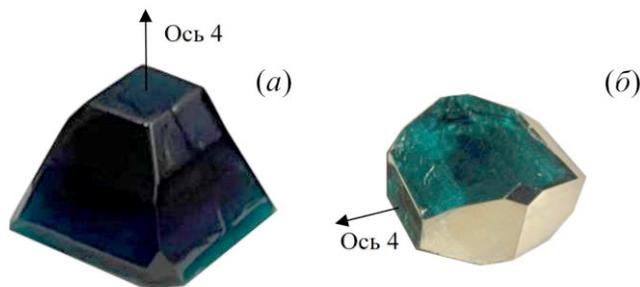


Рисунок 1. Выращенные монокристаллы NSH:HOT (а) и NSH:YSH (б).

В огранке кристаллов NSH:HOT присутствуют простые формы (рис. 1а; кристалл выращен из затравки NSH в виде куба размером  $5.0 \times 5.0 \times 5.0 \text{ мм}^3$  с ориентацией  $[001]$ ):  $\{001\}$  – пинакоид,  $\{101\}$ ,  $\{102\}$  – тетрагональные бипирамиды,  $\{110\}$  – тетрагональная призма, а в огранке кристалла NSH:YSH (рис. 1б; кристалл выращен из аналогичной затравки, ориентированный по  $[100]$ ):  $\{001\}$  – пинакоид,  $\{101\}$  – тетрагональная бипирамида,  $\{110\}$  – тетрагональная призма. Впервые рентгеноструктурным анализом (РСА) установлены вакансии в позиции  $\text{Ni}^{2+}$  и внедренные ионы  $\text{Ti}^{4+}$  вблизи позиции  $\text{Ni}^{2+}$  в

структуре NSH:S, а PCA совместно с рентгеновской абсорбционной спектроскопией и кристаллохимическим моделированием выявлены HOT между блоками в мозаичных кристаллах NSH:HOT: геометрически-структурное 2D соответствие между NSH и HOT. Для всех образцов найдена высокая пропускающая способность (~80%) в интервале 220-320 нм, умеренная (~60%) в диапазоне 450-570 нм, сравнительно небольшая (~20-30%) в области 830-870 нм и сильное поглощение в других спектральных диапазонах.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1362).*

1. В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, А.Э. Волошин. Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта как оптические фильтры для приборов солнечно-слепой технологии // *Russian Chemical Reviews*, 2016, **85**(6), 585.

## МАШИННЫЙ ПРОГНОЗ СВОЙСТВ СВОБОДНОГО ПРОСТРАНСТВА ПО ДАННЫМ О СТРУКТУРАХ ГОМОЛЕПТИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Шевченко А.П.<sup>1,2,@</sup>, Плотник У.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Самарский филиал ФГБУН Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Самара, Россия*

<sup>2</sup>*Самарский государственный технический университет*

*@ alex.shevchenko@gmail.com*

Пористые координационные соединения построены из ионов металла или кластеров, которые связаны между собой жесткими органическими лигандами, называемыми линкерами. Варьируя состав и строение лигандов можно получить поры нужного размера [1]. Так как на пористость структур координационных соединений существенно влияет природа лигандов, было интересно изучить с помощью интеллектуальных методов анализа данных возможные взаимосвязи природы лиганда и пористости кристаллической структуры. Для оценки степени пористости разработано несколько компьютерных программ, таких как Mercury [2], ZEO++ [3]. Все они рассчитывают пористость структуры в целом и не позволяют оценить вклад в нее отдельных структурных строительных блоков (ССБ).

В программе ToposPro [4] разработан и реализован алгоритм расчета пористости с помощью так называемых ван-дер-Ваальсовых полиэдров, которые являются модифицированными полиэдрами Вороного и строятся с учетом ван-дер-Ваальсовых радиусов их центральных атомов  $R_A$ . Если расстояние до соседнего атома  $r(A-X_i)$  с ван-дер-Ваальсовым радиусом  $R_{X_i}$  меньше или равно сумме  $R_A + R_{X_i}$ , то такой контакт делится строго пополам. В противном случае отвечающая контакту грань проводится на расстоянии  $R_A$  от центрального атома. Для расчета геометрических характеристик каналов в структуре координационных соединений применен метод, предложенный в работе [5].

Использование ван-дер-Ваальсовых полиэдров при геометрико-топологическом анализе 38 595 кристаллических структур гомолептических координационных соединений (ГКС) позволило определить свойства их свободного пространства, оценить вклад в него отдельных ССБ и найти взаимосвязи пористости со строением ССБ. Для этих целей подготовлены электронные библиотеки атомов-комплексобразователей, лигандов,

внешнесферных частиц и противоионов в структуре ГКС и проверен суммарный баланс зарядов в них. В результате, изучены схемы топологической сборки ГКС и предложена машинная модель для прогноза пористости кристаллических структур исходя из характеристик ССБ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00387, <https://rscf.ru/project/23-23-00387/>.

1. T.R. Cook, Y.-R. Zheng, P.J. Stang. *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 734-77.
2. L.J. Barbour. *Chem. Commun.*, 2006, 1163-68.
3. T.F. Willems, C.H. Rycroft, M. Kazi, J.C. Meza, M. Haranczyk. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2012, **149**, 134-41.
4. V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, D.M. Proserpio. *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 3576-86.
5. O.A. Blatova, A.A. Golov, V.A. Blatov. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, 2018, **234**, 421-36.

## КРИСТАЛЛЫ БИТИОФЕН-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ: РОСТ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Сорокин Т.А.<sup>1,2</sup>, Постников В.А.<sup>1,2</sup>, Кулишов А.А.<sup>1,2</sup>, Юрасик Г.А.<sup>1,2</sup>, Сорокина Н.И.<sup>1</sup>, Лясникова М.С.<sup>1</sup>, Скоротецкий М.С.<sup>2</sup>, Борщев О.В.<sup>2</sup>, Свидченко Е.А.<sup>2</sup>, Сурин Н.М.<sup>2</sup>

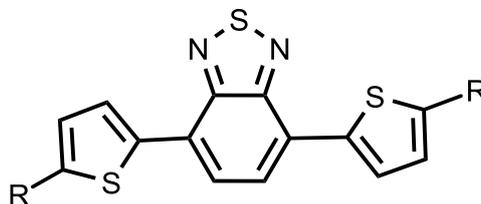
<sup>1</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,

Москва, Россия

[tim29@inbox.ru](mailto:tim29@inbox.ru)

Органические линейные сопряженные молекулы на основе групп тиофена и бензотиадиазола известны как стабильные полупроводниковые соединения с уникальными фотофизическими свойствами [1,2], что делает их перспективными для применения в органической электронике и фотонике. Работа посвящена исследованиям роста из растворов, структуры, термодинамических и спектрально-люминесцентных свойств кристаллов 4,7-би(тиофен-2-ил)бензотиадиазола (Т<sub>2</sub>-ВТД) и его производных с концевыми триметилсилильными ((TMS-T)<sub>2</sub>-ВТД) и *n*-гексильными ((Hex-T)<sub>2</sub>-ВТД) заместителями (рис. 1). Структура кристаллов Т<sub>2</sub>-ВТД ранее изучена [1,2], относится к ромбической сингонии с пр.гр. *Pbca*.



R = -H; -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

Рис. 1. Общая химическая структурная формула исследуемых соединений.

Монокристаллы Т<sub>2</sub>-ВТД и его производных были выращены из растворов в условиях медленного изотермического испарения растворителя при комнатной температуре. Определена растворимость соединений в *n*-гексане (25 °С)

спектрофотометрическим способом. Методами ДСК и ТГА исследованы особенности фазового поведения и термическая стабильность веществ. Полный дифракционный эксперимент для монокристаллов, был получен на дифрактометрах Xcalibur S и XtaLABSynergy R (OxfordDiffraction) при температуре 293 К. Структура кристаллов T<sub>2</sub>-BTD уточнена в ромбической сингонии (пр.гр. *Pcab*, Z= 8) с параметрами элементарной ячейки  $a=9.9573(2)$ ,  $b=12.7682(2)$ ,  $c=20.2644(4)$  Å. Структура кристаллов (TMS-T)<sub>2</sub>-BTD разрешена впервые в моноклинной сингонии с пр. гр. *P2<sub>1</sub>/c*(Z=4) с параметрами элементарной ячейки  $a= 6.5497(2)$ ,  $b= 20.9594(10)$ ,  $c=17.2242(8)$  Å,  $\beta= 90.751(3)^\circ$ . Исследованы спектрально-люминесцентные свойства растворов и тонких кристаллических слоев.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00255 с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.*

1. P.V. Pati et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**(23), 12460–12468.
2. G. He et al. *ACS Omega*, 2019, **4**(1), 344–351.

## ДВИЖУЩАЯ СИЛА КОНФОРМАЦИОННОГО КРОССОВЕРА МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ, РАСТВОРЕННОЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO<sub>2</sub>

Опарин Р.Д., Крестьянинов М.А., Киселев М.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия  
r.d.oparin@yandex.ru*

В настоящей работе методом ИК спектроскопии было изучено равновесие конформеров мефенамовой кислоты растворенной в сверхкритическом CO<sub>2</sub> в условиях изохорного нагрева в интервале температур 140–210°C при плотности CO<sub>2</sub> равной 1.1 ее критического значения. Выбранная температурная область включает в себя и область конформационных переходов молекул мефенамовой кислоты, происходящих в ее насыщенном растворе в сверхкритическом CO<sub>2</sub>, и область полиморфного перехода кристаллической формы мефенамовой кислоты. Нами было обнаружено, что в данной области температур в разбавленном растворе всегда существует равновесие двух конформеров мефенамовой кислоты. Кроме того, можно выделить два температурных диапазона. Так в интервале 140–180°C в растворе преобладает конформер, относящийся к первому, наиболее стабильному полиморфу мефенамовой кислоты. При этом его мольная доля изменяется от 0.76 до 0.73 с ростом температуры. Далее в интервале 180–200°C наблюдается конформационный кроссовер, в результате которого в растворе начинает преобладать конформер, относящийся ко второму, метастабильному полиморфу мефенамовой кислоты. Наконец, в интервале 200–210°C, мольная доля конформера, относящегося ко второму метастабильному полиморфу, составляет от 0.77 до 0.82 в зависимости от температуры. Мы также обнаружили, что наблюдаемая тенденция конформационного перехода аналогична той, что имеет место в насыщенном растворе. Однако в случае разбавленного раствора отсутствует полный конформационный переход, наблюдаемый в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с кристаллической фазой мефенамовой кислоты. Кроме того, в разбавленном растворе конформационный кроссовер наблюдается при более высокой температуре.

На основании результатов квантово-химических расчетов мы определили, что потенциальная энергия конформера, относящегося ко второму, метастабильному полиморфу мефенамовой кислоты выше, чем у конформера, относящегося к первому полиморфу. Таким образом, мы предположили, что образование первого конформера является наиболее вероятным. Однако, как следует из данных ИК-эксперимента, свободная энергия первого конформера остается ниже лишь до 200°C. Следовательно, принимая во внимание два этих факта, можно классифицировать наблюдаемый в разбавленном растворе конформационный кроссовер как обусловленное энтропийным фактором явление.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00257). Эксперимент по ИК-спектроскопии выполнен на комплексной установке спектроскопических исследований молекулярно-флюидных систем (<http://www.ckrf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).*

### ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $ZrO_2-Sc_2O_3$

Пройдакова В.Ю., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Александров А.А., Воронов В.В.  
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия  
*vera.proydakova@gmail.com*

Интерес к системе  $ZrO_2-Sc_2O_3$  связан с оптимизацией материалов с высокой кислородной проводимостью для топливных элементов [1]. Фазовая диаграмма этой системы была предметом многочисленных исследований, обзор литературы приведен в [2]. В системе образуются широкие области твердых растворов на основе  $Sc_2O_3$  и кубической высокотемпературной модификации  $ZrO_2$  (фаза F). При понижении температуры фаза F претерпевает упорядочение с выделением тригональных фаз  $\beta$  ( $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ ),  $\gamma$  ( $Zr_5Sc_2O_{13}$ ), и  $\delta$  ( $Zr_3Sc_4O_{12}$ ). Детальное выяснение характера низкотемпературных фазовых равновесий в системах с участием диоксида циркония затруднено вследствие продолжительности отжига, необходимых для достижения равновесия [3].

В настоящей работе для ускорения синтезов и изучения низкотемпературного фазообразования в системе  $ZrO_2-Sc_2O_3$  использован отжиг в сульфатном флюсе. Аморфные прекурсоры образцов были синтезированы методом соосаждения из водных растворов оксохлорида или оксонитрата циркония и хлорида скандия с использованием водного раствора аммиака. Нагревание прекурсоров приводит к их обезвоживанию и кристаллизации (экзоэффект на термограммах при 450-500 °C) с образованием кубического твердого раствора (фаза F).

Исходные аморфные осадки выдерживали в расплаве сульфата натрия при 1000 °C на протяжении 2 недель, отмывали бидистиллированной водой и исследовали методами РФА (дифрактометр Bruker D8 Advanced), сканирующей электронной микроскопией (электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40) и термографии (дифференциальный сканирующий калориметр Netzsch STA 449 F1 Jupiter). Синтезированы фазы  $Zr_5Sc_2O_{13}$  ( $a = 9,5348(5)$  Å,  $c = 17,5058(7)$  Å),  $Zr_3Sc_4O_{12}$  ( $a = 9,4038(2)$  Å,  $c = 8,7215(4)$  Å) и твердый

раствор  $\text{Sc}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3+x}$  ( $x \leq 0.1$ ). По данным ДСК переход порядок – беспорядок для фаз  $\gamma \leftrightarrow \text{F}$  имеет место в интервале 890-960 °С.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167.*

1. M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**, 12, 5536-5547. <https://doi.org/10.1111/jace.15074>
2. П.П. Федоров, Е.В. Чернова. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2023, **25**, 2, 257–267.
3. П.П. Федоров, Е.В. Чернова. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2022, **24**, 4, 537-544. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>

### МИКРОНИЗАЦИЯ ЛЕВОФЛОКСАЦИНА МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ОДНОФАЗНОЙ И ДВУХФАЗНОЙ СМЕСЕЙ $\text{CO}_2$ - РАСТВОРИТЕЛЬ

Воробей А.М.<sup>1</sup>, Зуев Я.И.<sup>1</sup>, Паренаго О.О.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет Москва, Россия  
vorobei@supercritical.ru*

В настоящее время, микронизация фармацевтических субстанций активно применяется для увеличения их скорости растворения. Одним из перспективных подходов микронизации является метод сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS – Supercritical AntiSolvent precipitation). Суть метода SAS заключается в использовании сверхкритического  $\text{CO}_2$  (СК- $\text{CO}_2$ ) как антирастворителя (осадителя), который при смешении с раствором микронизируемого вещества вызывает пересыщение и быструю кристаллизацию осаждаемой субстанции из раствора. При этом, очистка получаемого продукта от остатков органического растворителя осуществляется путём промывки микронизованного порошка дополнительными порциями СК- $\text{CO}_2$  по завершении процесса. Метод SAS предоставляет широкие возможности по управлению размером и морфологией получаемых частиц, которые достигаются варьированием многочисленных параметров процесса.

Одним из важных факторов, который оказывает существенное влияние на морфологию и размер осаждаемых частиц в методе SAS, является число фаз в системе, в которой проводится осаждение. В настоящей работе для исследования такого влияния в качестве объекта микронизации был выбран гидрохлорид левофлоксацина. Микронизация была проведена в широком диапазоне давлений при фиксированной температуре для обеспечения различных механизмов смешения  $\text{CO}_2$  и раствора. Для подбора необходимых давлений микронизации, впервые были построены кривые равновесия жидкость - газ для систем  $\text{CO}_2$  – ацетон – гидрохлорид левофлоксацина и  $\text{CO}_2$  – диметилформамид (ДМФА) – гидрохлорид левофлоксацина при температуре 40 °С.

Исследовано влияние давления и концентрации микронизируемого вещества в растворе на размер и морфологию частиц гидрохлорида левофлоксацина, осаждаемого

методом SAS. Показано, что кристаллизация левофлоксацина из двухфазной системы CO<sub>2</sub>-ацетон-левофлоксацин приводит к получению частиц с бимодальным распределением по размеру. Увеличение давления приводит к смене режима осаждения, и как следствие, кристаллизации частиц меньшего размера. При использовании ДМФА в качестве растворителя наблюдалось осаждение более крупных частиц по сравнению с ацетоном. Это может быть связано с большей вязкостью смеси CO<sub>2</sub>-ДМФА по сравнению с CO<sub>2</sub>-ацетон.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00566. Исследования по сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазовому анализу выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.*

### **ФОРМИРОВАНИЕ НОВОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ГИДРОКСИСТАННАТА КАЛЬЦИЯ В УСЛОВИЯХ ТЕРМОПАРОВОЙ ОБРАБОТКИ**

Богдан Т.В.<sup>1,2</sup>, Ивакин Ю.Д.<sup>2</sup>, Чернышев В.В.<sup>2</sup>, Саварец А.Р.<sup>1</sup>, Богдан В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт органической химии Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*  
*chemist2014@yandex.ru*

Метастанат кальция CaSnO<sub>3</sub>, как и ряд других веществ со структурным типом перовскита, в последнее время активно изучается в связи с выявлением для него ряда интересных свойств, обеспечивающих широкое практическое применение. Метастанат кальция обладает фотокаталитической активностью, предлагается в качестве материала анода для литий-ионных батарей. Допирование метастанната кальция редкоземельными металлами позволяет создавать люминофоры с продолжительным свечением. CaSnO<sub>3</sub> продемонстрировал каталитические свойства в ходе альдольно-кетоновой конденсации ацетона в сверхкритических условиях. Столь широкое использование и разнообразные свойства станната кальция предъявляют требования к чистоте фазового состава, размеру и морфологии образцов. Однако в зависимости от способа синтеза, образующиеся кристаллы обладают разной морфологией и размером, также часто присутствуют примесные фазы.

Например, при синтезе CaSnO<sub>3</sub> прокаливанием CaSn(OH)<sub>6</sub> получены разные по морфологии кристаллы в зависимости от температуры синтеза. На дифрактограмме продукта, прокаленного до 450°C, присутствует единственный широкий пик, что указывает на аморфное состояние образца. При температуре прокаливания 750°C дифрактограмма соответствует кристаллической фазе структурного типа перовскита.

Различные кристаллические модификации станната кальция получены в термопаровых условиях при 350°C и 400°C. В отличие от традиционного гидротермального метода, при котором реакции между компонентами протекают в растворе, при термопаровой обработке образование конечного продукта происходит из сухих реагентов в среде водяного пара. Под действием воды в сверхкритическом состоянии (400 °C) образуются кристаллы CaSnO<sub>3</sub> структурного типа перовскита (рис. 1, а). При синтезе в субкритических условиях (350°C) модификации CaSnO<sub>3</sub> структурного

типа перовскита предшествует образование ранее неизвестного соединения, относящегося к классу двойных слоистых гидроксидов (ДСГ) (рис.1, б).

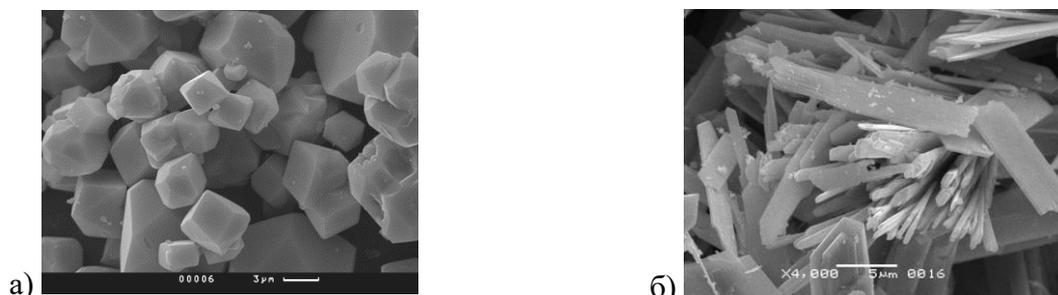


Рис. 1. СЭМ образцов станната кальция: а)  $\text{CaSnO}_3$ , структурного типа перовскита, синтезированный в среде сверхкритического флюида при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ; б) ДСГ, синтезированный в среде водяного пара при  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

### ПРЕДСКАЗАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО-ЖИДКОСТЬ ДЛЯ БИНАРНОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ РЕДЛИХА-КИСТЕРА И МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Макаров Д.М.<sup>1</sup>, Голубев В.А.<sup>1</sup>, Галыбин С.Д.<sup>1,2</sup>, Колкер А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
dmm@isc-ras.ru

Эвтектические растворители, или глубокие эвтектические растворителями (DES), имеют широкий спектр потенциальных применений в различных химических процессах. DES образуется из двух или более компонентов, одни из которых являются донорами водородной связи (НВД), а другие - акцепторами водородной связи (НВА). Исходные компоненты глубоких эвтектических растворителей формируют сложную сеть водородных связей, что приводит к существенному снижению температуры плавления по сравнению с исходными соединениями. Однако, проектирование DES остается сложной задачей из-за трудности оценки (предсказания) образования точки эвтектики. Для решения данной проблемы в настоящее время используется простая с практической точки зрения термодинамическая модель Редлиха-Кистера. Данная модель является эмпирической, поскольку для определения ее параметров необходимо определенное количество экспериментальных данных по термодинамическим свойствам рассматриваемой системы.

Для определения равновесия между твердым телом и жидкостью новых комбинаций НВА и НВД была создана регрессионная модель машинного обучения способная прогнозировать параметры уравнения Редлиха-Кистера. Для построения моделей использовался набор данных собранный из литературы, который включал 99 эвтектических систем, состоящих из 54 компонентов. Тестирование моделей проводили на данных для 20 эвтектических системах. В работе была обсуждена и сравнена производительность различных алгоритмов моделирования и дескрипторов используемых при создании моделей. В качестве окончательной была выбрана модель случайного леса, которая имела среднюю арифметическую ошибку  $10\text{ }^\circ\text{C}$  при прогнозирование тестовых эвтектических систем.

Разработанный в данной работе подход может быть использован для предварительной оценки точки эвтектики при выборе эвтектических растворителей перед их дорогостоящим и трудоемким экспериментальным исследованием.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00118, <https://rscf.ru/project/23-13-00118/>

## ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ АНТРАЦЕНА ИЗ РАСТВОРОВ

Лесников А.С.<sup>1,2</sup>, Кулишов А.А.<sup>1</sup>, Юрасик Г.А.<sup>1</sup>, Сорокин Т.А.<sup>1</sup>, Кузьмичева Г.М.<sup>2</sup>,  
Постников В.А.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия  
[alex-sax02@mail.ru](mailto:alex-sax02@mail.ru)

Кристаллы антрацена  $C_{14}H_{10}$  представляют большой интерес как люминесцентные материалы с высоким световыходом для использования в качестве сцинтилляционных детекторов [1]. Несмотря на доступность и невысокую стоимость поликристаллического коммерческого вещества, на сегодняшний день методы получения объемных монокристаллов антрацена из растворов ещё не разработаны. Данная задача осложнена склонностью к химической деградации антрацена в растворах при длительной выдержке. Цель работы - разработка подходов к получению из растворов крупных монокристаллов антрацена.

Антрацен кристаллизуется в пр. гр.  $P 2_1/a$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 8.562 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.038 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.184 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 124.7^\circ$ . Молекулы (рис. 1а) располагаются послойно вдоль оси X, их оси наклонены друг к другу с образованием структуры, которая называется «елочка».

Монокристаллические пластины антрацена сантиметрового размера (рис. 1б) с толщиной  $0.1 \div 1$  мм и осью текстуры  $\langle 001 \rangle$  получены при спонтанном росте из растворов.

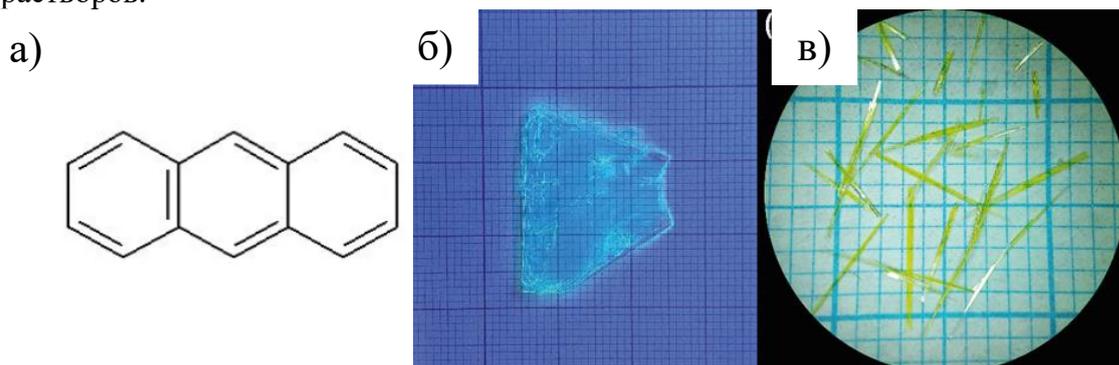


Рис. 1. Структурная формула (а) и пластинчатый кристалл антрацена под УФ освещением (б); игольчатые кристаллы, образующиеся при длительной выдержке растворов (в).

Исследовано влияние различных способов роста из раствора (изотермическое упаривание, «растворитель - осадитель») на морфологическое качество кристаллов

методами конфокальной и атомно-силовой микроскопии. В ходе выращивания образцов получены плохо флуоресцирующие желтые игольчатые кристаллы длиной до 10 мкм, предположительно сформированные из продукта разложения антрацена (рис. 1в). В дальнейшем монокристаллические пластины антрацена предполагается использовать в качестве затравок для выращивания объемных кристаллов методом роста из растворов, а также для изготовления сцинтилляционных детекторов для задач томографии [2].

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН с использованием научного оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

1. B. Birks. The Theory and Practice of Scintillation Counting. Pergamon Press, 1964.
2. M. Chen et. al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**(36), 41275–41282.

## **ИМПРЕГНАЦИЯ АЭРОГЕЛЯ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТОЙ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Опарин Р.Д., Ивлев Д.В., Киселев М.Г.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
dvi@isc-ras.ru*

За последние несколько лет было разработано несколько различных классов прочных и экономичных сверхлегких материалов. Аэрогели являются одним из таких материалов. Они обладают рекордно низкой плотностью и демонстрируют ряд уникальных свойств: твёрдость, прозрачность, жаропрочность, чрезвычайно низкую теплопроводность и т. д. В медицине аэрогели используются в качестве носителя для контролируемой доставки лекарственных средств. В данной работе была изучена импрегнация аэрогеля кремнезема мефенамовой кислотой.

Мефенамовая кислота относится к группе нестероидных противовоспалительных препаратов из группы фенаматов, которые обладают жаропонижающим, обезболивающим и противовоспалительным действием.

Было проведено молекулярно-динамическое моделирование импрегнации аэрогеля кремнезема мефенамовой кислотой в среде сверхкритического диоксида углерода. Моделирование проводилось при различных температурах и плотности диоксида углерода, равной 1,1 критической плотности CO<sub>2</sub>. Было изучено конформационное многообразие мефенамовой кислоты. Для расчетов свободной энергии конформационных переходов был применен метод метадинамики. Он позволяет корректно рассчитать свободную энергию конформационных переходов между состояниями, которые разделены высокими энергетическими барьерами. Было обнаружено, что изменение температуры от 90 до 210 °С приводит к кроссоверному изменению популяций конформеров мефенамовой кислоты.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00257.*

## АЦЕТИЛКАРБАМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГАЛОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ - УДИВИТЕЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Акулинин П.В.<sup>1</sup>, Савинкина Е.В.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
p.akulinin@inbox.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) востребованы в науке и технике, но стоимость их разделения уменьшает масштабы их использования. Простым способом разделения РЗЭ является метод кристаллизации. Он эффективен, если различные РЗЭ кристаллизуются в разных модификациях. Уже известно, что ацетилкарбамидные комплексы галогенидов РЗЭ проявляют разнообразие структур [1, 2], но для вывода о возможности их использования необходимо изучить весь ряд. В данной работе представлены структуры комплексов состава  $[\text{LnAcu}_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ),  $[\text{TmAcu}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{YAcu}_2(\text{H}_2\text{O})_{4.61}][\text{YAcu}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Выяснено, что изоструктурные при комнатной температуре соединения при охлаждении образуют неизоструктурные модификации, и оценена температура данного фазового перехода (рис. 1).

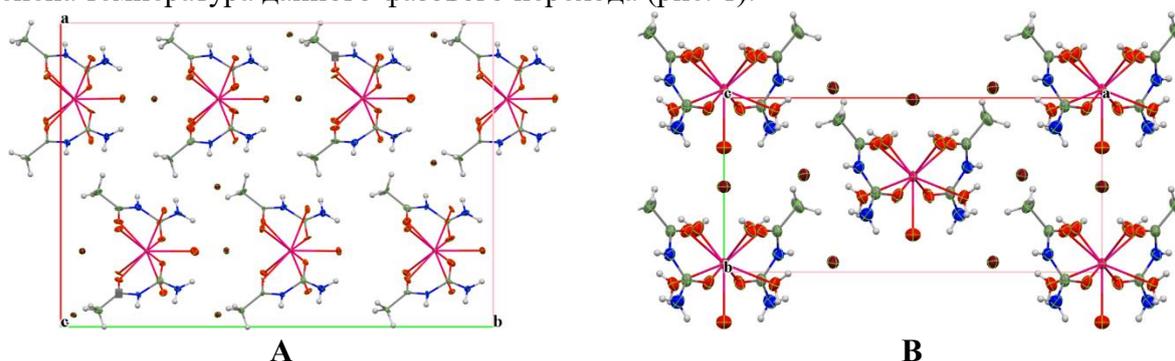


Рис. 1. Элементарные ячейки  $[\text{NdAcu}_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  при 100 К (А) и 296 К (В)

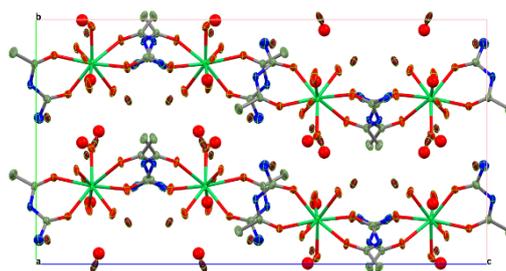


Рис. 2. Элементарная ячейка соединения  $[\text{TmAcu}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Для соединения  $[\text{TmAcu}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  оказалось возможным провести расчёт геометрии и инфракрасного спектра квантово-химическими методами в программе PRIRODA [3].

1. A.S. Isbjakowa, M.S. Grigoriev et al. *Journ. of Mol. Str*, 2020, **1201**, 127141.
2. E.V. Savinkina, P.V. Akulinin et. al. *Polyhedron*, 2021, **204**, 115258.

3. D.N. Laikov, Yu.A Ustynyuk. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2005, **54**, 820-826.

### РОСТ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ЛИНЕЙНОГО ФЕНИЛ-ОКСАЗОЛ-БЕНЗОТИАДИАЗОЛЬНОГО ОЛИГОМЕРА С КОНЦЕВЫМИ ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Сорокин Т.А.<sup>1,2</sup>, Постников В.А.<sup>1,2</sup>, Сорокина Н.И.<sup>1</sup>, Кулишов А.А.<sup>1,2</sup>, Лясникова М.С.<sup>1</sup>, Юрасик Г.А.<sup>1,2</sup>, Скоротецкий М.С.<sup>2</sup>, Борщев О.В.<sup>2</sup>, Свидченко Е.А.<sup>2</sup>, Сурин Н.М.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

tim29@inbox.ru

Линейные олигомеры, содержащие в структуре  $\pi$ -сопряженного ядра бензотиадиазольные, оксазольные и фениленовые фрагменты являются новым и малоизученным классом органических соединений с высоким квантовым выходом фотолюминесценции как в разбавленных растворах, так и в кристаллах, и могут быть с успехом использованы для выращивания интенсивно люминесцирующих кристаллов.

В докладе представлены результаты исследований методом монокристаллической рентгеновской дифракции структуры кристаллов линейного олигомера с сопряженным ядром, состоящим из групп фенилена, оксазола и бензотиадиазола и с концевыми триметилсилильными заместителями (TMS-Ph-O-BTD) (рис.1). Кристаллы были выращены с помощью методов роста из растворов и парового физического транспорта.

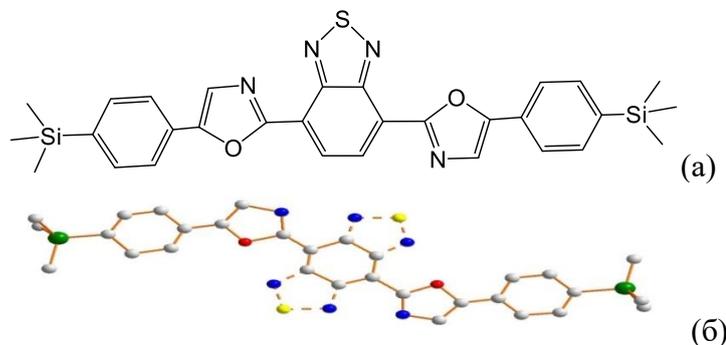


Рис. 1. Химическая структурная формула TMS-Ph-O-BTD (а) и конформация молекулы в кристалле при 293 К (б).

Полный дифракционный эксперимент монокристаллов (Ph-O)<sub>2</sub>-BTD, был получен на дифрактометре Xcalibur S, который оборудован двумерным CCD-детектором. Рентгеноструктурный анализ, проведенный при температурах 293 К и 90 К показал, что кристаллы имеют моноклинную структуру и относятся к пр.гр. P2<sub>1</sub> при 293 К с параметрами элементарной ячейки  $a=8.2302(6)$ ,  $b=13.3578(15)$ ,  $c=15.5784(18)$  Å, а при 90 К - пр.гр. C2 с параметрами  $a=30.763(9)$ ,  $b=13.4969(15)$ ,  $c=8.2428(5)$  Å. В кристалле молекула имеет конформацию, близкую к плоской с наличием ориентационного беспорядка относительно положения центрального бензотиадиазольного фрагмента (рис. 1б). При понижении температуры установлено наличие фазового перехода. Методом ДСК и ТГА установлены параметры плавления (553 К, 66.4 кДж/моль) и термостабильность

соединения при нагреве. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства растворов и тонких кристаллических слоев.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН с использованием научного оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

## АДСОРБЦИЯ АНТИФРИЗ-ПРОТЕИНА АФР-III НА КРИСТАЛЛАХ ЛЬДА

Воронцов Д.А., Титаева Е.К., Ким Е.Л.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия  
vorontsovda@mail.ru*

Антифриз-протеин АФР-III содержится в морских рыбах, обитающих в холодных морях, где температура воды может быть ниже нуля градусов. АФР-III понижает температуру замерзания жидкости в клетках биотканей и замедляет рекристаллизацию льда внутри клеток, защищая их мембраны от повреждения [1,2].

Цель данной работы – изучить адсорбционную кинетику АФР-III на кристаллах льда.

Пространственно-временное распределение концентрации АФР-III в твердой и флюидной фазах визуализировалось методом флуоресцентной микроскопии молекул АФР-III, меченных флуоресцентным изоцианатом FITC. В условиях опытов интенсивность флуоресцентного сигнала была линейно пропорциональна концентрации молекул АФР-III+FITC.

Опыты проводились в специально разработанной стеклянной кювете. Канал между плоскопараллельными стеклами кюветы заполнялся деионизованной водой, в которой выращивались микрокристаллы льда, не содержащие АФР-III. Затем вода заменялась на раствор АФР-III и по сериям флуоресцентных изображений строились зависимости концентрации  $C(t)$  АФР-III в адсорбционном слое на поверхности бипирамиды кристаллов льда от времени.

Предложена модель, которая основана на представлениях о лэнгмюровском типе адсорбции и описывает основные характеристики адсорбционного процесса АФР-III. Концентрация АФР-III на поверхности льда асимптотически стремится к насыщению с течением времени и скорость адсорбции пропорциональна концентрации АФР-III в объеме раствора. Равновесная концентрация АФР-III в адсорбционном слое кристалла больше, чем в объеме раствора. По экспериментальным кривым  $C(t)$  в растворах 20–800 мкг/мл найдены характерные времена адсорбции, которые изменяются от 211 до 23 сек, и определены константы адсорбции  $k_1 = (0.50 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$  (мл/мкг)·сек<sup>-1</sup> и десорбции  $k_2 = 0.005 \pm 0.002$  сек<sup>-1</sup>. Десорбция АФР-III с поверхности льда практически отсутствует. Данный факт также подтвержден прямым наблюдением за флуоресцентной интенсивностью адсорбционного слоя кристаллов льда, помещенных в чистую воду.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00067.*

1. A.L. DeVries. Glycoproteins as biological antifreeze agents in Antarctic fishes // *Science*, 1971, **172**, 1152-1155.
2. Y. Yeh, R.E. Feeney. Antifreeze proteins - Structures and mechanisms of function // *Chem. Rev.*, 1996, **96** (2), 601-617.

## СИНТЕЗ ХРОМОВОГО СОЕДИНЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ

Алиева А.З., Керимова У.А., Алиева Н.М., Юнусов С.Г., Заманова Л.С., Гусейнова М.Э.  
 Институт нефтехимических процессов им. ак. Ю.Г. Мамедалиева МНО АР,  
 Баку, Азербайджан Az 1025  
 aygundcs@yahoo.com

Создание новых материалов для их использования в различных областях науки сегодня является приоритетным направлением в процессе кристаллизации. А синтез данных веществ влечет за собой химические и физические науки. Современная органическая химия опирается на гетерогенные каталитические системы, в связи с их упрощенностью использования. Целью представленной работы является синтез новых катализаторов, кристаллической структуры, из нефтяного сырья методом CVD.

Синтез образца производился в условиях подачи аргона и водорода в соотношении 2:1, в течение 4-8 часов, при температуре 400-800°C. Скорость подачи газов: Ar = 0.2 л/мин; H<sub>2</sub> = 0.1 л/мин.

Фазовый состав и микроструктура полученного образца были определены рентгеноструктурным методом (Рис. 1) с использованием XRD TD3500 (Китай), с использованием CuK $\alpha$  – излучения и никелевого фильтра. Кривые рентгенофазы были сняты методом Брегга-Брентано при комнатной температуре диапазона углов 5-84° при 2 $\theta$  (2-тета). Средние размеры гранул оценивали по ширине дифрактограмм по формуле Дебая – Шерера:  $d = k\lambda/\beta\cos\theta$ , где  $d$  – средний размер кристаллитов,  $\lambda$  – длина волны излучения  $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,54051 \text{ \AA}$ ,  $\beta$  – ширина пика на половине высоты,  $\theta$  – угол дифракции,  $k = 0,9$ . Размеры ячеек составляют 4.958 x 4.958 x 13.593 <90.0 x 90.0 x 120.0> и принадлежат хромовому соединению.

В итоге исследований определено, что изучаемый образец сформировался в кристаллическую форму ромбоэдральной структуры (Рис. 2), состоящей из оксида Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В работе [1] обобщены данные по использованию оксидов металлов как катализаторов органического синтеза.

Рис. 1. X-Ray хромового соединения

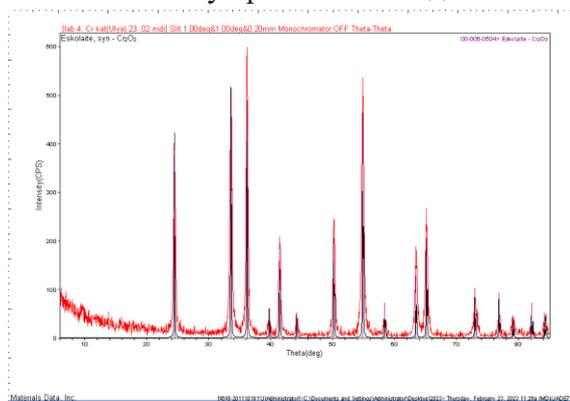
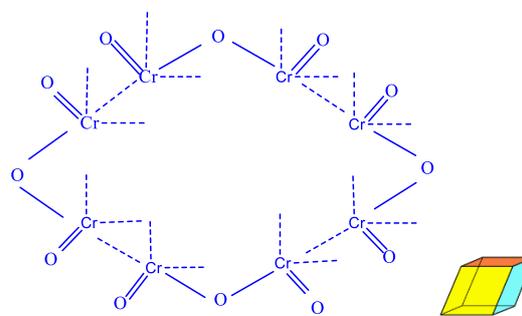


Рис. 2. Структура хромового соединения



Из рисунка 1 видно, что наибольшая интенсивность наблюдается в углах между направлениями входящего и выходящего луча в значениях: 24.482(2 $\theta$ ) – 3.6330(d(E)); 33.588(2 $\theta$ ) - 2.6660(d(E)); 36.191(2 $\theta$ ) - 2.4800(d(E)); 54.865(2 $\theta$ )- 1.6720(d(E)).

1. Ю.А. Титова, О.В. Федорова, Г.Л. Русиков, В.Н. Чарушин. Оксиды металлов и кремния – эффективные катализаторы процессов препаративной органической химии // *Успехи химии*, 2015, **84**, № 12, 1294-1325, <https://doi.org/10.1070/RCR4450>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДОВ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И СЕРЫ МЕТОДОМ КРС-СПЕКТРОСКОПИИ

Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*  
salyulev@ihte.uran.ru

Сера в соединениях с хлором может иметь различную валентность. Высший хлорид (тетрахлорид) серы нестабилен даже при комнатной температуре в среде сильнейшего окислителя – жидкого хлора (диссоциирует на  $\text{SCl}_2$  и  $\text{Cl}_2$ ).

Нами по оригинальной методике в присутствии жидкого  $\text{Cl}_2$  при повышенных давлениях – до 60 атм синтезировано несколько новых и известных хлорокомплексов:  $[\text{SCl}_3][\text{GaCl}_4]$ ,  $[\text{SCl}_3][\text{Ga}_2\text{Cl}_7]$ ,  $[\text{SCl}_3][\text{Ti}_2\text{Cl}_9]$  и  $[\text{SCl}_3]_2[\text{SnCl}_6]$ . Серу совместно с соответствующим элементом (Ga, V, Ti, Sn, Ge) выдерживали на протяжении нескольких суток при 18–140 °С в запаянных кварцевых ампулах с безводным жидким  $\text{Cl}_2$ . В этих условиях указанные элементы хлорировались с образованием  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ , и  $\text{GeCl}_4$ , хорошо растворимых в жидком хлоре.

Образование ионных соединений типа  $[\text{SCl}_3]_k[\text{M}_m\text{Cl}_n]$ , имеющих низкую растворимость в сжиженном хлоре и поэтому выкристаллизовывающихся из растворов, фиксировали по появлению в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) твёрдых образцов характеристических полос входящих в их состав комплексных катионов  $\text{SCl}_3^+$  и анионов  $\text{M}_m\text{Cl}_n^{k-}$ . Их регистрировали с помощью спектрометра “Renishaw U1000” (лазер мощностью 25 мВт,  $\lambda = 514,5$  нм) непосредственно через стеклянные стенки запаянных реакционных ампул с жидким  $\text{Cl}_2$  [1]. Спектр одного из твёрдых хлорокомплексов показан на рис. 1.

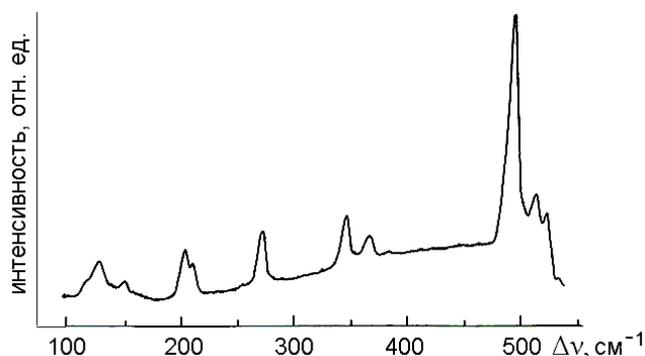


Рис. 1. Спектр КРС при 23 °С кристаллов соединения  $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{GaCl}_4]$ , пропитанных раствором  $\text{GaCl}_3 - \text{SCl}_2 - \text{Cl}_2$ .

Нами установлено, что хлориды серы не образуют комплексных соединений с тетрахлоридами германия и ванадия, поскольку в КРС-спектрах растворов при комнатной

температуре зафиксированы полосы только хлоридов этих металлов, дихлорида серы и хлора. Кристаллических осадков, соответственно, также не наблюдали.

Получены и систематизированы спектроскопические характеристики всех синтезированных хлорокомплексов, высшее валентное состояние (IV) серы в которых стабилизируется в результате комплексообразования.

1. Э.Г. Вовкотруб, А.Б. Салюлев, В.Н. Стрекаловский. *Проблемы спектроскопии и спектрометрии/ Вуз.-Акад. сборник научн. трудов.* Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010, № 26, 201-208.

### ВЛИЯНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ХИРАЛЬНОГО БИС(КАМФОРОЛИДЕН)БУТИЛЕНДИАМИНА НА СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Батракова А.А., Матрохина А.Н., Новиков И.В., Александрыйский В.В.,  
Бурмистров В.А., Койфман О.И.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*  
*a.ukhova@yandex.ru*

В работе изучено влияние оптически активного бис(камфоролиден)бутилендиамина (БКБА) с удельным оптическим вращением  $[\alpha]^{25} = -22,5$  на мезоморфные, диэлектрические и оптические свойства нематической жидкокристаллической смеси СВ-2 на основе 4-(п-алкилокси-4'-цианобифенилов ( $n = 5,7$ )). Методом поляризационной термомикроскопии были обнаружены текстуры «отпечатков пальцев», определены температуры фазовых переходов, интервал существования мезофазы. Диэлькометрически получены температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости в хиральной нематической и изотропножидкой фазах. Получены температурные и концентрационные зависимости индексов рефракции и двулучепреломления.

Жидкокристаллическая эвтектическая смесь СВ-2 (55,3%  $n=5$ ; 44,7%  $n=7$ ) проявляет нематическую фазу в довольно широком температурном интервале ( $22,0 \div 74,5$  °С) и имеет сравнительно высокую положительную диэлектрическую анизотропию ( $\Delta\epsilon = +13,4$  при  $25^{\circ}\text{C}$ ). При исследовании методом термомикроскопии текстур мезофаз, образующихся в смесях СВ-2 с допантом, наблюдалось образование текстур «отпечатков пальцев» (рис.1). Данный факт свидетельствует об индуцировании данным соединением хиральных нематических фаз.

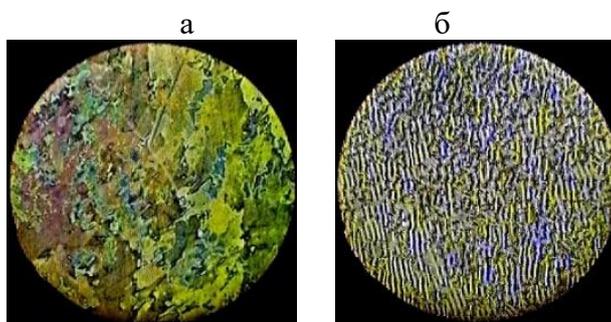


Рис.1. а -мраморная текстура смеси ЖК-2 с 1,86% БКБА при  $T=50^{\circ}\text{C}$ ; б-текстура «отпечатков пальцев» смеси ЖК-2 с 5,26% БКБА при  $T=50^{\circ}\text{C}$

Диэлькометрически получены температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости в хиральной нематической и изотропножидкой фазах, рассчитаны значения анизотропии диэлектрической проницаемости.

На основании данных о диэлектрической проницаемости и дипольных моментов мезогенных молекул был проведён расчёт корреляционных коэффициентов Кирквуда и степени ассоциации в изотропно-жидкой фазе, значения которых свидетельствуют о компенсации дипольных моментов в результате антипараллельной ассоциации.

Исследования позволили выявить, что хиральный бис(камфоролиден)бутилендиамин обладает достаточно высокой оптической активностью и способствует индукции спиральных жидкокристаллических фаз.

*Руководитель: д.х.н., проф. Бурмистров В.А.*

## **ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДОБАВОК ПРИ ГРАНУЛИРОВАНИИ РАСПЛАВА КАРБАМИДА**

Стрельникова В.О., Таран Ю.А., Забелин В.С.

*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
bespalovavo@yandex.ru*

Внесение различных добавок при производстве минеральных удобрений в грануляционных башнях влияет на физико-механические свойства готового продукта, прежде всего повышает его статическую прочность [1]. Целью работы было апробировать методику оценки качества гранул карбамида с добавками. Исследования проводились на установке, описанной в [2]. Методика исследования включала оптическое изучение и сравнение образующихся в тонком слое расплава кристаллических структур при постоянной движущей силе процесса кристаллизации.

Образующейся при кристаллизации чистого карбамида структура состоит из крупных кристаллов, а у карбамида с добавкой фосфогипса (ф/г) она мелкокристаллическая, что объясняется присутствием твердых центров кристаллизации (рис. 1). Индукционный период уменьшается с повышением массовой доли внесённой добавки, т.е. скорость зарождения центров кристаллизации увеличивается [3], что позволяет повысить степень кристалличности гранул к моменту их падения на дно башни, т.е. внесение в расплав карбамида фосфогипса позволит укрупнить гранулометрический состав и повысить прочность гранул. Опыты показали, что в сравнении с чистым карбамидом, статическая прочность при 0,5-1%-ом содержании добавки увеличилась на 20% и на 55% при 2%-ом содержания добавки.

Таким образом, показано, что, наблюдаемая мелкокристаллическая структура в тонком слое является признаком увеличения статической прочности готовых гранул. Это позволяет оценить эффективность конкретных добавок в аспекте повышения качества гранул с без необходимости их производства в промышленной грануляционной башне.

При проведении аналогичных лабораторных исследований применительно к различным добавкам можно сопоставлять их эффективность и подбирать оптимальные дозировки. Актуальность предложенной методики обусловлена отсутствием необходимости проведения испытаний на промышленных установках, что позволит

сократить затраты и расширить диапазон рассматриваемых добавок при оценке перспектив промышленного внедрения.

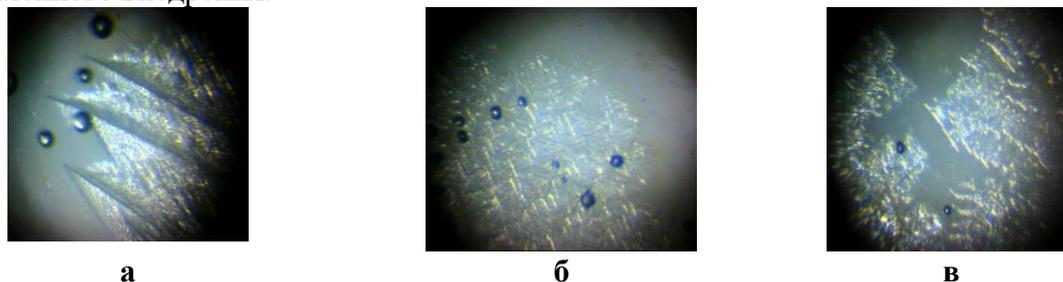


Рис. 1. Кристаллическая структура расплава: а) карбамида; б) с 1% ф/г; в) с 2% ф/г.

1. А.Л. Таран, О.И. Останина, В.О. Беспалова. *Химическое и нефтехимическое машиностроение*, 2016, №1, 7-10.
2. Ю.А. Таран, А.А. Соловьев, С.А. Калинин, А.Л. Таран. *Химическая Технология*, 2019, **20**, 276-280.
3. Ю.А. Таран, М.К. Захаров, А.Л. Таран, Р.Н. Иванов. *Теоретические основы химической технологии*, 2016, **11**, 43-54.

### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ $\text{FeSiO}_3$ В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕМ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

Конон М.Ю.<sup>1</sup>, Кузнецов А.Б.<sup>2</sup>, Полякова И.Г.<sup>1</sup>, Галанкина О.Л.<sup>2</sup>, Золотов Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ИГГД РАН, Санкт-Петербург, Россия

marina-konon@mail.ru

Многокомпонентная система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}$  состоит из соответствующего количества бинарных, тройных и четырехкомпонентных систем, большинство из которых склонны к кристаллизации определенных фаз (боратов, силикатов, ферритов и др.) [1]. Согласно фазовым диаграммам  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  одной из силикатных фаз является метасиликат железа ( $\text{FeSiO}_3$ ), который образуется при высоких давлениях, и не существует при давлении 1 атм. [1].  $\text{FeSiO}_3$  также известен как минерал ферросилит, который является конечным членом основного пироксенового четырехугольника (геденбергит-диопсид-ферросилит-энстатит) [2,3]. Пироксены относятся к важнейшим минералам верхней мантии Земли и составляют примерно 20% состава этого слоя по объему [2]. Поведение железа в расплавах мантийных пород мало изучено, но в некоторых случаях его можно аппроксимировать железосодержащими стеклами. Насколько нам известно, ранее не сообщалось о кристаллизации фазы  $\text{FeSiO}_3$  в любых синтетических стеклах. В связи с этим настоящий доклад посвящен исследованию кристаллизации  $\text{FeSiO}_3$  в железосодержащем натриевоборосиликатном (НБС) стекле.

Стекло состава (мол. %, по анализу)  $1.85\text{Na}_2\text{O} \cdot 19.01\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 69.93\text{SiO}_2 \cdot 5.99\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3.23\text{FeO}$  было синтезировано методом варки из шихты при 1500 °С в течение 3 ч при нормальном давлении с последующим отжигом. Далее стекло было исследовано в зависимости от тепловой истории (отжиг, закалка, термообработка при 700 °С в течение 2-130 ч) методами РФА, СЭМ, ДТА и

Мессбауэровской спектроскопии. Установлено, что закаленное стекло рентгеноаморфно. Термообработка при 700°C вызывает кристаллизацию фаз магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и  $\text{FeSiO}_3$  уже после 2 ч выдержки. Дальнейшее увеличение длительности термообработки приводит к укрупнению сферолитных включений  $\text{FeSiO}_3$ , которые достигают максимальных размеров после 65 ч. Вместе с этим на микрофотографиях наблюдаются включения игольчатой формы. На дифрактограммах фиксируются пики, соответствующие гематиту ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и кристобалиту, пики магнетита исчезают, что коррелирует с данными Мессбауэровской спектроскопии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

1. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск 1. Двойные системы. Изд. «Наука», Ленингр. Отд., Л., 1969, 1-822.
2. P. Dera, G.J. Finkelstein, T.S. Duffy, R.T. Downs, Y. Meng, V. Prakapenka, S. Tkachev. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2013, **221**, 15–21.
3. A. Pakhomova, L. Ismailova, E. Vykova, M. Vykov, T.B. Ballaran, L. Dubrovinsky. *American Mineralogist*, 2017, **102**, 666–673.

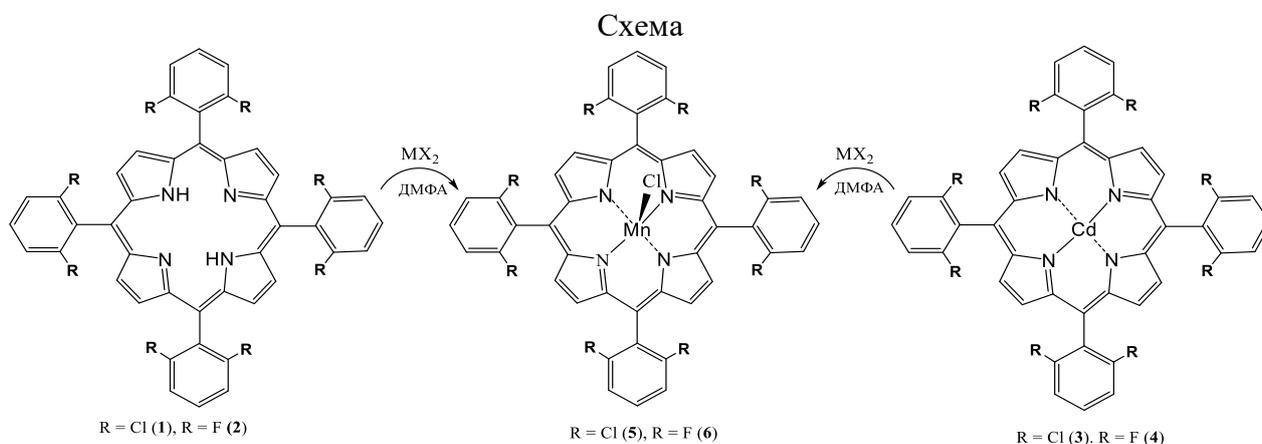
## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕН ЗАМЕЩЕННЫХ Mn(II, III)-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

Чиждова Н.В., Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
nvc@isc-ras.ru

Марганец порфирины являются эффективными биокатализаторами. В последнее время возрастает интерес исследователей к созданию функциональных материалов, биологически активных препаратов на основе порфиринов марганца.

С целью синтеза галоген замещенных марганец порфиринов исследованы реакции координации тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина (1), тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина (2) и металлообмена их Cd(II)-комплексов (3, 4) с хлоридом марганца(II) в ДМФА.



Показано, что Mn(III)-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин (5) и Mn(III)-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (6) образуются при длительным кипячением порфиринов 1, 2 с избытком  $MnCl_2$  в ДМФА. С использованием реакции металлообмена фтор- и хлорзамещенных комплексов кадмия с хлоридом марганца в кипящем ДМФА в течение 5–20 с также получены Mn(III)-порфирины. Комплексы марганца(III) частично восстанавливаются в ДМФА с образованием смеси Mn(II) и Mn(III)-порфиринов. При добавлении  $NaOH_{тв.}$  в раствор ДМФА образуются неустойчивые Mn(II)-порфирины, которые окисляются до Mn(III)-порфиринов при выделении из реакционной смеси.

Синтез  $\beta$ -ктабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина (7) и  $\beta$ -октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина (8) описан в работах [1,2]. Показано, что реакции комплексообразования  $\beta$ -замещенных порфиринов 7, 8 с хлоридом марганца в ДМФА протекают при комнатной температуре с образованием Mn(II)- $\beta$ -октабром-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина (9) (комплекс 9 окисляется на воздухе до смеси Mn(II), Mn(III)-порфиринов) и Mn(II)- $\beta$ -октахлор-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина (10).

Полученные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР  $^1H$  спектроскопии и масс-спектрометрии.

1. Ю.Б. Иванова, Н.В. Чижова, И.А. Шумилова, А.И. Русанов, Н.Ж. Мамардашвили. *Журн. орг. химии*, 2020, **56**, 957-965.
2. O.A. Dmitrieva, N.V. Chizhova, N.Z. Mamardashvili. *Inorg. Chim. Acta*, 2021, **528**, 120620.

## ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ БЕЛКОВ В ПРЕЦИЗИОННО-УПРАВЛЯЕМОМ ГРАДИЕНТЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Безбах И.Ж., Захаров Б.Г., Сафронов В.В., Стрелов В.И.

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»  
РАН, Москва, Россия  
kmikran@spark-mail.ru*

Кристаллизация биоматериалов в настоящее время применяется для нужд биологии и медицины с целью определения пространственных структур органических молекул кристаллографическими методами. Эти кристаллы используются для установления трёхмерных структур биомакромолекул методами рентгеноструктурного (синхротронного) анализа.

Основные методы кристаллизации белков, которые используются сейчас для выращивания их кристаллов (методы диффузии паров, свободной диффузии через поверхность раздела, диализа), не позволяют оперативно управлять процессом кристаллизации на стадии зародышеобразования. В идеальном случае сразу после появления зародыша следует осуществлять переход по фазовой диаграмме в оптимальную зону для роста. Для применения методов управления кристаллизацией необходимо иметь возможность оценки инкубационного периода зародышеобразования кристаллизуемого белка в данных условиях. Такой параметр не имеет фиксированного значения и может меняться от пробы к пробе, зависеть от условий проведения всего эксперимента, как, например, концентрации компонентов кристаллизационной среды, её водородного показателя; значений температур в объеме камеры; остаточной величины ускорения

свободного падения. Особое значение это приобретает при проведении экспериментов по заранее заданной программе.

Предлагаемый авторами подход заключается в реализации метода температурно-управляемой кристаллизации, обеспечивающего отдельное управление кристаллизацией белков на этапах зародышеобразования и в процессе дальнейшего роста. Управление температурой влияет на растворимость белков и скорость роста кристаллов, оставляя концентрацию неизменной; позволяет для определенных типов белков оперативно перемещаться по фазовой диаграмме. Такой температурный способ управления процессами кристаллизации белков представляется значительно более технологичным и эффективным для выращивания высокосвершенных кристаллов.

В рамках развиваемого авторами подхода была разработана простая по конструкции установка для определения особенностей зародышеобразования и роста ряда белков при кристаллизации их из растворов. Они были исследованы для модельных белков (лизоцим, ксиланаза, альбумин) с учётом фактора температуры.

Для предлагаемого способа кристаллизации была разработана модель процесса роста биокристаллов в двумерной геометрии. Математическая модель описывает процесс тепломассопереноса во всей области раствора, включая область образования зародышей и процесс их роста в зависимости от локальных значений пересыщений и температур [1]. С помощью предложенной модели были проведены численные расчёты процессов зародышеобразования и роста кристаллов белков из однородных растворов, и найдены оптимальные температурные режимы кристаллизации.

В докладе отражаются результаты экспериментов по управляемому температурой зародышеобразованию и росту кристаллов белков, а также особенности сконструированной аппаратуры и перспективы дальнейшего использования метода.

1. I.Zh. Bezbakh, V.P. Ginkin, V.V. Safronov et al. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **283**, 652-659.

## ВЛИЯНИЕ NaCl НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТА МЕТАНА

Власов В.А., Мадыгулов М.Ш.

*Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН, Тюмень, Россия*

*vlasov.ikz@gmail.com*

Экспериментально в реакторе высокого давления была изучена кинетика образования гидрата метана из перемешиваемых водных растворов NaCl. Исследования проводились с чистой водой и водными растворами, в которых массовая доля NaCl составляла 0.2, 0.5, 1.5, 3.0, 5.0 и 7.0%. Во всех наших кинетических экспериментах была одинаковая изначальная масса жидкой воды (80 г), схожая температура (278.2 К) и схожая движущая сила гидратообразования по давлению (3.0 МПа). При этих условиях были определены значения скорости изменения массы жидкой воды в реакторе  $r$  на начальном этапе образования гидрата метана из перемешиваемых водных растворов NaCl. На рисунке приведены экспериментальные значения отношения  $r / r_0$ , где  $r_0$  – это скорость изменения массы жидкой воды в реакторе на начальном этапе образования гидрата метана из перемешиваемой чистой воды ( $r_0 = -46.88$  мг/мин), в зависимости от массовой доли NaCl в водном растворе. Также на этом рисунке показана линия, аппроксимирующая экспериментальные данные полиномом 3-ей степени.

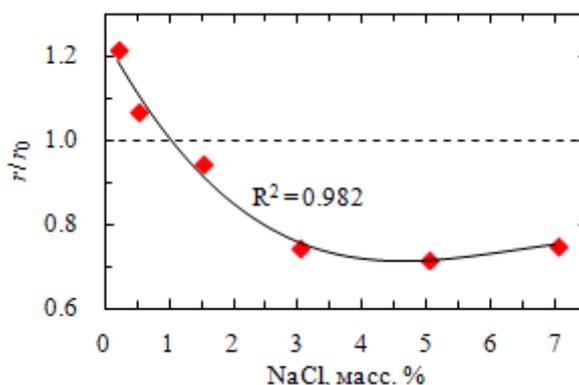


Рис. Зависимость отношения  $r/r_0$  от массовой доли NaCl в водном растворе. Символы – экспериментальные данные; сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных полиномом 3-ей степени по методу наименьших квадратов.

Исходя из аналитического вида полинома, показанного на рисунке, мы определили, что  $r/r_0 = 1$  при массовой доле NaCl в водном растворе равной 1.0%. Таким образом, если массовая доля NaCl в водном растворе составляет меньше 1.0%, то гидрат метана интенсивнее образуется из данного раствора по сравнению с чистой водой, а если массовая доля NaCl в водном растворе составляет больше 1.0%, то гидрат метана медленнее образуется из данного раствора по сравнению с чистой водой.

Из рисунка видно, что наличие NaCl в водном растворе мало влияет на кинетику образования гидрата метана из этого раствора. Таким образом, сам по себе NaCl не является ни эффективным промотором, ни эффективным ингибитором гидратообразования. Существенное влияние на кинетику гидратообразования может оказывать только NaCl, добавленный в водный раствор вместе с каким-то другим веществом – в этом случае возможно проявление синергетического эффекта.

*Работа выполнена по госзаданиям № 121041600040-3 и № 122011400146-6 при финансовой поддержке РФФИ и Тюменской области (проект № 20-43-720002).*

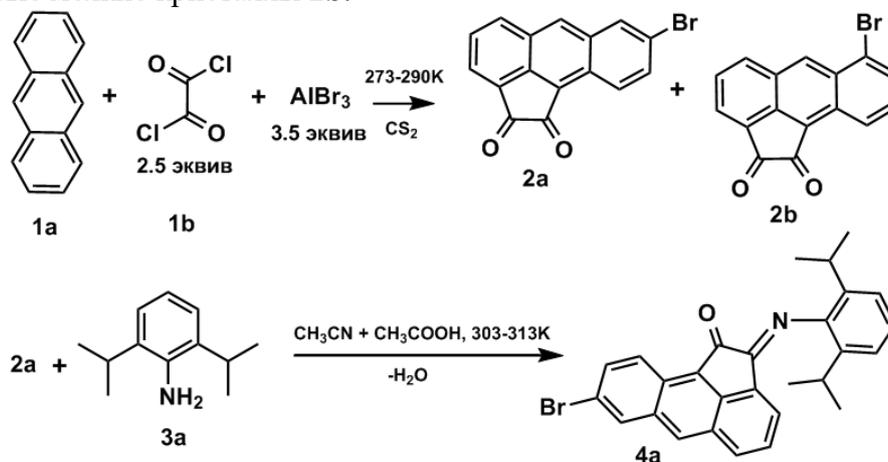
### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ 7-БРОМАЦЕАНТРИЛЕН-1,2-ДИОНА, 8-БРОМАЦЕАНТРИЛЕН-1,2-ДИОНА И (Е)-8-БРОМ-2-(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛИМИНО)АЦЕАНТРИЛЕН-1(2Н)-ОНА ИЗ БЕНЗОЛА

Маркин Г.В., Лукоянов А.Н., Кетков С.Ю., Фукин Г.К., Баранов Е.В., Лопатин М.А., Беликов А.А.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*

Антрацен (**1a**) реагирует с избытком оксалилхлорида (**1b**) и бромистого алюминия (мольное соотношение 1 : 2.5 : 3.5) в растворе сероуглерода образуя, после гидролиза и возгонки в вакууме смесь 8-бромацетантрилен-1,2-диона (**2a**) и 7-бромацетантрилен-1,2-диона (**2b**). Согласно тонкослойной хроматографии (ТСХ)  $Al_2O_3$  (бензол : декалин 2:1) **2a** более полярна чем **2b**. **2a** и **2b** слабо растворимы в PhH и были разделены дробной кристаллизацией. При охлаждении PhH раствора от температуры кипения до 295 – 297 К

выпадают относительно крупные красные кристаллы **2a**. Дальнейшее охлаждение до 280 К дает оранжевые мелкие кристаллы **2b**.



Положение атома брома в дикетонах **2a** и **2b** установлено РСА моноиминовых производных (E)-8-бром-2-(2,6-диизопропилфенилимино)ацеантрилен-1(2H)-она (**4a**) и (E)-7-бром-2-(2,6-диизопропилфенилимино)ацеантрилен-1(2H)-она (**4b**) полученных нагреванием с 2,6-диизопропиланилином (**3a**) в ацетонитриле с добавкой 10 % по объему уксусной кислоты в запаянной дегазированной ампуле. **4a** и **4b** образуют крупные красно-коричневые кристаллы из PhH и содержат одну кристаллизационную молекулу растворителя. Согласно ТСХ (толуол : гексан 1:1) имин **4a** менее полярен чем **4b**.

Работа поддержана РФФ (№ 23-23-00474), «Аналитический центр ИМХ РАН» грант «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (RF----2296.61321X0017, Номер Согл. 075-15-2021-670).

## ПОСТРОЕНИЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ АНИЗОТРОПИИ МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИИ И КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ (РАСТВОРЕНИЯ) НА ОСНОВЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭВОЛЮЦИИ ФОРМ ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ, МИГРИРУЮЩИХ В КРИСТАЛЛЕ

Гармашов С.И.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия  
garmashov@sfedu.ru

Явление термомиграции (миграции жидких включений в кристалле под действием градиента температуры [1–7]) может быть использовано как способ исследования кинетики межфазных процессов и анизотропии удельной межфазной энергии. В докладе представлена одна из методик такого исследования, построенная на основе модели [5–7] стационарного и нестационарного двумерного массопереноса в жидком включении, ограниченном (в сечении) четырьмя сингулярными гранями. В модели учтены массоперенос в жидкой фазе посредством диффузии, межфазная кинетика на атомно-гладких участках границы включения, анизотропия удельной межфазной энергии и связанные с ней капиллярные эффекты.

Из аналитического описания [5–7] стационарного массопереноса во включении установившейся формы при заданном значении градиента температуры в жидкой фазе получены соотношения, которые позволяют по форме поперечного сечения мигрирующего включения определить степень анизотропии удельной межфазной энергии и относительную затрудненность процессов кристаллизации и растворения.

На основе проведенного численного моделирования нестационарного массопереноса, возникающего после создания градиента температуры в кристалле (и, соответственно, во включении) и после его снятия, проведен анализ эволюции формы включения. Выявлены условия, при которых после снятия градиента температуры форма включения не возвращается к равновесной, как это наблюдалось, например, в [3]. Показано, что по геометрии такой остаточной формы включения и его скорости во время установившейся термомиграции можно оценить значение кинетического коэффициента, характеризующего процесс растворения. Определив согласно модели [5–7] относительную затрудненность межфазных процессов по геометрии формы включения, установившейся при термомиграции, возможно сделать также оценку кинетического коэффициента, характеризующего процесс кристаллизации на сингулярной грани.

В докладе приводятся результаты применения предлагаемой методики к анализу экспериментальных данных о термомиграции включений водного раствора КВг в кристалле КВг.

1. Г.Г. Леммлейн. Докл. АН СССР, 1952, **85**, 325–328.
2. W.G. Pfann. *J. Metals*, 1955, **7**, 961–964.
3. H.E. Cline, T.R. Anthony. *Acta Met.*, 1971, **19**, 175–180.
4. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. *Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов*, М.: Металлургия, 1987.
5. С.И. Гармашов. *Кристаллография*, 2018, **63**, 827–831.
6. S.I. Garmashov. *J. Cryst. Growth*, 2021, **574**, 126312.
7. С.И. Гармашов. *Модель термомиграции жидких цилиндрических включений в кристалле и ее применение*, Ростов-на-Дону; Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2022.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ В АММОНИЙНО-ХЛОРИДНЫХ СИСТЕМАХ

Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Балицкий В.С.

*Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,  
Черноголовка, Россия  
tmb@iem.ac.ru*

Изучение условий фазообразования, определение полей стабильности, влияние концентрации хлорида аммония на растворимость соединений меди в системе  $\text{CuO-CO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{Cl}$  составляло основную задачу исследований. Твердые фазы системы малахит, азурит, тенорит, атакамит входят в число 15 минералов меди, имеющих промышленное значение. Результаты настоящего исследования имеют непосредственное отношение к вопросам совершенствования технологии гидрометаллургического извлечения меди. Теоретические расчеты и построение диаграмм растворимости соединений меди проводили с использованием программного комплекса HCh [1]. Как было показано ранее,

для достижения максимально высокой степени выщелачивания меди необходимо дополнительное введение в состав раствора компонентов, способствующих повышению растворимости минералов меди. Использование хлорида аммония дает определенные преимущества перед другими солями аммония, медь, образует комплексы с хлорид-ионами, хорошо растворимые в воде. На первом этапе нами были изучены фазовые соотношения и определены поля устойчивости твердых фаз в системе  $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) с участием раствора  $2.0 \text{ m NH}_4\text{Cl}$  (рис. 1).

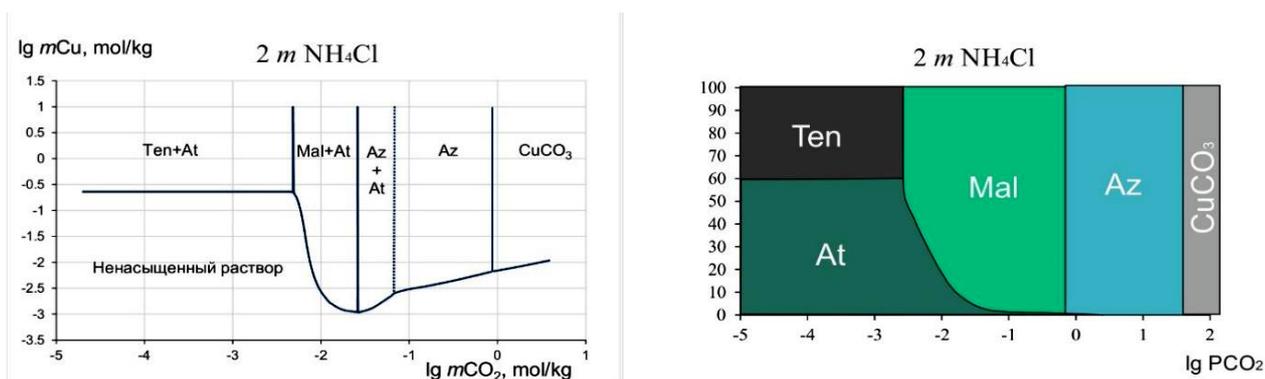


Рис. 1. Диаграмма растворимости (слева) и соотношение полей стабильности (справа) соединений меди в системе  $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $P = 1$  бар; концентрация раствора:  $2 \text{ m NH}_4\text{Cl}$ . **At** – атакамит, **Ten** – тенорит, **Mal** – малахит, **Az** – азурит.

Полученные количественные данные по содержанию меди в равновесных с твердыми фазами растворах могут быть использованы для определения состава выщелачивающего агента и условий конкретного гидрометаллургического процесса в зависимости от состава исходной руды.

*Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.*

1. Yu.V. Shvarov, E. Bastrakov E. *HCh: a Software Package for Geochemical Equilibrium Modeling: User's Guide (AGSO RECORD 1999/y)*. Canberra: Austr. Geol. Surv. Organisation; Dept. Industry, Science and Resources, 1999, 57.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОРОШКОВ И МОНОЛИТОВ НАТРИЕВО-БАРИЕВОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ ПО ДАННЫМ ДТА

Полякова И.Г., Лушникова Е.О., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г.  
Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия  
*ira\_pp@list.ru*

Система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$  вызывает устойчивый интерес после обнаружения выдающихся нелинейно-оптических (НЛО) свойств у метабората бария  $\beta\text{-BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$  (ВВО) [1]. В области стеклообразования с содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  более 50 мол. % известно два кристаллических соединения, существенными НЛО свойствами не обладающих:  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$  (1:2:9) и  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  (1:2:5). Кристаллизация стекол изучалась в диборатном разрезе  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , пересекающем три треугольника

сосуществующих фаз (рис., а). Склонность стекол к кристаллизации рассчитывалась из кривых ДТА (нагрев – 10 К/мин) стекол в дисперсном (порошок) и в монолитном состоянии (залитый в тигель расплав) по формуле  $K_{кр} = (T_l - T_o)/(T_l - T_g)$ , где  $T_l$  – температура ликвидуса,  $T_o$  – температура начала кристаллизации,  $T_g$  – температура окончания эффекта стеклования [2].

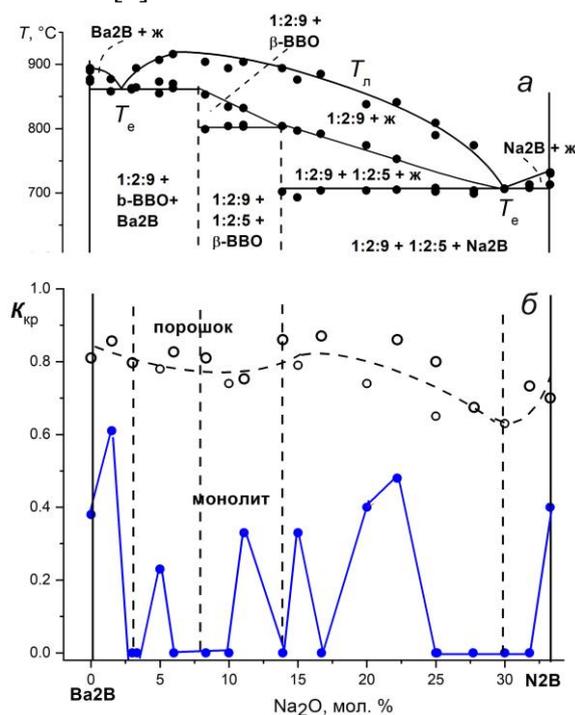


Рис. а показывает положение трех трехфазных областей в изучаемом разрезе, при этом поле первичной кристаллизации фазы 1:2:9 охватывает большую часть ликвидуса.  $K_{кр}$  порошков (рис. б) слабо изменяется с составом, в то время как  $K_{кр}$  монолитов падает до нуля при каждом пересечении границ тройных областей и вблизи эвтектик. Высокая энергия поверхности порошков делает их малочувствительными к изменению состава и структуры стекол, в монолитах же эти черты проявляются ярко и в полной мере.

1. П.П. Федоров, А.Е. Кох, Н.Г. Кононова. *Успехи химии*, 2002, **71**, 741–763.
2. I.G. Polyakova. *Entropy*, 2019, **21**, 994-1014.

## ОЦЕНКА МЕХАНИЗМА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Соснов Е.А., Малков А.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*  
 sosnov@lti-gti.ru

Многообразные области применения диоксида титана как в виде индивидуального соединения, так и в составе покрытий различного функционального назначения в значительной степени связаны с особенностями физико-химических свойств,

обусловленных существованием его в нескольких структурных модификациях с тетрагональной (анатаз, рутил) и ромбической сингонией (брукит). Известно, что структурно-фазовые превращения при термической обработке в поверхностном слое проходят при значительно более низких температурах по сравнению с превращениями в объеме. Установление взаимосвязи фазового состава в объеме по данным РФА на разных стадиях термообработки диоксида титана и состояния атомов в поверхностном слое позволит не только определить механизм протекания термически активируемых фазовых переходов, но более адекватно прогнозировать и регулировать функциональные свойства целевого продукта.

В работе с использованием РФА и электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) рассмотрено протекание фазового превращения анатаз/рутил при термообработке ( $T_0$ ) в интервале 200-900°C в поверхностном слое и в объеме лабораторного диоксида титана (АК-1,  $S_{уд} = 133 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и промышленного P25 Degussa (Evonic Degussa GmbH) ( $S_{уд} = 51,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Анализ дифрактограмм показал наличие в составе исходного и термообработанного P25 двухфазного оксида с неизменным соотношением фаз вплоть до 700°C. В то же время по результатам анализа ЭСДО в интервале 200-600°C фиксируется повышение доли содержания рутила в оксиде с 27 % при 200°C до 32 % при 600°C. В интервале 700-800°C активно протекают фазовые превращения, сопровождающиеся переходом в рутилоподобное состояние как в объеме, так и в поверхностном слое (рис., кривые 3, 4).

В однофазной анатазной системе АК-1 координационное состояние титана на поверхности частиц вплоть до 500°C соответствует исходному фазовому состоянию (рис., кривые 1, 2). Однако после термообработки при 600°C титаноксидные полиэдры в поверхностном слое изменяются на рутилоподобные, в то время как фазовый переход анатаз/рутил в объеме начинается только при  $T_0 = 700^\circ\text{C}$ , а полная рекристаллизация в рутильную фазу завершается после  $T_0 \geq 850^\circ\text{C}$ .

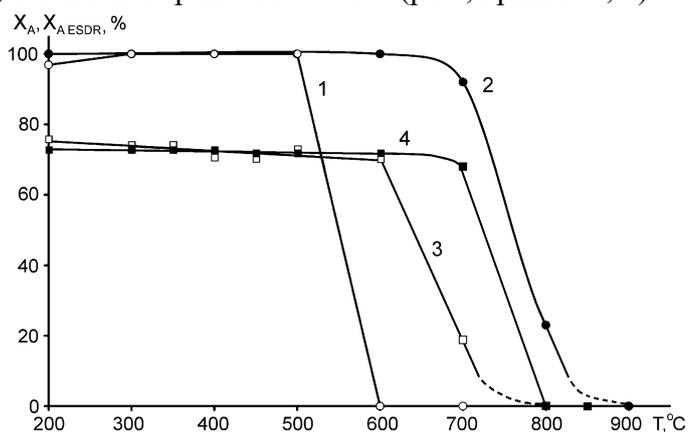


Рис. Содержание анатаза в диоксидах титана АК-1 (1, 2) и P25 Degussa (3, 4) после термообработки: по данным ЭСДО (1, 3) и РФА (2, 4)

На основании установленных расхождений между координационным состоянием атомов титана на поверхности  $\text{TiO}_2$  и фазового состава в объеме предложены механизмы фазовых переходов анатаз/рутил в моно- и многофазных оксидах титана.

*Исследование выполнено в Первом всероссийском инженеринговом центре технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2021-028).*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПЛАВЛЕНИЯ И ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА АРГИРОДИТА

Байрамова У.Р.<sup>1</sup>, Бабанлы К.Н.<sup>1</sup>, Машадиева Л.Ф.<sup>1</sup>, Юсибов Ю.А.<sup>2</sup>, Бабанлы М.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Нагиева, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Гянджинский Государственный Университет, Гянджа, Азербайджан

leylafm76@gmail.com

Соединения семейства аргиродита с общей формулой  $A_8B^{IV}X_6$  (где А-Cu, Ag;  $B^{IV}$ -Si, Ge, Sn; X-S, Se) благодаря особенностям кристаллической структуры являются типичными суперионными полупроводниками [1,2]. Помимо этого эти фазы представляют собой перспективный класс экологически безопасных термоэлектрических материалов [3,4]. Термодинамические функции кремнийсодержащих соединений семейства аргиродита практически не изучены.

Целью данной работы явилось определение теплот плавления и полиморфных переходов аргиродитных соединений  $Cu_8SiS_6$ ,  $Cu_8SiSe_6$ ,  $Ag_8SiS_6$  и  $Ag_8SiSe_6$  методом ДСК.

Синтез исследуемых тройных соединений был проведен методом прямого сплавления стехиометрических количеств соответствующих элементарных компонентов высокой степени чистоты (99,999 %) в условиях вакуума в двузонном температурном режиме. Учитывая высокую температуру плавления соединений и возможное разъедание стенок кварцевой ампулы элементарным кремнием, синтез проводили в кварцевой ампуле, предварительно графитизированной толуолом.

Синтезированные соединения были идентифицированы методами ДСК и РФА. Калориметрические исследования были проведены на дифференциально сканирующем калориметре DSC400 фирмы Linseis. Для измерений использовалась программа *Linseis TA V 2.3.1*, а оценочная обработка полученных результатов проводилась с помощью программного обеспечения *Linseis TA Evaluation V 2.3.1*. Предварительно была проведена калибровка калориметра.

Для каждого исследуемого соединения были приготовлены по три навески с различными массами и проведено их ДСК исследование. Учитывая возможность изменения состава соединений при плавлении из-за диссоциативного испарения исследование теплот плавления образцы находились в вакуумированных кварцевых ампулах.

Из данных кривых ДСК нагревания исследуемых соединений определены их теплоты плавления и полиморфных переходов. Из полученных данных по соотношению  $\Delta S_{пр} = \Delta H_{пр} / T_{пр}$ , рассчитаны энтропии соответствующих фазовых переходов. В работе проведен подробный сравнительный анализ экспериментальных результатов с расчетными данными, полученными различными приближенными методами.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Азербайджанского Фонда Науки - Грант № AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.

1. В.К. Неер, К.С. Weldert, Y. Krysiak, et al. *Chemistry of Materials*, 2017, **29(11)**, 4833–4839.
2. O.M. Ayoola, A.Buldum, S.Farhad, S.A. Ojo. *Energies*, 2022, **15**, 7288.
3. S. Lin, W. Li, Y. Pei. *Materials Today*, 2021, **48**, 198-213.
4. X. Shen, C. Yang, Y. Liu, et al. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, **11(2)**, 2168-2176.

## ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ МИНЕРАЛА АРГИРОДИТА

Поладова А.Н.<sup>1</sup>, Бабанлы К.Н.<sup>1</sup>, Алвердиев И.Дж.<sup>2</sup>, Машадиева Л.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Катализа и Неорганической химии НАНА, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Гянджинский Государственный Университет, Гянджа, Азербайджан  
leylafm76@gmail.com

Сложные халькогениды меди и серебра являются важнейшими функциональными материалами современной техники и технологии. Среди этих фаз особое место занимают соединения семейства аргиродита с общей формулой  $A^I_8B^{IV}X_6$  ( $A^I$ -Cu, Ag;  $B^{IV}$ -Si, Ge, Sn; X-S, Se, Te). Эти экологически безопасные материалы, благодаря особенностям кристаллической структуры обладают высокой термоэлектрической добротностью, фоточувствительностью, смешанной ионно-электронной проводимостью и могут быть использованы в устройствах преобразования энергии, в частности, как электродные материалы в фотоэлектрокаталитическом разложении воды [1,2]. Недавние исследования показали, что эти фазы также представляют интерес как базовые соединения для получения высокоэнтропийных сплавов [3,4].

Данная работа посвящена синтезу и исследованию высокоэнтропийных сплавов с составами  $Cu_6Ag_2SiS_{1.5}Se_{4.5}$ ,  $Cu_4Ag_4SiS_3Se_3$ ,  $Cu_2Ag_4SiS_{4.5}Se_{1.5}$ .

Вначале были синтезированы и идентифицированы исходные тройные соединения  $Cu_8SiSe_6$  и  $Ag_8SiS_6$ . Синтез проводили методом прямого взаимодействия стехиометрических количеств соответствующих элементарных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах в двузонном температурном режиме. Сплавлением указанных соединений в соотношениях 3:1, 1:1 и 1:3 в условиях вакуума с последующим гомогенизирующим отжигом при 800 К в течение 300ч. получены сплавы с вышеуказанными составами. Результаты их РФА показали, что все полученные сплавы однофазны и имеют кубическую структуру (Пр.гр.F-43m).

Используя соотношения термодинамики растворов, оценены стандартные энтропии и вклад энтропии смешения в нее. Показано, что он составляет 24-26 %. Это более чем в 2 раза превышает соответствующий вклад для индивидуальных соединений семейства аргиродита. Можно предположить, что именно высокое значение энтропии стабилизирует высокотемпературные кубические модификации соединений семейства аргиродита в высокоэнтропийных сплавах на их основе.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Азербайджанского Фонда Науки - Грант № AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.

1. Q. Jiang, S. Li, Y.Luo, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(49)**, 54653–54661.
2. B.K. Heep, K.S. Weldert, Y. Krysiak, et al. *Chemistry of Materials*, 2017, **29(11)**, 4833–4839.
3. C.Yang, Y.Luo, Y.Xia, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(47)**, 56329–56336.
4. F.Strauss, J.Lin, M.Duffy, et al. *ACS Materials Letters*, 2022, **4(2)**, 418–423.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{SiSe}_6-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

Бабанлы К.Н.<sup>1</sup>, Асланлы С.Р.<sup>2</sup>, Шукурова Г.М.<sup>3</sup>, Имамалиева С.З.<sup>1</sup>, Юсибов Ю.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан*

<sup>2</sup>*Гянджинский Государственный Университет, Гянджа, Азербайджан*

<sup>3</sup>*Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан*

*samira9597a@gmail.com*

Соединения семейства аргиродита представляют собой группу соединений, состоящих из халькогенидов металлов с общей формулой  $A_8B^{IV}X_6$  ( $A^I$ -Cu, Ag;  $B^{IV}$ -Si, Ge, Sn; X-S, Se, Te). Эти соединения имеют сложную кристаллическую структуру, благодаря которой проявляют ряд функциональных свойств, таких как термоэлектрические, фотоэлектрические, оптические и другие. С другой стороны, благодаря  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Ag}^+$  ионной проводимости, соединения семейства аргиродита можно использовать в качестве электрохимических сенсоров, электродов или электролитных материалов в твердотельных батареях, дисплеях и т. д. [1-3].

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых равновесий в системе  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{SiSe}_6-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ .

Исходные соединения исследуемой системы характеризуются полиморфизмом при низких температурах. Их высокотемпературные ионпроводящие модификации кристаллизуются в кубической системе, а низкотемпературные - в более низкой симметрии. Это позволяет ожидать образования непрерывных или широких областей твердых растворов в граничной системе  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ .

Исходные соединения исследуемой системы синтезировали из элементов высокой чистоты (чистота не менее 99,999 мас. %) в вакуумированных до  $10^{-2}$  Па кварцевых ампулах в двухзонной печи. Затем их сплавлением были приготовлены промежуточные образцы системы. Сплавы были отожжены при 900 К в течение ~500 часов. Затем одну серию образцов закаливали в ледяную воду, а вторую дополнительно отжигали при 400 К в течение 10 ч.

Исследования проводили методами ДТА (NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus) и РФА (дифрактометр Bruker D8 ADVANCE,  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение).

На основе экспериментальных данных построены Т-х диаграмма разреза  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , проекция поверхности ликвидуса и диаграмма твердофазных равновесий системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{SiSe}_6-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ .

Показано, что разрез  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  является квазибинарным и характеризуется образованием непрерывных твердых растворов ( $\alpha$ -фаза) между высокотемпературными модификациями исходных соединений. Это приводит к понижению температур полиморфных переходов обоих исходных соединений и к стабилизации ионопроводящей высокотемпературной кубической фазы составов 20-70 мол.%  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  при комнатной температуре. Ниже солидуса все фазы граничной системы  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  образуют конноды с  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

Проекция поверхности ликвидуса состоит из двух полей, соответствующих первичной кристаллизации высокотемпературной модификации  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\alpha$ -фазы. Эти поверхности разграничены эвтектической кривой совместной кристаллизации указанных фаз.

1. М.Б. Бабанлы, Ю.А. Юсибов, В.Т. Абишев. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку, БГУ, 1993, 342 с.
2. M. Yang, G. Shao, B. Wu et al. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, 4, 6745-6751.
3. I.P. Studenyak, A.I. Pogodin, V.I. Studenyak et al. *Sol. State Ion.* 2020, 345, 115183.

## ТВЕРДОФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ВО ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Ag, Si || S, Te ПРИ 800 И 300 К

Амирасланова А.Дж.<sup>1</sup>, Бабанлы К.Н.<sup>2</sup>, Имамалиева С.З.<sup>2</sup>, Алиев И.И.<sup>2</sup>, Юсибов Ю.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Гянджинский Государственный Университет, Гянджа, Азербайджан

<sup>2</sup>Институт Катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан

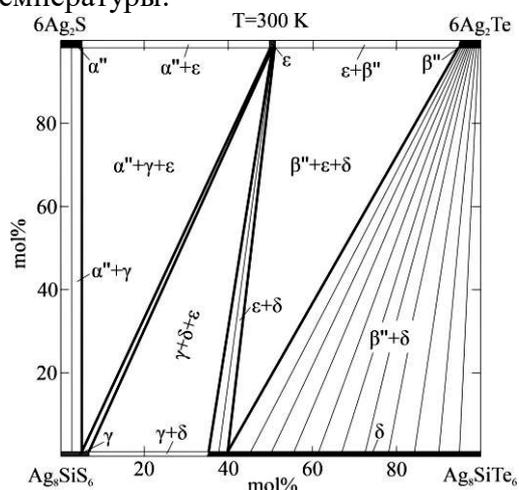
kamababan@gmail.com

Халькогениды на основе меди и серебра, обладающие фотоэлектрическими, акустооптическими, термоэлектрическими свойствам занимают важное место среди функциональных материалов [1, 2]. Некоторые из этих соединений, особенно, соединения семейства аргиродитов с общей формулой  $A^I_8B^{IV}X_6$  ( $A^I$ -Cu, Ag;  $B^{IV}$ -Si, Ge, Sn; X-S, Se, Te) обладают ионной проводимостью по катиону  $Ag^+$  ( $Cu^+$ ) и могут быть использованы в качестве электрохимических сенсоров, электродов или электролитных материалов в устройствах электрохимического превращения энергии – в твердотельных батареях, дисплеях, и др. [3,4]. Кроме того, исследования последних лет показывают возможность применения соединений семейства аргиродита в устройствах хранения и преобразования водорода [5].

В настоящей работе с целью получения новых фаз переменного состава на основе халькогенидов серебра-кремния изучены твердофазные равновесия во взаимной системе  $6Ag_2S+Ag_8SiTe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te+Ag_8SiS_6$  методами ДТА, РФА и СЭМ.

Исходные соединения синтезировали сплавлением высокочистых (не менее 99,99%) элементарных компонентов в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах. Учитывая вероятность взрыва ампулы, сульфиды синтезировали в двухзонной печи. Затем сплавлением исходных бинарных и тройных соединений были получены сплавы исследуемой системы. После сплавления все сплавы были подвергнуты термическому отжигу при 800 К в течение 200 ч. Затем серию сплавов закаляли в холодной воде, а вторую серию медленно охлаждали до комнатной температуры.

На основании полученных результатов построены изотермические сечения при 300 и 800 К фазовой диаграммы системы  $6Ag_2S+Ag_8SiTe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te+Ag_8SiS_6$ . Согласно экспериментальным данным, на разрезе  $Ag_8SiS_6$ - $Ag_8SiTe_6$  образуется непрерывный ряд твердых растворов ( $\delta$ -фаза), которые при 800 К образуют конноды с твердыми растворами на основе высокотемпературной кубической модификации  $Ag_2S$  и промежуточной кубической модификации  $Ag_2Te$ .



При комнатной температуре наблюдается более сложное взаимодействие компонентов в исследуемой системе. Взаимодействие фаз граничных систем  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6-\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  приводит к образованию ряда двух- и трехфазных полей (Рис.).

1. М.Б. Бабанлы, Ю.А.Юсиров, В.Т. Абишев Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра, Баку: БГУ, 1993. 342 с.
2. N. Alonso-Vante. Chalcogenide Materials for Energy Conversion: Pathways to Oxygen and Hydrogen Reactions. Springer Cham. 2018. 226 p.
3. S. Lin, W. Li, Y. Pei. et al. *Materials Today*, 2021, **48**, 198-213.
4. H. Semkiv, N. Ilchuk, A. Kashuba. *Low Temperature Physics*, 2022, **48**, 12-15.
5. M. Yang, G. Shao, B. Wu. et al. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, **4**, 6745.

### ПОВЕРХНОСТЬ ЛИКВИДУСА В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$ СИСТЕМЫ Cu-Ag-Si-Se

Намазов Дж.С.<sup>1</sup>, Бабанлы К.Н.<sup>2</sup>, Алвердиев И.Дж.<sup>1</sup>, Юсиров Ю.А.<sup>1</sup>, Бабанлы М.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Гянджинский Государственный Университет, Гянджа, Азербайджан

<sup>2</sup>Институт Катализа и Неорганической Химии, Баку, Азербайджан

ialverdiyev73@gmail.com

Сложные халькогениды меди и серебра, в частности с  $p^2$ -элементами, являются экологически безопасными материалами, обладающими термоэлектрическими, фотоэлектрическими, оптическими и др. свойствами. Некоторые из этих соединений имеют смешанную ионно-электронную проводимость, что делает их весьма перспективными для применения в разработке фотоэлектродных материалов, электрохимических преобразователей солнечной энергии и т.д. [1,2].

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе Cu-Ag-Si-Se по концентрационной плоскости  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  (А). Боковые составляющие  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$  этой системы имеют фазовые диаграммы эвтектического типа [3,4], а  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$  – характеризуется образованием непрерывных твердых растворов между высокотемпературными кубическими модификациями исходных соединений [5].

Исходные соединения системы (А) синтезировали сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах в двухтемпературном режиме. Затем их сплавлением были получены промежуточные сплавы системы. После сплавления литые образцы были отожжены при 800 К в течение 500 ч, а затем закалены в холодной воде.

Исследования проводили методами ДТА/ДСК (прибор NETZSCH 404 F1 Pegasus system), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker) и СЭМ (PhilipsXL-30 FEG).

На основании совокупности полученных экспериментальных данных построена проекция поверхности ликвидуса и некоторые политемпературные сечения фазовой диаграммы системы (А).

Установлено, что поверхность ликвидуса исследуемой системы состоит из четырех полей, отвечающих первичной кристаллизации твердых растворов на основе высокотемпературных модификаций  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , промежуточной фазы  $\text{CuAgSe}$ , а

также твердых растворов  $\text{Cu}_{8-x}\text{Ag}_x\text{SiSe}_6$ . Эти поверхности разграничены рядом кривых моновариантных процессов кристаллизации и точек невариантных переходного и эвтектического равновесий.

Полученные данные о поверхности кристаллизации фаз позволяют определить составы раствор-расплавов и температур кристаллизации с целью получения монокристаллов вышеуказанных фаз, в частности ионпроводящей фазы  $\text{Cu}_{8-x}\text{Ag}_x\text{SiSe}_6$  заданного состава.

1. Chalcogenides: Advances in Research and Applications. Woodrow P. (Ed.). Nova. 2018.
2. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te. Ahluwalia G.K. (Ed.). Springer. 2016.
3. Venkatraman M., Blachnik R., Schlieper A. *Thermochim.* 1995. V. 249. P. 13-20.
4. Gorochov O. *Bull. Soc. chim. Fr.* 1968. V. 101. P. 2263-2275.
5. Дж.С. Намазов, Л.Ф. Машадиева, И.Дж. Алвердиев, Ю.А. Юсиров. XI Межд. научная конф. "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", Иваново, 2021, p.203.

## НОВЫЕ ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ $\text{TlBiTe}_2$ - $\text{TlGdTe}_2$

Имамалиева С.З.<sup>1</sup>, Гусейнова И.Ф.<sup>1</sup>, Амирасланов И.Р.<sup>2</sup>, Махмудова М.А.<sup>2</sup>,  
Бабанлы М.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Институт Физики, Баку, Азербайджан

*samira9597a@gmail.com*

Халькогениды тяжелых металлов привлекают значительное внимание исследователей из-за наличия у них ряда уникальных функциональных свойств, таких как термоэлектрические, фотэлектрические, магнитные и т.д., что делает их подходящими кандидатами для применения в солнечных элементах, оптоэлектронике, термоэлектрических преобразователях энергии, датчиках и т.д. [1, 2]. Как показали недавние исследования, соединения  $\text{TlBX}_2$  (B-Sb, Bi, Gd; X-Se, Te) проявляют также свойства топологического и магнитного топологического изолятора [3-5].

Целенаправленное изменение состава указанных соединений может привести к оптимизации их функциональных свойств. Исследование систем, состоящих из структурных аналогов, представляет особый интерес, так как в подобных системах возможно образование непрерывных или широких областей твердых растворов.

В данной работе представлены результаты исследования взаимной растворимости компонентов в системе  $\text{TlBiTe}_2$ - $\text{TlGdTe}_2$ . Оба соединения кристаллизуются в гексагональной структуре (Пр.гр.  $R\bar{3}m$ ) с параметрами решетки  $a=4.525$ ;  $c=23.121$ ,  $z=3$  ( $\text{TlBiTe}_2$ ) и  $a=4.4239$ ;  $c=24.251$  Å,  $z=3$  ( $\text{TlGdTe}_2$ ).

Исходные соединения были синтезированы сплавлением элементов высокой степени чистоты в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах. Чистоту синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Сплавлением идентифицированных тройных соединений при 1000 К были получены промежуточные образцы исследуемой системы. Затем негомогенизированные образцы растирали в порошок, перемешивали, прессовали в таблетки и отжигали при 750 К в течение 1000 ч.

Исследования проводили методом (дифрактометр NETZSCH 404 F1 Pegasus system), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker) и СЭМ (PhilipsXL-30 FEG). Параметры решетки исходных соединений и промежуточных сплавов рассчитывали путем индексирования порошковых дифрактограмм с помощью программы Topas V3.0.

По результатам порошковых дифрактограмм установлено образование широкой области твердых растворов на основе  $\text{TlBiTe}_2$  (35 мол. %) и  $\text{TlGdTe}_2$  (10 мол. %).

Полученные новые фазы переменного состава представляют интерес как потенциальные магнитные топологические изоляторы [3-6].

1. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te. Ed. by Gurinder K. Ahluwalia, Springer. 2016.
2. N. Alonso-Vante. Chalcogenide Materials for Energy Conversion: Pathways to Oxygen and Hydrogen Reactions. Publisher Springer International Publishing AG. 2018.
3. A.Yu.Vyazovskaya, E.K. Petrov, E.M. Koroteev et al. *Nanomaterials*, 2023, **13**, 38.
4. F. Pielmeier, G. Landolt, B. Slomski. et al. *New J. Phys.*, 2015, **17**, 023067.
5. S.V. Ereemeev, G. Bihlmayer, M. Vergniory et al. *Phys. Rev. B*, 2011, **83**, 205129.
6. S.O. Filnov, I.I. Klimovskikh, D.A. Estyunin et al. *Phys. Rev. B*, 2020, **102**, 085149.

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ягофаров М.И.<sup>1</sup>, Соломонов Б.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
MiYagofarov@kpfu.ru

Оптимальный температурный режим процессов осаждения кристаллов из растворов, расплавов и паровой фазы в значительной степени определяется термодинамическими функциями фазовых переходов – давлением насыщенных паров, энтальпиями плавления и парообразования. В настоящем докладе представлены новые подходы к определению температурной зависимости энтальпий и энергий Гиббса испарения, сублимации и плавления в органических неэлектролитах. Новизна предлагаемых подходов связана с идеей объединения представлений и эксперимента из двух областей термодинамики: фазовых переходов и растворов. В частности, исследование термодинамики фазовых переходов проводилось с помощью законов Гесса для процессов растворения, парообразования и плавления [1]:

$$\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{Г}} H^{\text{A}} = \Delta_{\text{р}} H^{\text{A/S}} - \Delta_{\text{сольв}} H^{\text{A/S}}$$

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{Ж}} H^{\text{A}} = \Delta_{\text{р}} H^{\text{A/S}} (\text{кр}) - \Delta_{\text{р}} H^{\text{A/S}} (\text{ж})$$

где  $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{Г}} H^{\text{A}}$  - энтальпия парообразования вещества А,  $\Delta_{\text{р}} H^{\text{A/S}}$  - энтальпия растворения вещества А в растворителе S,  $\Delta_{\text{сольв}} H^{\text{A/S}}$  - энтальпия сольватации вещества А в растворителе S. Для исследования температурной зависимости энтальпий фазовых переходов были собраны доступные из литературы данные о теплоёмкостях органических

неэлектролитов в кристаллической, жидкой и идеально-газовой фазе. Также был получен большой объём собственных экспериментальных и расчётных данных.

Предсказательная способность подходов, предложенных для оценки температурных зависимостей энтальпий фазовых переходов, была проверена сопоставлением с более чем 2000 литературными величинами. В подавляющем большинстве случаев наблюдались отклонения менее 3 кДж/моль, а среднеквадратичное отклонение для каждой из термодинамических функций (плавление, сублимация, испарение) составляло менее 2 кДж/моль, т.е. в пределах ошибки современных экспериментальных методов [2].

Подходы к предсказанию энергий Гиббса сольватации и испарения, позволяющие также определить температурную зависимость давления насыщенного пара над жидкостью, были разработаны по итогам анализа компенсационного соотношения между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации [3].

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-43-04412).*

1. M.I. Yagofarov, R.N. Nagrimanov, B.N. Solomonov. *J. Mol. Liq.*, 2018, **256**, 58-66.
2. M.I. Yagofarov, D.N. Bolmatenkov, B.N. Solomonov. *J. Chem. Thermodyn.*, 2021, **158**, 106443.
3. M.I. Yagofarov, B.N. Solomonov. *J. Mol. Liq.*, 2022, **368**, 120762.

## REINVESTIGATION OF THE GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> PHASE DIAGRAM

Izzatli S.B.<sup>1</sup>, Orujlu E.N.<sup>2</sup>, Jafarov Y.I.<sup>1</sup>, Babanly M.B.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Baku State University, Baku, Azerbaijan*

<sup>2</sup>*Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan*

<sup>3</sup>*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan*  
*sahile.izzetli@bk.ru, elnur.oruclu@yahoo.com*

Germanium antimony tellurides are known as a successful phase-change material due to their good switching characteristics for use in next-generation non-volatile random access memory devices [1,2]. These materials with tetradymite-type layered structures are reported to host topological surface states as well [3].

Reliable phase diagram information is an important basis for the design and fabrication of materials [4]. Even though several researchers have investigated GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pseudobinary system, its phase diagram of the system is still not accurate due to the failure to the identification of ternary compounds and their melting character. Shelimova et al. [5] reported ternary layered compounds Ge<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>7</sub>, Ge<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, GeSb<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> and GeSb<sub>8</sub>Te<sub>13</sub> in the system according to detailed XRD examination of samples. In this work, we present new experimental data for the GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pseudobinary system which is quite important for optimization of synthesis and crystal growth conditions.

More than 15 samples were prepared covering the entire composition range for this experiment. All samples of the studied system were synthesized using pre-synthesized starting binary compounds, GeTe and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> in evacuated quartz glass ampoules at temperatures of 750-950°C depending on the composition and subsequently quenched in ice water when samples were in the molten state. Then all samples were annealed in the muffle furnace at 500 °C for 60 days to form equilibrium phases.

All equilibrated samples were examined using differential thermal analysis (DTA, LINSEIS HDSC PT1600) and powder X-ray diffraction (XRD, Bruker D2 PHASER) techniques. Morphological characterizations of the samples were done by Tescan Vega 3 SBH scanning electron microscope (SEM) equipped with a Thermo Scientific Ultra Dry Compact EDS detector.

A new version of the phase diagram of the title system that differs significantly from previously reported [6] was constructed based on the results of DTA, powder XRD, and SEM-EDS techniques. It was established that the system hosts new ternary compounds that belong to  $n\text{GeTe}\cdot m\text{Sb}_2\text{Te}_3$  homologous series in both GeTe and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -rich sides. All compounds have a tetradymite layered structure and their crystal structure, as well as lattice parameters, were determined by the Rietveld method. The unit cell of ternary compounds is made up of staking of different numbers of quintuple  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and GeTe layers along the  $c$  axis depending on the compounds. SEM-EDS measurements confirm the existence of revealed ternary compounds in the title system as well.

*The work was supported by the Azerbaijan Science Foundation - Grant № AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.*

1. P. Guo, A.M. Sarangan, I. Agha, *Appl. Sci.*, 2019, 9(3), 530.
2. L. Martin-Monier, C.C. Popescu, L. Ranno, *et al.*, *Opt. Mater. Express*, 2022, 12, 2145.
3. M. Nurmatamat, K. Okamoto, S. Zhu, *et al.*, *ACS Nano*, 2020, 14, 7, 9059.
4. M.B. Babanly, E.V. Chulkov, Z.S. Aliev, *et al.*, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, 62, 1703.
5. L.E. Shelimova, O.G. Karpinskii, P.P. Konstantinov, *et al.*, *Inorg. Mater.*, 2001, 37, 342.
6. N.Kh. Abrikosov, G.T. Danilova-Dobryakova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 1965, 1(2), 204.

### PRIMARY CRYSTALLIZATION FIELDS OF TETRADYMITE-TYPE LAYERED PHASES IN THE GeTe-SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> SYSTEM

Nabiyev E.R.<sup>1</sup>, Orujlu E.N.<sup>2</sup>, Yusibov Y.A.<sup>1</sup>, Babanly M.B.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Ganja State University, Ganja, Azerbaijan*

<sup>2</sup>*Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan*

<sup>3</sup>*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan*  
*elnur.oruclu@yahoo.com*

Layered materials with tetradymite-type structures have been increasingly attracting attention in the past years due to their unique physical and chemical properties [1,2]. Ternary compounds formed in  $\text{A}^{\text{IV}}\text{Te}-\text{B}^{\text{V}}_2\text{Te}_3$  ( $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{B}^{\text{V}} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ) type pseudobinary systems are particularly interesting in this consideration since these layered phases are experimentally proven to exhibit topological insulator behavior [3-5].

The present work reports information about primary crystallization fields of tetradymite-type phases in the GeTe-SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> system which is essential for understanding the crystallization process, in particular, to guide the composition design of layered phases for synthesis and single crystal growth.

The alloys of the title system were synthesized using the direct reaction of pre-synthesized starting binary compounds - GeTe, SnTe, and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> at 800°C for 5 hours, and quenched in cold water while they were still molten state. The alloys were then annealed at

500°C for 1 month to bring them to the close equilibrium state. All obtained alloys were examined using differential thermal analysis (LINSEIS HDSC PT1600) and powder X-ray diffraction (Bruker D2 PHASER) method.

The liquidus surface projection of the GeTe-SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> system was constructed based on the literature data on the phase diagrams of boundary pseudobinary systems and differential thermal analysis results of the synthesized alloys. It was established that continuous series of solid solutions are formed along several sections in the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-rich side of the system, and the primary crystallization fields of these phases extend from one side system to another in the form of thin strips. However, ternary compounds in the GeTe and SnTe rich side of the system decompose by solid-state reactions and that's why their primary crystallization fields do not visible on the liquidus surface. Using the obtained results, the types and coordinates of all existing non- and monovariant equilibria in the system, including boundary pseudobinary systems, were determined.

*The work was supported by the Azerbaijan Science Foundation - Grant № AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.*

1. J. Heremans, R. Cava, N. Samarth. *Nat. Rev. Mater.*, 2017, **2**, 17049.
2. D.L. Duong, S.J. Yun, Y.H. Lee. *ACS Nano*, 2017, **11**(12), 11803.
3. L.L. Wang, D.D. Johnson. *Phys. Rev. B*, 2011, **83**(24), 241309(R).
4. D. Pacilè, S.V. Eremeev, M. Caputo, et al. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, 2018, **12**(12), 1800341.
5. M. Nurmamat, K. Okamoto, S. Zhu, et al. *ACS Nano*, 2020, **14**, 7, 9059.

## NANOSTRUCTURES IN LS FILMS OF $\mu$ -CARBIDODIMERIC IRON OCTAPROPYLPORPHYRAZINATE

Maiorova L.A.<sup>1,2</sup>, Tyurin D.V.<sup>1</sup>, Koifman O.I.<sup>1,3</sup>, Gromov A.N.<sup>2</sup>

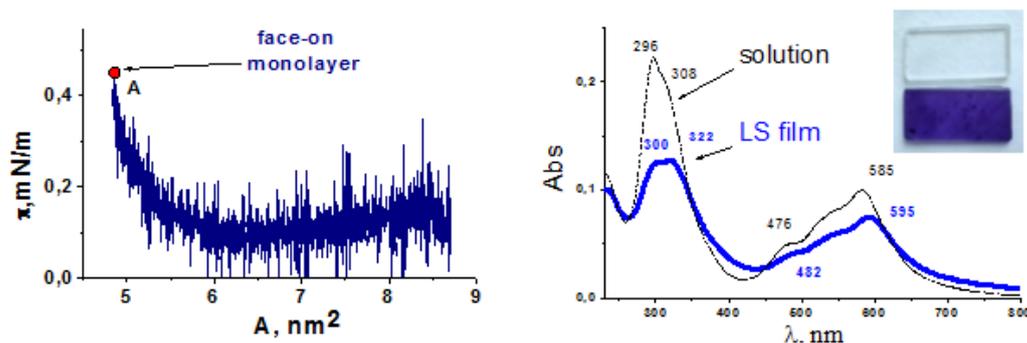
<sup>1</sup>*Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry  
and Technology, Ivanovo, Russia*

<sup>2</sup>*Federal Research Center "Computer Science and Control" of Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia  
maiorova.larissa@gmail.com*

Thin-film materials with promising properties and with a wide range of applications in technology and medicine have now been formed from metallocomplexes of porphyrins and their structural analogs.  $\mu$ -X-dimer complexes of transition metals with macroheterocyclic compounds of the (L)Me-X-Me(L) type (where X is the bridging atom O, N, C, and Me is the ion of a transition metal) have proven to be efficient homogeneous low-temperature oxidation catalysts for various organic substrates (including benzene and methane) with active oxygen species [1]. Preparation of heterogenic catalytic systems based on complexes of similar structure with the possibility of ordering the structure at the nanoscale is of undoubted scientific and practical interest.

The Langmuir-Blodgett technology [2] makes it possible to obtain films structured at the nanoscale. In this work we report formation of thin nanostructured films of  $\mu$ -carbido-dimeric iron octapropylporphyrinate (Figure 1). These films can work as thin-film heterogeneous catalysts.



**Fig. 1.**  $\pi$ -A (a) isotherm of  $\mu$ -(OPrPzFe)<sub>2</sub> C ( $C=1.05 \cdot 10^{-4}$  M, hexane). Layer state at point A: face-on monolayer. (b) UV-Vis spectra of the solution and LS film of the  $\mu$ -(OPrPzFe)<sub>2</sub> C.

The work was supported by the grant of the RSF (20-12-00175-p), ISUCT (all studies) and by the Ministry of Science and Higher Education (ISUCT, FZZW-2023-0009 in part of compound synthesis).

1. A.B. Sorokin et al. *Catal. Today*, 2010, **157**, 149-154.
2. Maiorova L. et al. *Langmuir* 2023; Petrova M. *MHC* 2014, **7**, 267; Maiorova L. *BioNanoScience* 2018, **8**, 81; Erokhin V. *Appl Surf Science* 2005, **245**, 369; Valkova L. *Mat Sci Eng* 2002, **22**, 167; Maiorova L. *Biochem.* 2011, **8**, 656; Maiorova L. *Prot Met.* 2015, **51**, 85; Kharitonova N. *JPP* 2018, **22**, 509.

## METASTABLE NANOSTRUCTURES OF $\mu$ -NITRIDO DIMER OF IRON OCTAPROPYLPORPHYRAZINE AT THE AIR-WATER INTERFACE

Maiorova L.A.<sup>1,2</sup>, Kharitonova N.V.<sup>1</sup>, Tyurin D.V.<sup>1</sup>, Koifman O.I.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Macrocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

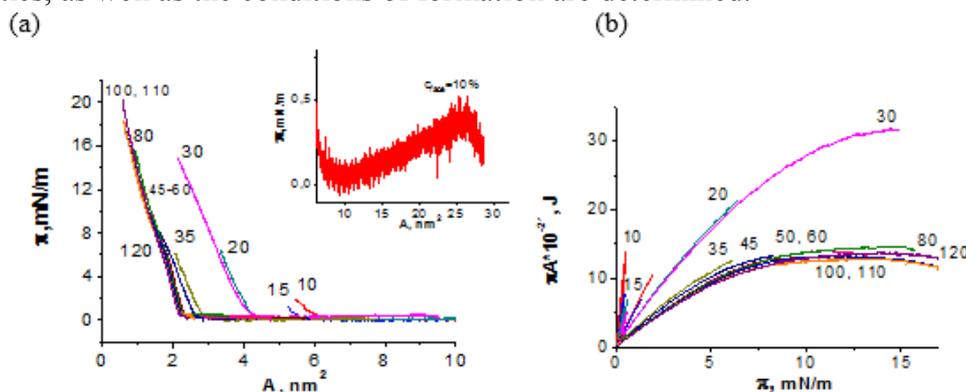
<sup>2</sup>*Federal Research Center "Computer Science and Control" of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*  
maiorova.larissa@gmail.com

Researchers are currently attracted by a line of single-atom bridged dimers with common formula (LM)-X-(LM) (where L is a macrocyclic ligand; M is a metal cation; X is a bridging O, N or C atom) [1]. A thin film of such compounds to be used as a sensitive element of a sensor system may be prepared by a variety of techniques including vacuum sublimation, spin coating, plasma polymerization and Langmuir-Blodgett (LB) deposition [2].

In this study nanostructured layers of  $\mu$ -nitridodimeric iron octapropylporphyrzine ( $\mu$ -N[(OPTAP)Fe]<sub>2</sub>) were obtained at the water-air interface. For the first time the quantitative analysis of the compression isotherms plotted in the  $\pi$ -A (Fig. 1 a) and  $\pi$ A- $\pi$  (Fig. 1 b) axes shows that within the investigated initial surface coverage degree (ISCD) range at low pressures (up to 0-2.6 mN/m) stable nanostructures are formed on the water surface, both monolayer (two-

dimensional) and poly-layer (three-dimensional) ones. The main characteristics of their structure and properties, as well as the conditions of formation are determined.



**Fig. 1.** Compression isotherms of floating layers of  $\mu$ -N[(OPTAP)Fe]<sub>2</sub> in  $\pi$ -A and  $\pi$ A- $\pi$  frames (a, b, ISCD 10-120%). The inset shows the region of metastable nanostructures.

The work was supported by the grant of the RSF (20-12-00175-p), ISUCT (all studies) and by the Ministry of Science and Higher Education (ISUCT, FZZW-2023-0009 in part of compound synthesis).

1. A.V. Sorokin et al. *Catal. Today*, 2010, **157**, 149-154.
2. Maiorova L. et al. *Langmuir* 2023, **39**, 3246; Petrova M. *MHC* 2014, **7**, 267; Maiorova L. *BioNanoScience* 2018, **8**, 81; Erokhin V. *Appl Surf Science* 2005, **245**, 369; Maiorova L. *Biochem.* 2011, **8**, 656; Maiorova L. *Prot Met.* 2015, **51**, 85; Kharitonova N. *JPP* 2018, **22**, 509.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОТЕКАНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ ПТК-АІ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Саунина С.И.<sup>1</sup>, Маслов О.Р.<sup>1</sup>, Захарьевич Д.А.<sup>1</sup>,  
Третьяченко Е.В.<sup>2</sup>, Викулова М.А.<sup>2</sup>, Максимова Л.А.<sup>2</sup>, Гороховский А.В.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия  
<sup>2</sup>Саратовский государственный технический университет  
имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия  
sauninasi@mail.ru, algo54@mail.ru

От механизмов превращений, протекающих при термообработке модифицированных полититанатов калия - ПТК, зависят конечные свойства получаемого материала.

Объектами исследования являлись образцы ПТК, модифицированные ионами  $Al^{3+}$ , при значении pH 7 и pH 8 модифицирующих растворов, содержащих сульфат алюминия  $Al_2(SO_4)_3$ .

Кинетический анализ проводился по результатам кривых ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия), полученные для скоростей нагрева 5, 10, 15, 20 К/мин [1]. Кинетический анализ был выполнен с помощью открытого программного обеспечения THINKS [2].

Подгонка кинетических параметров для более точного приближения по ВИС к экспериментальным кривым ДСК образцов ПТК-А1. рН 7 и рН 8 получилась при двухшаговой модели конкурирующего  $ePT||ePT$  и независимого  $ePT+ePT$  протекания процессов. При этом полученные параметры уравнения Праута–Томкинса [3] не находятся близко к теоретическим моделям, что не позволяет трактовать механизм реакции. Изменив кинетические параметры, чтобы один шаг описывался теоретической моделью, получили, что для образца ПТК-А1 рН 7 лучшие результаты подключения соответствуют схеме  $ePT||ePT$ , где  $n_1=3\pm 0.01$ ,  $m_1=0.43\pm 0.00$ ,  $E_{a1}=352 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , а  $n_2=1$ ,  $m_2=1$ ,  $E_{a2}=222,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Второй шаг описывается моделью В1. Для подключения  $ePT+ePT$  первый шаг  $n_1=1.64\pm 0.02$ ,  $m_1=0.45\pm 0.00$ ,  $E_{a1}=356 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $n_2=1$ ,  $m_2=0.4$ ,  $E_{a2}=257,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Второй шаг описывается моделью L2. По значению ВИС можно предположить и модель A2, и та и другая являются моделями сигмоидального вида.

Для образца ПТК-А1 рН 8 лучшая подгонка для схемы  $ePT\rightarrow ePT$ , где  $n_1=1.35\pm 0.01$ ,  $m_1=0.71\pm 0.01$ ,  $E_{a1}=248 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , а  $n_2=1$ ,  $m_2=0$ ,  $E_{a2}=283.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Вклад первого шага составил  $\sim 1\%$ , а второй шаг соответствует модели F1. Схему  $ePT||ePT$  исключили из рассмотрения, так как она не соответствует признаку протекания конкурирующего процесса [4]. Представление процесса схемой  $ePT+ePT$  первый шаг, где  $n_1=1.29\pm 0.01$ ,  $m_1=0.78\pm 0.00$ ,  $E_{a1}=250.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , а  $n_2=0.77$ ,  $m_2=0.5$ ,  $E_{a2}=245.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Второй шаг соответствует модели A2, но дает меньшее приближение к экспериментальным результатам, чем схема  $ePT\rightarrow ePT$ .

Полученные результаты кинетического анализа указывают на различные механизмы фазовых превращений в образцах ПТК-А1, модифицированных при рН=7,8.

1. S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli. *Thermochim. Acta*, 2011, **520**, 1-19.
2. Thermokinetic analysis using open-source THINKS software, Version 1.08 01/2021 Dr. Nikita V. Muravyev, 2021.
3. E.G. Prout, F.C. Tompkins. *Trans Faraday Soc*, 1944, **40**, 488.
4. E. Moukhina. *J Therm Anal Calorim*, 2012, **109**, 1203–1214

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ ПТК-Мn/Al

Саунина С.И.<sup>1</sup>, Васильева А.А.<sup>1</sup>, Ягафаров Ш.Ш.<sup>1</sup>,  
Макаров А.А.<sup>2</sup>, Третьяченко Е.В.<sup>2</sup>, Викулова М.А.<sup>2</sup>, Максимова Л.А.<sup>2</sup>, Гороховский А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>2</sup>Саратовский государственный технический университет

имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

sauninasi@mail.ru, algo54@mail.ru

Материалы, получаемые на основе модифицированного полититаната калия, обладают широким спектром функциональных свойств. Задачей кинетического анализа является математическое описание закономерностей сложной реакции как многостадийного процесса с заданными начальными условиями.

Объектом исследования был образец полититаната калия, модифицированный в водном растворе сульфатов марганца и алюминия при мольном соотношении Мn/Al = 1:1,

pH=10. Из рентгенофазового анализа было выявлено, что в образце в процессе термообработки при 600°C образовались фазы  $\text{KMnTi}_3\text{O}_8$  и  $\text{TiO}_2$  (анатаз), а при 900°C - фаза  $\text{KMnTi}_3\text{O}_8$ . По данным термического анализа на кривой ДСК первый экзоэффект, протекающий без изменения массы при  $T_{\max} = 596^\circ\text{C}$ , вероятно связан с процессом фазообразования кристаллической структуры анатаза и с формированием туннельной структуры с участием катионов Al и Mn находящихся в октаэдрическом слое. Второй экзоэффект ( $T_{\max} = 649^\circ\text{C}$ ), сопровождающийся увеличением массы образца, связан с присоединением кислорода при переходе  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{Mn}^{4+}$ .

Кинетический анализ проводился по результатам кривых ДСК, полученным для скоростей нагрева 5, 10, 15, 20 К/мин в соответствии с IСТАС Kinetics Committee recommendations [1]. Кинетические расчеты были выполнены с помощью свободного программного обеспечения THINKS [2]. Результаты подгонки кинетических моделей для первого экзотермического эффекта показали, что наилучшим приближением является двухшаговая последовательная модель  $ePT \rightarrow ePT$  [3]. Для первого шага  $E_{a1}=393$  кДж/моль,  $n_1=1,4\pm 0,04$ ,  $m_1=0,64\pm 0,01$ , что соответствует процессу, контролируемому нуклеацией, за которой следует линейное разрастание ядер [4], где n и m - параметры уравнения Праута-Томпкинса. Для второго шага полученные параметры  $E_{a2}=299$  кДж/моль,  $n_2=0,88\pm 0,01$ ,  $m_2=-0,16\pm 0,02$  не соответствуют известным моделям. Однако, отрицательное значение m показывает на замедление процесса, т.е. возможно наличие диффузионного процесса.

Для второго экзотермического эффекта наилучшим приближением является модель последовательных шагов  $ePT \rightarrow ePT$ . Первый шаг  $n_1=0,83\pm 0,00$ ,  $m_1=0,49\pm 0,00$ ,  $E_{a1}=259$  кДж/моль близок к модели Авраами А2, а второй шаг  $n_2=1,05\pm 0,04$ ,  $m_2=0,098\pm 0,009$  близок к первому порядку, модель F1.

1. S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli. *Thermochim. Acta*, 2011, **520**, 1-19.
2. Thermokinetic analysis using open-source THINKS software, Version 1.08 01/2021 Dr. Nikita V. Muravyev, 2021.
3. A.K. Burnham, X. Zhou, L.J. Broadbelt. *Energy Fuels*, 2015, 29 (5), 2909–2918.
4. J. Sestak, G. Berggen. *Thermochim. Acta*, 1971, **3**, 1-12.

## ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ В СТЕКЛЕ ВО ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ ЗНАЧИТЕЛЬНО НИЖЕ $T_g$

Юрицын Н.С.<sup>1</sup>, Фокин В.М.<sup>2</sup>, Семенова Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Federal University of Bahia, Salvador, Brazil

yuritsyn@gmail.com

До недавнего времени практически во всех работах по зарождению кристаллов в стеклообразующих веществах предполагалось, что зародышеобразование происходит в полностью релаксированной переохлажденной жидкости и, следовательно, при постоянных значениях критических параметров, определяющих скорость нуклеации при любом заданном наборе температуры, давления и состава. Здесь мы анализируем справедливость этой гипотезы для модельной системы, изучая зародышеобразование в литиевосиликатном стекле ( $32.55\text{Li}_2\text{O} \cdot 67.45\text{SiO}_2$ , мол.%, по анализу) обработанном в

течение очень длительного времени (до 250 дней) в глубоко переохлажденных состояниях, достигая температуры на 63 К ниже лабораторной температуры стеклования,  $T_g = 726$  К. При всех температурах в рассматриваемом диапазоне  $T < T_g$  наблюдалась огромная разница между экспериментальным числом зародышей кристаллов  $N(t)$  и его теоретически ожидаемым значением, рассчитанным в предположении, что достигнуто метастабильное состояние релаксирующего стекла [1,2]. Анализируя происхождение этого несоответствия, мы подтвердили, что ключевые параметры, определяющие скорость нуклеации, изменяются со временем в результате процесса релаксации стекла. Наконец, мы показываем, что при температурах ниже 683 К это конкретное стекло почти полностью кристаллизуется до достижения окончательного стационарного режима зародышеобразования (например, при 663 К стекло достигает 99% кристаллизации за 176 лет, в то время как 2600 лет понадобилось бы для полной релаксации) [2]. Это всестороннее исследование доказывает, что структурная релаксация сильно влияет на зарождение кристаллов в глубоко переохлажденных состояниях при температурах значительно ниже  $T_g$ ; следовательно, это явление необходимо учитывать в любой модели зарождения кристаллов.

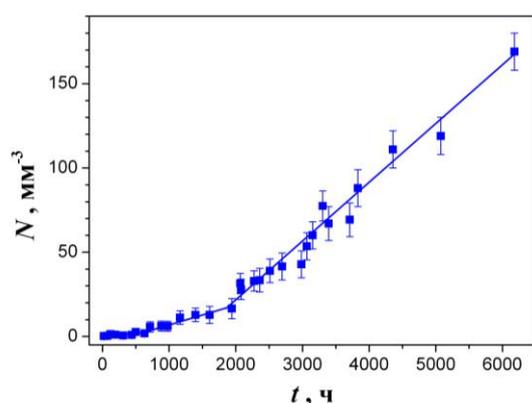


Рис. Зависимость числа зародившихся кристаллов,  $N$ , от времени термообработки,  $t$ , при температуре 663 К в стекле  $32.55\text{Li}_2\text{O} \cdot 67.45\text{SiO}_2$ , мол.%. Число кристаллов подсчитывалось с помощью оптического микроскопа в проходящем свете после дополнительной термообработки образцов при температуре проявления  $T_d = 863$  К. На рис. можно выделить три линейных участка с постоянными значениями скорости зарождения кристаллов (0 – 500, 500 – 2000, 2000 – 6200 ч).

1. V.M. Fokin, A.S. Abyzov, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer, and E.D. Zanotto, *Acta Mater.*, 2021, **203**, 116472.
2. A.S. Abyzov, V.M. Fokin, N.S. Yuritsyn, M.L.F. Nascimento, J.W.P. Schmelzer, E.D. Zanotto, *J. Chem. Phys.* 2023, **158**, 064501.

## ВЫСОКОПОЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА – КОМПОНЕНТЫ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Герусова А.Е.<sup>1</sup>, Давыдова М.Н.<sup>1</sup>, Акулинин П.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА-Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия  
davydova\_mn@mirea.ru

Комплексы с высоким дипольным моментом привлекают внимание в связи с перспективой их применения для получения новых материалов с квазистационарными электрическими свойствами, таких как электретные пленки [1]. Полимерные электреты

могут служить генераторами постоянных электрических полей. Разработка новых электретных материалов на основе полимерных композитов ориентирована на большую плотность заряда и более высокую стабильность [2].

Координационные соединения галогенидов цинка с азот- и кислородсодержащими лигандами представляют значительный интерес при получении нанокompозитных материалов для эффективных электретов, поскольку, имея тетраэдрическую конфигурацию, они обладают высоким значением дипольного момента. Данные соединения могут быть использованы как прекурсоры при изготовлении электретных пленок [3].

В работе представлен синтез координационных соединений галогенидов цинка с лигандами: метилмочевиной (MeUr), формамидом (FAm) и диметилацетамидом (DMA). Исходные кристаллогидраты галогенидов цинка были получены путем растворения металлического цинка в соответствующих галогеноводородных кислотах с последующей кристаллизацией. Полученные растворы упаривали на водяной бане при 40–45 °С до начала кристаллизации. Метилкарбамидные и диметилацетамидные комплексы цинка получены из водных растворов путем смешивания навесок кристаллогидратов галогенидов цинка с метилмочевиной и диметилацетамидом, соответственно, при мольном соотношении компонентов 1:2. Спустя 14–20 дней наблюдали формирование бесцветных кристаллов. Формамидные комплексы получали путем растворения навесок кристаллогидратов галогенидов цинка в чистом формамиде и 10 мл ацетонитрила при мольном соотношении компонентов 1 : 2.

Состав и индивидуальность полученных комплексов установили с использованием анализа, ИК-спектроскопии, РФА. Содержание цинка определяли титрованием с ЭДТА при pH 5,5–6,0 в присутствии эриохрома черного.

Во всех полученных комплексах реализуется соотношение цинк: лиганд = 1 : 2. Все представленные комплексы относятся к комплексам молекулярного типа, в котором координационное число комплексообразователя равно 4:  $[Zn(MeUr)_2Hal_2]$ ,  $[Zn(FAm)_2Hal_2]$ , и  $[Zn(DMA)_2Hal_2]$ .

Значения дипольных моментов рассчитали с помощью программы для расчета структуры и свойств молекулярных систем методом DFT (density functional theory – теория функционала плотности) с функционалом PBE в базисном наборе  $\lambda 1$  [4]. Значения дипольных моментов варьируют в пределах 7,0 - 9.8 Д.

1. Marcus M. A. *Ferroelectric*, 1982, **40**, 29-41.
2. T.A. Ageeva, A.A. Bush, D.V. Golubev, A.S. Gorshkova, K.E. Kamentsev, O.I. Koifman, V.D., Rumyantseva, A.S. Sigov, V.V. Fomichev. *J. Metalloorg. Chem.*, 2020, **922**, 121355.
3. E.V. Savinkina, N.A. Efimova, M.S. Grigoriev, M.N. Davydova, V.V. Fomichev, T.A. Ageeva. *J. of Coordination Chemistry*, 2022, **75**, NOS. 3–4, 362–371.
4. Dimitri N. Laikov. *Chemical Physics Letters*, 2005, **416**, 116-120.

## Секция 2

### Функциональные и конструкционные материалы нового поколения

- Методы синтеза наноматериалов (коллоидные, направленный органический синтез, металлоорганические структуры, плазмохимический синтез)
- Управление свойствами материалов в процессах кристаллизации, размерные свойства
- Материалы для электроники, оптики и фотоники. Управление кристаллизацией при создании особо чистых веществ, порошкообразных и керамических материалов
- Гибридные, многокомпонентные композиты. Полимерные пленки и покрытия. Жидкие кристаллы

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АРМИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ 3D-ПЕЧАТИ

Артамонова О.В., Славчева Г.С., Котова К.С., Шведова М.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

*Ol\_artam@rambler.ru*

В работе рассмотрены принципы создания нового класса строительных материалов – цементных композитов, армированных высокопрочными волокнами [1]. Представлены экспериментальные данные по формированию структуры и свойств армированных композитов, основанные на регулировании состава, реологических свойств смеси и физико-механических свойств матрицы после ее затвердевания в зависимости от свойств армирующих волокон и параметров сцепления «цементная матрица – армирующее волокно» в элементарной ячейке композита.

На основании микромеханических испытаний получены данные об адгезионной прочности соединения «цементная матрица – армирующее волокно» в зависимости от компонентного состава и реологических свойств модифицированных цементных матриц; для стальных, углеродных, базальтовых и стеклянных волокон в зависимости от их диаметра и модуля упругости. Установлено, что наиболее высокая адгезионная прочность в системе «цементная матрица – армирующее волокно» достигается при использовании цементных матриц, модифицированных нано- и микроразмерными частицами  $\text{SiO}_2$  в сочетании с углеродными и металлическими (металлокорд) армирующими волокнами.

В системах «цементная матрица – металлокорд» значение адгезионной прочности составляет 3 – 4 МПа, при этом формирование адгезионного соединения в данной системе может определяться механическим зацеплением и взаимодействием новообразований матрицы с волокном за счет сил межмолекулярного взаимодействия.

В системах «цементная матрица – углеволокно» значение адгезионной прочности составляет 9 – 11 МПа. В данной системе формирование адгезионного соединения, также определяется механическим зацеплением, однако, наличие в структуре углеродного волокна функциональных нитрильных групп может способствовать взаимодействию волокна с цементной матрицей за счет недисперсионных межмолекулярных сил притяжения, существенно увеличивая адгезионную прочность.

Стоит отметить, что данные виды матриц и волокон имеют наибольшую индивидуальную прочность по отношению к другим их видам в исследованных системах. Именно поэтому сочетание высоких прочностных характеристик матриц, волокон и адгезионного соединения на границе их контакта позволит обеспечить необходимые для строительной 3D-печати прочностные характеристики конструкционных армированных цементных композитов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00280, <https://rscf.ru/project/22-19-00280/>».*

*Экспериментальные исследования, изложенные в данной работе, проводились с использованием оборудования ЦКП имени проф. Ю.М. Борисова ВГТУ, при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2021-662.*

1. Г.С. Славчева, О.В. Артамонова. *Строительные материалы*, 2022, **12**, 52 – 58.

## ЛИНЕЙНЫЕ ФЕНИЛ-БЕНЗОТИАДИАЗОЛЬНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ: ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ, РОСТ ИЗ РАСТВОРОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Постников В.А.<sup>1,2</sup>, Юрасик Г.А.<sup>1,2</sup>, Кулишов А.А.<sup>1,2</sup>, Сорокин Т.А.<sup>1,2</sup>, Сорокина Н.И.<sup>1</sup>,  
Лясникова М.С.<sup>1</sup>, Скоротецкий М.С.<sup>2</sup>, Борщев О.В.<sup>2</sup>, Свидченко Е.А.<sup>2</sup>, Сурин Н.М.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, Россия  
postva@yandex.ru

Органические сопряженные молекулы, состоящие из групп бензотиадиазола и фенилена являются эффективными термо- и фотостабильными люминофорами, характеризующимися большим стоксовым сдвигом, коротким временем высвечивания и высоким квантовым выходом флуоресценции [1-2]. Данные соединения имеют большой потенциал как материалы для фотоники и оптоэлектроники, однако ещё практически не исследованы относительно роста, структуры и свойств кристаллов. Настоящая работа посвящена исследованиям кристаллизации в растворах, структуре, термодинамическим и спектрально-флуоресцентным свойствам кристаллов 4,7-ди([*para*-бифенил]-4-ил)бензотиадиазола и его производных с различными группами терминальных заместителей (рис. 1).

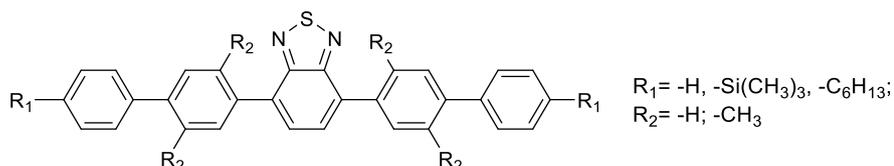


Рис. 1. Общая структурная химическая формула исследуемых соединений.

Тепловые свойства кристаллов и термостабильность соединений исследованы методами ДСК и ТГА на термоаналитическом комплексе STA Netzsch 449 F1 в потоке сухого аргона. Растворимость в *n*-гексане при 25 °С исследована спектрофотометрически. Рост кристаллов осуществляли из растворов методом изотермического испарения растворителя при комнатной температуре. Структура монокристаллических образцов исследована при 293 и 85 К на рентгеновском дифрактометре XtaLAB Synergy-DW, HyPix-Arc 150' (RigakuOxfordDiffraction). Спектры поглощения молекулярных растворов в растворителях измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC. Спектры фотолюминесценции измеряли на спектрофлуориметре АЛС-1М (разработка ИСПМ РАН) в режиме счета фотонов на последовательных интервалах времени и импульсном спектрофотометре-спектрофлуориметре ФЛУОРАН-2 (разработка ВНИИОФИ). Измерения квантового выхода и спектров флуоресценции нанесённых на кварцевые подложки кристаллических пленок проводили в интегрирующей сфере, изготовленной из тефлона. Квантовый выход флуоресценции растворов определяли путем сравнения с известным квантовым выходом стандартов по методу измерения флуоресценции оптически разбавленных растворов. Кинетики затухания флуоресценции измеряли с помощью спектрофлуориметра с время-коррелированным счётом фотонов FluoTime 300 (PicoQuant) в растворах и тонких поликристаллических пленках.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00255.*

1. M.S. Skorotetcky et. al. *Dye. Pigment*, 2018, **155**, 284–291.
2. В.А. Постников и др. *Успехи в химии и химической технологии*, 2022, **36**(7), 129–131.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В ХОДЕ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Савинкина Е.В.<sup>1</sup>, Караваев И.А.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>2</sup>, Бузанов Г.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*  
savinkina@mirea.ru

Одним из методов получения наноразмерных оксидов различных металлов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в том числе такая его модификация, как метод «горения растворов» (solution combustion synthesis, SCS) [1]. При этом в качестве окислителя обычно используют нитраты соответствующих металлов, а в качестве топлива – различные органические соединения. Очевидно, что при этом в растворе могут образоваться комплексные соединения, которые кристаллизуются при удалении воды из реакционной смеси. Выделение образующихся комплексных соединений и исследование их строения и термического разложения способно прояснить химические процессы, протекающие в ходе получения наноразмерных оксидов редкоземельных элементов методом SCS.

В ходе данной работы были выделены и охарактеризованы комплексные соединения нитратов скандия, иттрия и лантанидов с мочевиной, ацетамидом и диметилформамидом. Методом рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая и молекулярная структура полученных соединений. Соединения с мочевиной (Ur) [2, 3] можно разбить на три группы:  $[M(Ur)_4(NO_3)_3]$  ( $M = Pr, Nd$ ),  $[M(H_2O)(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$  ( $M = Sc, Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb$ ) и  $[M(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$  ( $M = Tm$  [4], Lu). При использовании ацетамида (AA) выделены комплексы  $[M(AA)_4(NO_3)_3]$  ( $M = La-Nd$ ) и  $[M(H_2O)(AA)_3(NO_3)_3]$ ,  $M = Sm, Tb, Dy, Er, Yb$ ), а при использовании диметилформаида (DMF) –  $[M(H_2O)_3(DMF)(NO_3)_3] \cdot H_2O$  ( $M = La-Nd$ ) и  $[M(DMF)_3(NO_3)_3]$  ( $M = Sm-Lu, Y$ ). По мере уменьшения радиуса центрального атома происходят изменения во внутренней сфере комплексной частицы, приводящие к постепенному уменьшению координационного числа от 10 до 8–9.

Исследовано термическое разложение полученных соединений на воздухе методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Показано, что сначала наблюдаются эндотермические процессы, связанные с обезвоживанием комплексного соединения и разложением органического лиганда. Экзотермические процессы, отвечающие условиям самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, наблюдаются при температурах 250–500, 190–420 и 140–350°C для Ur, AA и DMF, соответственно. Наночастицы  $M_2O_3$  формируются при 500–700, 310–530 и 320–720°C, соответственно.

1. A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, K.V. Manukyan. *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 14493–14586.
2. E.V. Savinkina, I.A. Karavaev, M.S. Grigoriev. *Polyhedron*, 2020, **192**, 114875.
3. E.V. Savinkina, I.A. Karavaev, M.S. Grigoriev, G.A. Buzanov, M.N. Davydova. *Inorg. Chim. Acta*, 2022, **532**, 120759.
4. Н.Г. Фурманова, Д.Н. Сулайманкулова, Н.Б. Худайбергенова, В.Ф. Реснянский, К.С. Сулайманкулов. *Кристаллография*, 1995, **40**, 999–1003.

## ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЙОДНО-ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫХ ПОЛЯРИЗАТОРОВ С ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Лихоманова С.В.<sup>1,2,3</sup>, Каманина Н.В.<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup>АО «НПО Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического  
приборостроения, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, Гатчина, Россия

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,  
Санкт-Петербург, Россия  
lsv-87@bk.ru

В данной работе представлены результаты спектральных и поляризационных измерений и исследование поверхности йодно-поливинилспиртовых поляризаторов, сенсibilизированных углеродными наночастицами (оксидом графена и шунгитом), после облучения УФ-излучением на длинах волн 126 и 173 нм.

Поливиниловый спирт (ПВС) широко применяется в медицине (импланты, линзы) [1], пищевой промышленности (пищевая добавка E1203) и других технологических и научно-исследовательских сферах (поляризаторы, 3D-печать) [2]. Использование поливинилового спирта как основы для создания оптических поляризаторов объясняется такими свойствами ПВС-пленок: гибкостью, прочностью, малой толщиной и возможностью работы в спектральном диапазоне от УФ до ИК-длин волн. Более того, коммерческая доступность ПВС делают его перспективным материалом для решения научных и прикладных задач. Представляемая работа является продолжением исследований тонкопленочных ПВС-поляризаторов, модифицированных как за счет сенсibilизации самого объема поливинилового спирта, так и нанесением на поверхность поляризаторов различных наночастиц (фуллеренов, углеродных нанотрубок, смеси углеродных наночастиц, наночастиц кварца) [3, 4].

По структурированию объема ПВС получены такие данные. Результаты исследования спектральных свойств йодно-поливинилспиртовых поляризаторов показывают увеличение пропускание параллельной компоненты света при прохождении через образец, сенсibilизированный оксидом графена, по сравнению с пропусканием чистого ПВС-поляризатора, на 10-15 % в видимой области спектра. При этом сохраняется высокая степень поляризации: 95-99% в спектральной области 450-800 нм.

По структурированию поверхности ПВС с учетом облучения на длинах волн 126 и 173 нм получены следующие результаты. В работе показано, что сенсibilизация природным наноматериалом шунгитом ПВС-поляризаторов приводит к снижению

шероховатости поверхности в 2 раза, а дополнительное воздействие УФ-излучения на образцы уменьшает шероховатость в 3 раза.

1. P. Ma, W. Wu, Yu Wei, L. Ren, Sh. Lin, J. Wu. *Materials & Design*, 2021, **207**, 109865.
2. V.V. Gobbato MD. *3D Printing in Orthopaedic Surgery*, 2019, 195-208.
3. Н.В. Каманина, В.И. Студенов, А.Г. Ткачёв. *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2020, **20(4)**, 78–83.
4. Н.В. Каманина, С.В. Лихоманова, П.Я. Васильев, В.И. Студёнов, Л.А. Чернозатонский, В.Е. Ваганов, И.В. Мишаков. *Письма в ЖТФ*, 2011, **37(24)**, 49-56.

## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ПРИ СВЧ-ПЛАЗМЕННОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Капустин Р.В.<sup>1</sup>, Агрба А.И.<sup>1</sup>, Гринвальд И.И.<sup>1</sup>, Воротынцев А.В.<sup>2</sup>,  
Петухов А.Н.<sup>2</sup>, Шаблыкин Д.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup>*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия  
kapustin-nntu@mail.ru*

Для получения модификаций углеродных наноструктур в настоящее время используются различные варианты плазмохимических методов. Среди этих подходов перспективным считается способ генерирования плазмы в устройствах на основе магнетрона, работающего на частоте 2,45–2,5 ГГц, устанавливаемого в бытовые микроволновые печи. Он может использоваться для конверсии метана в различные продукты, в том числе, для синтеза углеродных нанотрубок, графена и др., и является экологичным, экономичным и эффективным методом. Однако в этом подходе возникает ряд проблем, прежде всего, сравнительно низкая селективность и плохая контролируемость процесса.

В настоящей работе предложен метод получения углеродных нано-структур при конверсии метана в лабораторной установке с СВЧ - источником, генерирующем на частоте 2,45 ГГц и мощностью 1,5 кВт. Схема конверсии, представленная в работе, включает в себя генерирование плазмы в микроволновой бытовой печи с системой подачи газа, реакторами синтеза нано-структур, а также блоком контроля и концентрирования продуктов реакции. В отличие от известных схем, в нашей установке используется комбинированная система, состоящая из двух связанных реакторов. В первом из них (горячем), который находится внутри печи, генерируется плазма и одновременно происходит регулируемый отвод тепла от наружных стенок реактора за счет продувки газом разной температуры. Второй реактор (холодный) установлен непосредственно после первого, снаружи от микроволновой системы. Такое сочетание элементов позволяет создать зону распада углеводорода в плазменном канале, и зон, в которых реагируют активные частицы. Эти зоны возникают в холодном реакторе и вблизи наружных стенок СВЧ-плазменного реактора, за счет обдувки газом определенной температуры стенок горячего реактора.



**Рисунок 1.** Углеродные наноструктуры в холодном реакторе



**Рисунок 2.** Углеродные наноструктуры в горячем реакторе

Было показано, что в холодном реакторе выделяются и концентрируются нанотрубки и углеродные структуры в форме многослойных агрегатов (Рис. 1). В горячем реакторе образуются углеродные структуры с сопряженными тройными и структуры с сопряженными двойными связями углерод-углерод, в зависимости от скорости продувки и температуры продуваемого газа (Рис. 2). Также было установлено, что при генерировании водородной плазмы в горячем реакторе, содержащиеся в нем углеродные нано-структуры превращаются в ацетилен и бензол с разным выходом, и в разном соотношении, зависящими от давления водорода в системе.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДНЫХ ПЛЕНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОАКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

Липатова И.М.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
iml@isc-ras.ru*

В последнее время в связи с повышением внимания к экологическим проблемам в мировом масштабе все большую значимость приобретает перспектива создания конкурентоспособных материалов на основе биоразлагаемых материалов, получаемых из возобновляемых источников. Среди полимеров природного происхождения значительный интерес для получения таких материалов представляют крахмал, хитозан и их смеси. Пленочные материалы на основе этих полисахаридов интересны для практического использования в пищевой промышленности, в сельском хозяйстве и медицине. Важной задачей в области охраны окружающей среды является снижение пищевых отходов за счет повышения срока годности продуктов питания. В связи с этим активизировались научные исследования, направленные на разработку защитных съедобных пленок и покрытий на основе полисахаридов, в том числе функционализированных «активных» пленок. Инкорпорирование в полисахаридные матрицы функциональных аддитивов позволяет придать пленочным материалам новые свойства, такие как противомикробная активность, устойчивость к плесени, нутрицевтическая ценность. Значительный научный и практический интерес представляет получение и характеристика полисахаридных пленок, содержащих ультрадисперсные водонерастворимые аддитивы. Такие ультрадисперсные наполнители могут не только придавать новые функции материалам, но и выступать в роли структурных модификаторов полисахаридной матрицы, изменяя их степень кристалличности, физико-механические, сорбционные и барьерные свойства. В докладе рассмотрена эффективность использования жидкофазной механической активации

пленкообразующих дисперсий в роторно-импульсном аппарате для получения композитных кленок на основе полисахаридов и ультрадисперсных наполнителей. Благодаря сложной комбинации высоких сдвиговых напряжений и ультразвуковой кавитации в течение нескольких секунд обработки осуществляется диспергирование или механоактивированная преципитация *in situ* и механоиницируемая перестройка надмолекулярной структуры полисахаридной матрицы. За счет одновременного протекания этих процессов происходит встраивание частиц наполнителя в полисахаридную матрицу, что обеспечивает стерическую стабилизацию дисперсии. Поскольку крахмал и хитозан являются частично кристаллическими полимерами, рассмотрено влияние наполнителей и механической активации на кристалличность полимерной матрицы. Для исследования механоиницируемых структурных, фазовых и химических превращений в обрабатываемых системах использованы реологический метод, определение паропроницаемости и влагопоглощения пленок, а также методы ЭСМ, АСМ, ИК-спектроскопии, РСА.

### ДИЗАЙН И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОНЬЮГАТОВ 5,10,15,20-ТЕТРА(4-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИРИНАТА ОЛОВА (IV) С КРАСИТЕЛЯМИ КСАНТЕНОВОГО РЯДА В ВОДНЫХ И ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ

Кайгородова Е.Ю., Мамардашвили Г.М.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

key@isc-ras.ru

Благодаря большой чувствительности флуоресцентных молекул к микроокружению и полярности среды, красители, в том числе и ксантенового ряда, являются одними из представителей молекулярных зондов. Ковалентное связывание красителей с металлокомплексобразователем позволяет получить соединения с новыми уникальным фотофизическим свойствами.

Целью работы было получение конъюгатов мезо-тетра(4-сульфофенил)порфирина (**SnP**) с бенгальским розовым (**SnP(BR)<sub>2</sub>**) и эритрозином (**SnP(Er)<sub>2</sub>**) и изучение их фотофизических свойств в фосфатном буфере pH=7.4, бинарных смесях вода-глицерин переменного состава, а также в мицеллярных растворах бромида цетилтриметиламмония (СТАВ).

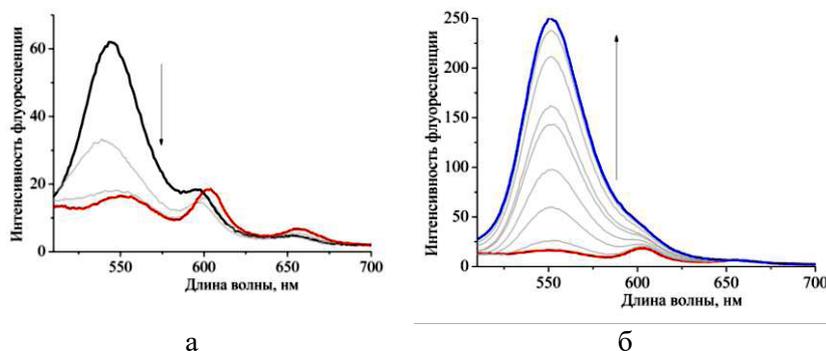


Рисунок – Спектр флуоресценции ( $\lambda_{ex}=505$  нм) **SnP(BR)<sub>2</sub>** (черный), в присутствии СТАВ  $C_{СТАВ}=3.7 \times 10^{-5}$  (а) и  $2.7 \times 10^{-3}$  (б) в фосфатном буфере с pH=7.4.

Наличие в комплексе хромофоров различной природы позволяет изменять фотофизические параметры системы, варьируя длину волны возбуждения. При возбуждении на длине волны  $\lambda_{ex}=418$  нм, соответствующей порфириновому фрагменту,

наблюдаются типичный двухполосный спектр испускания, а при возбуждении на длине волны красителя ( $\lambda_{ex}=505$  нм для бенгальской розы и 490 нм для эритрозина) присутствует полоса, соответствующая полосе в спектре испускания свободной молекулы красителя, а также появляется сенсibilизированная флуоресценция порфирина в области 600 и 650 нм. В присутствии ПАВ происходит сольбилизация конъюгата во внутреннюю часть мицеллы в пограничном водно-углеводородном слое вблизи полярных групп. Такое окружение моделирует органическую среду, в которой происходит увеличение интенсивности сенсibilизированной порфириновой флуоресценции (рис. б). Локализация конъюгата в мицелле приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции порфиринового фрагмента на 10%, а фрагмента красителя примерно в 5 раз.

Исследование роторной способности конъюгатов с бенгальским розовым и эритрозином в водно-глицериновых смесях показало способность к флуоресцентной чувствительности в низковязких средах. Интервал чувствительности у конъюгата с эритрозином и бенгальской розой (при возбуждении фрагмента красителя) находится в диапазоне 1-6 и 1-8 сП, соответственно, причем параметр  $\chi$ , показывающий способность проявлять вращательные свойства, отличается незначительно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №22-23-00018).*

## РОСТ $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Абдурагимов Б.А.<sup>1,2</sup>, Маноменова В.Л.<sup>1</sup>, Руднева Е.Б.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
Москва, Россия  
vabdu@bk.ru

Кристалл кобальтового семейства двойных солей Туттона ( $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) используется в качестве оптического фильтра в приборах солнечно-слепых технологий благодаря его полосчатому спектру пропускания в интервале 200–900 нм, позволяющему осуществлять эффективную зонную фильтрацию. Такому виду спектра пропускания кристалл  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , обязан октаэдрическому комплексу  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , входящему в его структуру, однако температура начала дегидратации кристалла составляет  $\sim 51^\circ\text{C}$  [4]. Во многих применениях приборов солнечно-слепой технологии требуется их стабильная работа при более высоких температурах. Поэтому в качестве объекта исследования был выбран кристалл шестиводного фторсиликата кобальта  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , также имеющий в своей структуре комплекс  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Таким образом, целью работы являлось выращивание кристалла  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и исследование некоторых его свойств. Структура этого кристалла была описана в работах [1-3]: кристалл относится к пространственной группе симметрии R-3. Данных, относящихся к выращиванию кристалла  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в литературных источниках обнаружено не было.

Были выращены кристаллы  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  со средними размерами  $6 \times 9 \times 15$  мм<sup>3</sup>, рост осуществлялся из водного раствора методом снижения температуры, наблюдался быстрый рост грани (001). Был проведён рентгенофазовый анализ с помощью рентгеновского дифрактометра Tongda TDM-20 (CuK $\alpha$ -излучение), подтверждающий состав полученного

кристалла, индцированы основные грани, образующие его габитус. Спектральные характеристики кристалла  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  исследованы с помощью спектрофотометра Agilent Cary 300 в диапазоне длин волн 200–900 нм. Обнаружено, что области прозрачности  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  находятся в интервалах 200–460 нм и 540–900 нм, которые очень близки областям прозрачности кристалла  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Проведено термогравиметрическое исследование на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 409 F1 в температурном интервале 25–150°C со скоростью нагрева монокристаллического образца 2°C /мин, температура начала дегидратации составила ~82 С, это значение существенно выше температуры начала разложения кристалла  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

1. Crystal Structures of the Fluosilicate Hexahydrates of Cobalt, Nickel and Zinc / Siddhartha Ray, Alan Zalkin, David H. Templeton. *Acta Crystallographica*, 1973, **B29**, 2741-2747.
2. Crystal and Molecular Structure of Hexaaquocobalt(II)-&fluorosilicate(W),  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$  / H. Lynton, P-Y. Siew. *Canadian Journal of Chemistry*, 1973, **53**, 227-229.
3. Studies on some MG6 LR6 compounds. I. Mechanism of transition in cobalt fluosilicate hexahydrate / S. Ray, G. Mostafa. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1996, **211**, 368-372.
4. Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта как оптические фильтры для приборов солнечно-слепой технологии / В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, А.Э. Волошин. *Russian Chemical Reviews*, **85(6)**, 585-609.

## СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ ДЕТЕКТОР НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛА ТРАНС-СТИЛЬБЕНА

Кулишов А.А.<sup>1</sup>, Лясникова М.С.<sup>1</sup>, Юрасик Г.А.<sup>1</sup>, Постников В.А.<sup>1</sup>,  
Каракаш А.И.<sup>2</sup>, Волошин А.Э.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>НПП «Доза», Зеленоград, Россия

Сцинтилляторы на основе органических люминофоров являются эффективными материалами для детектирования  $\alpha$ -,  $\beta$ -излучений и быстрых нейтронов на фоне  $\gamma$ -излучения в связи с их низким атомным номером ( $Z_{\text{eff}} \sim 7$ ), а также могут представлять интерес для оценки биологического воздействия в дозиметрии. Их важным достоинством является малое время высвечивания (~1 нс) по сравнению с неорганическими сцинтилляторами (~10 и более нс) [1,2]. Среди органических сцинтилляторов *транс*-стильбен обладает большей радиационной стойкостью, чем пара-терфенил, нафталин и антрацен [1], длительность сцинтилляции *транс*-стильбена значительно короче (6.4 нс для возбуждения  $\gamma$ -излучением [1] и 8.5 нс для возбуждения  $\alpha$ -излучением [3]) чем у других органических люминофоров, это позволяет использовать его в тех экспериментах, где требуется регистрация очень интенсивного излучения. Данная работа посвящена исследованиям спектрально-люминесцентных и сцинтилляционных свойств выращенного из раствора монокристалла стильбена.

Изготовлен элемент размером (17×12×5 мм) из монокристалла *транс*-стильбена выращенного из раствора анизола. Фазовый анализ монокристаллического элемента и его кристаллографическая ориентация исследованы на рентгеновском дифрактометре Miniflex

600. Спектр пропускания монокристаллического элемента *транс*-стильбена, измеряли на спектрофотометре Cary 300 UV-Vis. Рентгеновская топография элемента проведена на установке ДТС производства СКБ ИК АН. Спектр фотолюминесценции кристалла измерен с помощью спектрофлуориметра Shimadzu RF-5301PC. Также определено время жизни фотолюминесценции монокристаллического образца с помощью спектрофлуориметра с время-коррелированным счётом фотонов FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). Проведены исследования световыхода элемента при облучении гамма- и рентгеновским излучением. В качестве образцов сравнения использовали сцинтилляционный детектор на основе выращенного из расплава монокристалла стильбена цилиндрической формы размером 31.5×10 мм (п.я. Г-4319, ТУ-6-09-2101-79, СССР, 1982 г.) и пластмассовый сцинтиллятор BC-408 (Bicron, США). Показано, что световыход полученного кристалла не уступает световыходу сцинтиллятора на основе кристалла *транс*-стильбена, выращенного из расплава, и значительно превосходит световыход коммерческого пластикового сцинтиллятора.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1362).*

1. J.B. Birks. The Theory and Practice of Scintillation Counting: International Series of Monographs on Electronics and Instrumentation. Pergamon Press, 1967. 662 p.
2. Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин. Органические люминофоры. Москва: Химия, 1984. 336 с.
3. R. Katoh et. al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(7), 2961.

### **ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР В РЕЗУЛЬТАТЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ КАПЛИ РАСТВОРА**

Гулина Л.Б.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
l.gulina@spbu.ru*

Функциональные свойства современных наноматериалов в значительной степени зависят от морфологии и размерного фактора. Управлять данными параметрами можно, в том числе, контролируя условия проведения кристаллизации. Так, при кинетическом режиме, когда скорость кристаллизации ограничена процессами, происходящими на поверхности кристалла, морфология растущих полиэдрических кристаллов обусловлена кристаллографической симметрией элементарной ячейки. С другой стороны, в диффузионном или смешанном режиме кристаллизации могут быть получены упорядоченные структуры с морфологией, обусловленной транспортными ограничениями. Хорошо известны примеры возникновения подобных структур в результате автоволновых процессов, реакций на границе раздела и в гелевых матрицах [1].

Проведение реакций образования твердых веществ на границе раздела фаз позволяет контролировать массоперенос в зону взаимодействия и тем самым управлять морфологией продуктов реакции. Так, ранее было показано [2], что в результате реакции между компонентами водного раствора и реагентами в газообразном состоянии на границе раздела могут быть сформированы пленки, состоящие из массивов упорядоченных

кристаллов. При этом условия синтеза определяют размер и ориентацию нанокристаллов, толщину и наличие градиента в пленке, возможность её трансформации в микросвитки.

В настоящем исследовании объектом изучения стала поверхность капли водного раствора соли металла. При взаимодействии с газообразным реагентом и кристаллизации на криволинейной границе раздела соприкасающихся фаз возникают уникальные условия, обусловленные тепловыми потоками, градиентами поверхностного натяжения и радиуса кривизны, которые будут оказывать значительное влияние на морфологию продуктов реакции. В докладе приводятся примеры образования упорядоченных фрактальных и дендритных структур, полученных при обработке капель водных растворов солей титана (III), марганца (II), железа (II), серебра (I) газообразными  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .

Представленные результаты имеют значение для получения новых данных о самоорганизации вещества на поверхности капли раствора под действием газообразного реагента и кристаллизации в условиях ограничений. Такие процессы происходят повсеместно, в живой и неживой природе, науке, технике и имеют особую важность в микрофлюидике, биохимическом или микроанализах, аддитивных технологиях и др.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-2900687, <https://rscf.ru/project/22-29-00687>).*

1. J. Li, F.L. Deepak. *Chem. Rev.*, 2022, **122** (23), 16911-16982.
2. L.B. Gulina, V.P. Tolstoy, A.A. Solovov, V.E. Gurenko, G. Huang, Y. Mei. *Prog. Nat. Sci.*, 2020, **30** (3), 279-288.

## СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛАВАЮЩЕГО СЛОЯ И ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

Никитин К.С.<sup>1</sup>, Мальцева О.В.<sup>1</sup>, Мамардашвили Н.Ж.<sup>1</sup>, Марченкова М.А.<sup>2</sup>, Усольцева Н.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

*nks@isc-ras.ru*

Порфирины как сенсоры могут быть использованы для обнаружения кислорода, углекислого газа, ферментов и других биологически активных веществ. Они также могут применяться для измерения pH и других параметров окружающей среды. Эти свойства порфиринов делают их потенциально полезными в медицине, экологии и других областях. Поэтому перед учеными встает задача создания новых функциональных наноматериалов на основе порфиринов.

Цель данной работы – изучить процесс формирования плавающего слоя 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина ( $\text{H}_2\text{TRP}$ ), а также стабильность пленок во времени, полученных методом Ленгмюра-Шеффера (ЛШ-пленка). С помощью программы 8.1 HyperChem для создания плавающего слоя и анализа его структуры были рассчитаны значения величин площадей проекций молекулы  $\text{H}_2\text{TRP}$  в ориентациях *face-on* ( $A_{\text{proj}(\text{face})}=1.36 \text{ нм}^2$ ) и *edge-on* ( $A_{\text{proj}(\text{edge})}=0.51 \text{ нм}^2$ ), а также площадей, приходящихся на одну молекулу в плотноупакованном плавающем слое ( $A_{\text{pack}(\text{face})}=1.96 \text{ нм}^2$  и  $A_{\text{pack}(\text{edge})}=0.70 \text{ нм}^2$ ). Плавающие слои  $\text{H}_2\text{TRP}$  формировали на установке “NT-MDT” (Зеленоград, Россия) из раствора в  $\text{CHCl}_3$  ( $C=1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ) при скорости сжатия  $v = 55 \text{ см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$  и исходной степени покрытия

поверхности ( $c_{face}$ ) 69%. При  $c_{face} = 100\%$  барьеры останавливали и осуществляли последовательный перенос плавающего слоя на подложку методом горизонтального лифта с различным числом переносов ( $n = 1-50$ ).

Анализ изотермы сжатия плавающего слоя  $H_2TRP$  показал, что площадь, приходящаяся на одну молекулу в конденсированном слое, составляет  $1.1 \text{ nm}^2$ . Сравнение данной величины с  $A_{pack(face)}$  и  $A_{pack(edge)}$  показывает, что молекулы порфирина располагаются под углом  $29^\circ$  к поверхности воды. Наличие и характер петли гистерезиса в цикле компрессии-декомпрессии указывает на сохранение сильных межмолекулярных взаимодействий между молекулами изучаемого соединения в плавающем слое и на его стабильность.

Электронный спектр поглощения (ЭСП) ЛШ-пленки по сравнению с раствором  $H_2TRP$  в хлороформе показал уширение и батохромный сдвиг основных полос поглощения, что указывает на содержание агрегатов J-типа в перенесенном тонкопленочном образце. Для подтверждения стабильности ЛШ-пленок  $H_2TRP$  были проанализированы ЭСП в динамике (в день эксперимента, через неделю и через две недели). Было установлено, что по истечении 7 дней полоса Core ЛШ-пленок  $H_2TRP$  уширяется. Через две недели со дня эксперимента все основные полосы поглощения существенно уширяются, сама пленка теряет прозрачность, что указывает на агрегацию молекул  $H_2TRP$ . Обсуждаются возможные причины нестабильности тонкопленочных материалов исследуемого порфирина.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ИХР РАН (№ 122040500043-7) и ИвГУ (№ FZZM-2023-0009) с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.*

## АГРЕГАЦИЯ Zn-2-АЗА-5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ-21-КАРБАПОРФИРИНА В РАСТВОРЕ И В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА

Никитин К.С.<sup>1</sup>, Мальцева О.В.<sup>1</sup>, Усольцева Н.В.<sup>2</sup>, Мамардашвили Н.Ж.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия  
nikitin\_kost@mail.ru

Актуальность работы обусловлена практической значимостью изучения процессов агрегации порфиринов в растворах и определения параметров агрегатов в тонких пленках.

Целью исследования было изучение процесса агрегации Zn-2-аза-5,10,15,20-тетрафенил-21-карбапорфирина ( $Zn[2-N,21-CN]TRP$ ) в растворе и в тонких пленках, полученных методом Ленгмюра-Шеффера (ЛШ-пленки). Тип агрегации в растворе ( $C=5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) и тонких пленках изучали методом электронной спектроскопии поглощения (ЭСП). ЛШ-пленки порфирина на стеклянных и кремниевых подложках формировали по методике, описанной в работе [1] из раствора в хлороформе ( $C=1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ). Морфология поверхности тонкопленочных материалов была проанализирована атомно-силовой микроскопией (АСМ).

Изучена кинетика процесса агрегации молекул порфирина в хлороформе, определена эффективная константа данного процесса, имеющая порядок  $10^{-3} \text{ c}^{-1}$ . Показано, что молекулы  $Zn[2-N,21-CN]TRP$  в хлороформе образуют агрегаты H-типа. Согласно [2]

дополнительным фактором процесс агрегации порфирина в растворе является окисление катиона металла макроцикла. В нашем случае таким фактором могла стать соляная кислота, которая обычно образуется со временем в растворителе. По данной причине перед получением ЛШ-пленок готовился свежий раствор  $Zn[2-N,21-CN]TPP$ .

Анализ данных ЛШ-пленок, полученных методом АСМ, показал присутствие 3D-структур, что свидетельствует о наличии агрегатов. По результатам сравнения электронных спектров поглощения пленок при различных числах переноса ( $n=1-30$ ) с раствором в хлороформе установлено, что исследованные ЛШ-пленки  $Zn[2-N,21-CN]TPP$  содержат агрегаты J-типа.

Таким образом показано, что агрегация молекул  $Zn[2-N,21-CN]TPP$  в растворе существенно отличается от процессов, протекающих при переходе плавающих слоев в конденсированную фазу, перенесенную на подложку. Полученные результаты по процессам агрегации  $Zn[2-N,21-CN]TPP$  в растворе и тонких пленках представляют интерес для исследователей, работающих в области создания тонкопленочных функциональных наноматериалов для оптоэлектроники и сенсорики.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ ИХР РАН (Тема гос. задания «Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения - взаимосвязь физико-химических и прикладных свойств», № 122040500043-7) и ИвГУ (№ FZZM-2023-0009) с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.*

1. K.S. Nikitin, Yu.V. Polenov, A.V. Kazak, E.V. Egorova, N.V. Usol'tseva. *Crystallography Reports*, 2020, **65**, 779-785.
2. R.F. Pasternack, C. Fleming, S. Herring, P. J. Collings, J. de Paula, G. De Castro, E. J. Gibbs. *Biophysical Journal*, 2000, **79**, 550-560.

## КОМПОЗИТЫ С АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕЙ И УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

Гальшев С.Н.

*ИФТТ им. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия*

*galyshew@ya.ru*

Композит с алюминиевой матрицей и углеродным волокном представляет интерес с точки зрения замены алюминиевых сплавов. Это особенно актуально для приложений, где, по какой-то причине, алюминиевые силовые узлы конструкций не могут быть заменены легким и прочным углепластиком. К таким приложениям относятся силовые узлы конструкции планера самолета и других летательных аппаратов. Наиболее распространенным методом получения композитов с углеродным волокном и алюминиевой матрицей является литье под давлением. Однако, по мнению автора настоящей работы, наиболее технологичным методом является протяжка нити углеродного волокна через алюминиевый расплав подвергнутый ультразвуковой обработке. Такая технологическая схема позволяет контролировать большее число параметров процесса, а такой важный параметр, как время контакта волокна с жидким алюминием, предложенный метод позволяет контролировать в более широком диапазоне, что оказывается критически важным с точки зрения механических свойств композита.

Барьерное покрытие углеродного волокна является одним из ключевых факторов, влияющих на прочность CF/Al-композита, поскольку позволяет ограничить химическое взаимодействие между волокном и матрицей. Так, например, в ряде работ для армирования алюминиевой матрицы используется волокно с CVD-покрытием из пиролитического углерода. Это позволяет достичь прочности при растяжении CF/Al-композита около 1400 МПа. Недостатками упомянутых покрытий является сложность и низкая технологичность CVD-процесса. В качестве более технологичной альтернативы может быть использован золь-гель метод, который практически не требует специализированного оборудования и специальных условий, однако регулирование толщины таких покрытий в рамках одного цикла до недавнего времени оставалось нерешенной задачей. Решение стало возможным благодаря использованию метода, сочетающего золь-гель процесс и электрохимическое осаждение. Упомянутый метод использован в настоящей работе. В докладе рассмотрено влияние некоторых технологических параметров на прочность CF/Al-проволоки при трехточечном изгибе.

*Работа выполнена в рамках проекта РНФ 22-79-10064.*

### **ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ПЛЕНОК ВЫСШЕГО СИЛИЦИДА МАРГАНЦА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Лукасов М.С.<sup>1</sup>, Камиллов Т.С.<sup>2</sup>, Бекпулатов И.Р.<sup>2</sup>, Игамов Б.Д.<sup>3</sup>, Ключковская В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан*

<sup>3</sup>*Научно-технический центр с конструкторским бюро и опытным производством АН РУз, Ташкент, Узбекистан*

Современная техника имеет тенденцию к миниатюризации, пленочные структуры расширяют область применения исследуемых материалов. Тонкие пленки силицидов металлов представляют интерес для оптоэлектроники, микро-, нано-, фотоэлектроники и других областей современной науки [1]. Одним из основных преимуществ силицидов переходных металлов, в особенности высшего силицида марганца (VSM), является сочетание высоких термоэлектрических свойств с экологической чистотой и невысокой стоимостью исходных компонентов.

Тонкие пленки получали методом магнетронного распыления на различные диэлектрические подложки. Мишени изготавливались из тонких пластин, вырезанных из монокристалла VSM, выращенного по методу Бриджмена, и пластин, на поверхность которых наносили покрытие из силицида марганца (состава  $Mn_4Si_7$ ). Исследовались морфология и структура осажденных пленок и измерялись их термоэлектрические свойства. Изучение структуры образцов проводилось комплексом методов, включающих электронную дифракцию на отражение, растровую и просвечивающую электронную микроскопию, и рентгеновскую энергодисперсионную спектроскопию.

Показано, что методом магнетронного распыления, можно получать аморфные и кристаллические пленки VSM. На подложке слюды формируется сплошная, пористая пленка силицида толщиной ~500 нм, размер пор составляет ~0,05 – 0,1 мкм, они обладают наибольшим коэффициентом преобразования, имеют высокую чувствительность и могут быть использованы в приемниках теплового излучения волн ИК диапазона.

Термоэлектрические параметры плёнок ВСМ превосходят в 1,5-2 раза соответствующие параметры массивного монокристалла ВСМ [2-4].

- [1] A.T. Burkov, Y. Vinzelberg, J. Scumann et al. *J. Appl. Phys*, 2001, **95**, 3229.  
 [2] Т.С. Камилов, В.В. Клечковская, А.С. Орехов и др. Сборник докладов межгосударственного семинара “Термоэлектрики и их применение”, 2013, с.380-385.  
 [3] Т.С. Камилов, В.В. Клечковская, Б.З. Шарипов, И.В. Эрнст, В.К. Зайцев. Электрические и фототермоэлектрические свойства гетерофазных структур на основе кремния и силицидов марганца. / Ташкент: “MERIYUS”, 2014, 180 с.  
 [4] A.S. Rysbaev, I.R. Bekpulatov, B.D. Igamov et al. *Eurasian journal of physics and functional materials*, 2019, **3**, 254-259.

### РОСТ, СТРУКТУРА, СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ НИТРАТА-ХЛОРИДА РУБИДИЯ-КОБАЛЬТА $Rb_3CoCl_4NO_3$

Гудыменко А.В., Коморников В.А., Тимаков И.С., Матвеева Д.С., Сорокина Н.И.  
 ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия  
[alex-gudym@bk.ru](mailto:alex-gudym@bk.ru)

Кристаллы переходных элементов являются перспективными зонными фильтрами для различных областей фотоники. При этом, неотъемлемым преимуществом кристаллов является высокая удельная концентрация оптически активных центров, что обуславливает высокую эффективность фильтрации. Для использования в гиперспектрометрии, в особенности в УФ-А ( $\lambda=300-400$  нм) диапазоне подходят кристаллы соединения кобальта, в которых кобальт окружён лигандами слабого поля с координационным числом (КЧ) равным четырём. Поэтому, объектами данного исследования стали различные сложные безводные хлориды кобальта.

В системе  $CsCl-CoCl_2-H_2O$  были впервые определены воспроизводимые условия кристаллизации фаз  $Cs_2CoCl_4$ ,  $Cs_3CoCl_5$  и  $CsCoCl_3 \cdot 2H_2O$ , а также их характер растворимости. Это позволило впервые получить кристаллы, пригодные для оценки их внешней огранки и спектральных характеристик.

Установлено, что вследствие слабой температурной зависимости растворимости хлорида цезия в водных растворах их получение из водных растворов возможно только в условиях выращивания при постоянной температуре.

Ещё одним соединением, потенциально пригодным для использования в качестве оптического фильтра в том же интервале длин волн является  $Rb_3CoCl_4NO_3$ . Для определения условия получения данного кристалла было изучено фазообразование в системе  $RbCl-CoCl_2-RbNO_3-H_2O$ . Удалось разграничить концентрационные условия воспроизводимого получения  $Rb_3CoCl_4NO_3$  и характер растворимости. Данные результаты позволили провести рост монокристалла методом снижения температуры.

Полученный кристалл позволил впервые описать равновесную огранку, уточнить структурные данные. Также впервые исследованы свойства структуры при фазовых переходах вплоть до  $352$  °С. Установлено, что с ростом температуры наблюдается рост объема элементарной ячейки, а часть атомов Rb стремится занять в структуре при повышении температуры частную позицию, что приводит к увеличению элементарной ячейки практически в два раза.

Методом ДСК/ТГ, с использованием монокристаллических образцов были исследованы термические свойства  $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$  вплоть до  $352^\circ\text{C}$ . При нагревании наблюдается два эндотермических тепловых эффекта с максимумами при температурах  $\sim 261^\circ\text{C}$  и  $\sim 322^\circ\text{C}$ .

Для всех кристаллов двойных хлоридов установлено сходство спектров пропускания в интервале  $\lambda=200\text{-}800$  нм, что свидетельствует об сходстве лигандного окружения во всех рассмотренных кристаллах. Данные кристаллы проявляют рабочую полосу пропускания в интервале  $\lambda=200\text{-}400$  нм и пригодны для использования в качестве оптических зонных фильтров.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. В работе использовано оборудование ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

## **ФОРМИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ОГРАНИЧЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МЕТОДАМИ «МЯГКОЙ ХИМИИ»**

Проскурина О.В.

*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
proskurinaov@mail.ru*

На примерах кристаллизации методами «мягкой химии» сложных оксидов и оксигидроксидов в системах  $M_2O_3\text{-}P_2O_5\text{-}Fe_2O_3\text{-}WO_3$  ( $M = \text{Bi}, \text{PЗЭ}$ ) рассматриваются общие закономерности самоорганизующихся пространственных ограничений, имеющих большое значение для разработки научных основ получения сложных оксидных (оксигидроксидных) фаз в виде нанокристаллов с контролируруемыми размерными параметрами.

Оксидные и оксигидроксидные нанокристаллические порошки получены в процессах «мягкой химии», в том числе, с использованием гидротермального и гидротермально-микроволнового методов синтеза, осаждения из растворов при комнатной температуре и путем осаждения гидроксидов из водных растворов с последующей их термообработкой. Для исследований применялись методы рентгеновской дифрактометрии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и другие методы.

В докладе рассмотрены различные типы самоорганизующихся ограничений [1]. Рассмотрено формирование пространственно-ограниченного объема в микрореакторах различной конструкции при образовании вихрей масштаба Колмогорова, способствующих ограничению массопереноса и роста частиц. Использование подобных самоорганизующихся ограничений, позволяющих кардинально повысить уровень смешения компонентов при образовании, например, гидроксидов висмута и железа, позволили после их термообработки получить однофазный нанокристаллический феррит висмута со средним размером кристаллитов около 12 нм и с минимальным размером кристаллов около 3-4 нм [2].

Предложен подход к созданию нанокристаллических оксидных фаз с определёнными размерами нанокристаллов при использовании методов «мягкой химии», базирующийся на формировании в процессе синтеза реакционной зоны с самоорганизующимися ограничениями роста наночастиц. Показано, что именно наличие таких ограничений может быть основным фактором, определяющим размеры синтезируемых нанокристаллов.

*Выражаю благодарность аспирантам и студентам, чьи исследования стали экспериментальной основой данного выступления. Автор выражает глубокую благодарность В.В. Гусарову за постоянное внимание к работе.*

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 21-13-00260).*

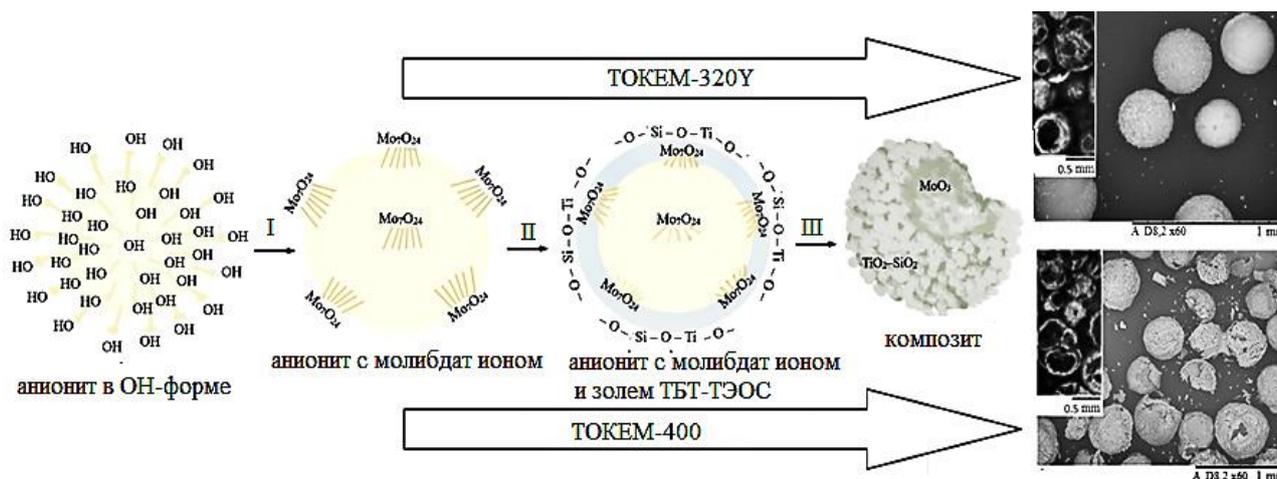
1. O.V. Almjasheva, V.I. Popkov, O.V. Proskurina, V.V. Gusarov. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.*, 2022, **13**, 165-181.
2. O.V. Proskurina, R.Sh. Abiev, V.N. Nevedomskiy. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.*, 2023, **14**, 120-126.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЫХ СФЕРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ**

Кузнецова С.А., Халипова О.С., Лисица К.В.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия  
onm@mail.tsu.ru*

Оксидные композиционные материалы с иерархической структурой интенсивно исследуются в рамках создания аддитивных технологий их получения. Это прежде всего связано с тем, что формирование многоуровневой организации позволяет не только получать материалы с развитой поверхностью, но и регулировать соотношение микро- и мезопор, что имеет огромное значение в катализе, медицине и др. Полая сферическая форма композита позволяет повысить площадь соприкосновения с реакционной смесью и тем самым увеличить скорость химических реакций, а также выход продукта. В настоящем исследовании на основе темплатного и золь-гель методов разработана технология получения полых сферических композитов  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  с иерархической структурой, которые проявляют каталитическую активность в реакциях сгорания углеводородов. В качестве темплатов применяли ионнообменные смолы с полиакрилатной (ТОКЕМ-400) и стиролдивенилбензолной (ТОКЕМ-320У) матрицами. Выбор смол основан на различных механизмах и температурных режимах их термической деструкции. Схема получения композитов представлена на рисунке:

Рисунок - Схема получения композитов  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 

Технология получения включает: I – выдерживание анионита в насыщенном растворе молибдата аммония; II – пропитка золев на основе тетрабутоксититна (ТБТ) и тетраэтоксисилана (ТЭОС); III – высушивание образцов при температуре 60 °С и поэтапный отжиг при 350 °С (6 часов) и 500 °С (5 часов). Плотные полые сферические композиты получены с ТОКЕМ-320У. Упрочнение полых сферических композитов, полученных с ТОКЕМ-400, возможно за счет формирования более толстого слоя  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  на поверхности  $\text{MoO}_3$ .

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант №. FSWM-2020-0037.

## МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ КАК НОСИТЕЛИ ИММУНОМОДУЛЯТОРА БАРИЦИТИНИБА

Гарибян А.А.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
gaa@isc-ras.ru*

Металл-органические каркасы (metal-organic frameworks, MOFs) – это кристаллические материалы, состоящие из органических лигандов, координированных ионами металлов. Отличительной особенностью MOFs является высокая удельная поверхность, способная к адсорбированию различных низкомолекулярных соединений. Благодаря данному свойству MOFs на основе биосовместимых лигандов и ионов металлов могут использоваться в качестве систем доставки лекарств.

В данной работе были рассмотрены MOFs на основе  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринов (рис. 1, а) и биологически значимых ионов металлов, которые могли бы использоваться как носители барицитиниба (BCN, рис. 1, б) – лекарственного соединения нового поколения, проявляющего противовоспалительный и противоопухолевый эффекты.

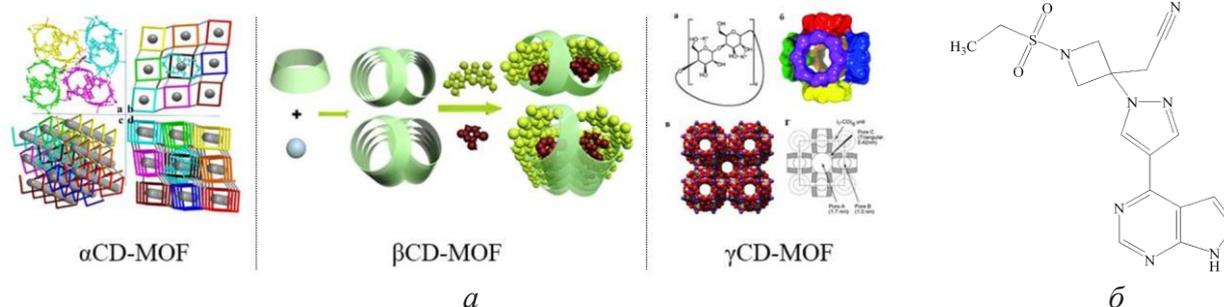


Рис. 1. Строение MOFs на основе  $\alpha$ - [1]  $\beta$ - [2] и  $\gamma$ -циклодекстринов [3] и ионов  $K^+$  (а) и структурная формула барицитиниба (б).

В данной работе были получены MOFs на основе разных циклодекстринов и проанализировано влияние строения органического лиганда и природы катиона на характеристики MOFs. Разработан модифицированный протокол синтеза, позволяющий получить MOFs с более развитой удельной поверхностью. BSN был инкапсулирован в MOFs методами пропитывания и соосаждения. Эффективность загрузки BSN в разные MOFs оценена с учетом их строения и объема пор. Изучен механизм адсорбции BSN на MOFs и взаимодействия лекарственного соединения с носителем. Выявлено влияние MOFs на растворимость, скорость высвобождения и мембранную проницаемость BSN. Для получения систем доставки с оптимальными свойствами было изучено влияние различных вспомогательных веществ на содержание BSN в композитах и их гидролитическую стабильность.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-73-00119.*

1. J.Q. Sha, X.H. Zhong, L.H. Wu, G.D. Liu, N. Sheng. *RSC Adv.*, 2016, **6**, 82977-82983.
2. J.Q. Sha, L.H. Wu, S.X. Li, X.N. Yang, Y. Zhang, Q.N. Zhang, P.P. Zhu. *J. Mol. Struct.*, 2015, **1101**, 14-20.
3. R.A. Smaldone, R.S. Forgan, H. Furukawa, J.J. Gassensmith, A.M. Slawin, O.M. Yaghi, J.F. Stoddart. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**, 8630-8634.

## ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД – ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД – ВОДА: НОВАЯ МЕТОДИКА ПОСТРОЕНИЯ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

Баско А.В., Лебедева Т.Н., Ильясова А.Н., Юров М.Ю., Почивалов К.В.  
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[avb@isc-ras.ru](mailto:avb@isc-ras.ru)

Для получения полимерных пористых материалов (мембран) широко используется метод, основанный на фазовом распаде гомогенных смесей частично кристаллических полимеров с растворителем, индуцированное добавление нерастворителя (метод осаждения путем погружения). Для разработки физико-химических основ этого метода используются диаграммы состояния трехкомпонентных систем частично кристаллический полимер – растворитель – нерастворитель (осадитель).

Как показал анализ литературы, опубликованные к настоящему времени диаграммы состояния таких систем либо являются неполными, либо имеют ошибочную топологию и поэтому не дают корректного описания фазового состояния трехкомпонентных схем, либо приведены в виде схем, которые не позволяют получать информацию относительно фазового поведения реальных систем. Указанные недостатки связаны с отсутствием экспериментальной методики построения квазиравновесных диаграмм состояния реальных трехкомпонентных систем. В данной работе нами был предложен новый способ построения диаграмм состояния таких трехкомпонентных систем. Он основан на построении диаграмм состояния псевдобинарных систем полимер – соразтворитель, состоящий из различных количеств растворителя и нерастворителя и последующем нахождении используемых для построения треугольных диаграмм координат точек пересечения интересующей изотермы с пограничными линиями на этих диаграммах состояния.

Предложенный метод был использован для построения диаграммы состояния одной из наиболее распространенных для получения ультрафильтрационных мембран смеси поливинилиденфторида с диметилацетамидом и водой. Топология полученной диаграммы состояния оказалась подобной топологии квазиравновесной диаграммы состояния псевдобинарной смеси. В докладе будет обсужден термодинамический смысл линий, образующих диаграмму состояния и состояния смесей в различных областях концентрационного поля.

С использованием полученной диаграммы и данных оптической микроскопии были предложены новые представления о механизме структурообразования при индуцированном погружении в осадитель фазовом распаде смеси полимера с растворителем и некоторые особенности структуры образующихся капиллярно-пористых тел (мембран).

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00220, <https://rscf.ru/project/23-29-00220/>*

### **ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МИКРОПРИМЕСЕЙ В СИНТЕТИЧЕСКОМ ПИРРОТИНЕ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ СТАНДАРТА В ЛА-ИСП-МС**

Климов А.О.<sup>1</sup>, Абрамова В.Д.<sup>2</sup>, Бахадур А.<sup>3</sup>, Кох К.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан  
[kokh@jgm.nsc.ru](mailto:kokh@jgm.nsc.ru)*

Метод лазерной абляции с последующей масс спектрометрией в индуктивно связанной плазме (ЛА-ИСП-МС) получил широкое распространение практически во всех передовых аналитических лабораториях. Локальность анализа вплоть до диаметра 5 мкм, а также предельно низкие пределы обнаружения до единиц ppb значительно обогатили аппарат фундаментальной и прикладной геологии, материаловедения, медицины и т.д.

При отработке метода на сульфидные фазы возникла проблема с матричным эффектом, преодолеть которую возможно только за счет использования стандарта на

основе той же или близкой по оптическим свойствам сульфидной матрицей. Текущее состояние со стандартами может быть проиллюстрировано веб-сайтом международной научной группы SLIM по методу LA-ICP-MS для анализа сульфидных фаз, объединяющей 45 аналитических лабораторий, занимающихся LA-ICP-MS анализом сульфидных фаз. На весну 2023 года группа предлагает к использованию только один стандарт UQAC-FeS-5 с значениями относительного стандартного отклонения (RSD) для лазера диаметром > 30 мкм, например, по Au – 20%, Pt – 40%, Os – 24%, Re – 19%.

В данной работе представлены первые результаты по получению стандарта на основе пирротина  $Fe_{1-x}S$  для использования в качестве стандарта для ЛА-ИСП-МС. Сначала была синтезирована матрица состава  $Fe_{0.92}S$  и далее, перемешивалась с элементами микропримесей и прессовалась для гомогенизирующего отжига при разных температурах и длительностях. На основе тестовых измерений образец пирротина с температурой отжига 800°C и длительностью 9 суток демонстрирует самые лучшие характеристики для измерений лазерным пучком диаметром 65 мкм. Разработанные методики подготовки и измельчения образцов обеспечили удовлетворительные параметры RSD <5% для: Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Te, Pt, Au, Pb, Bi (Рис.1).

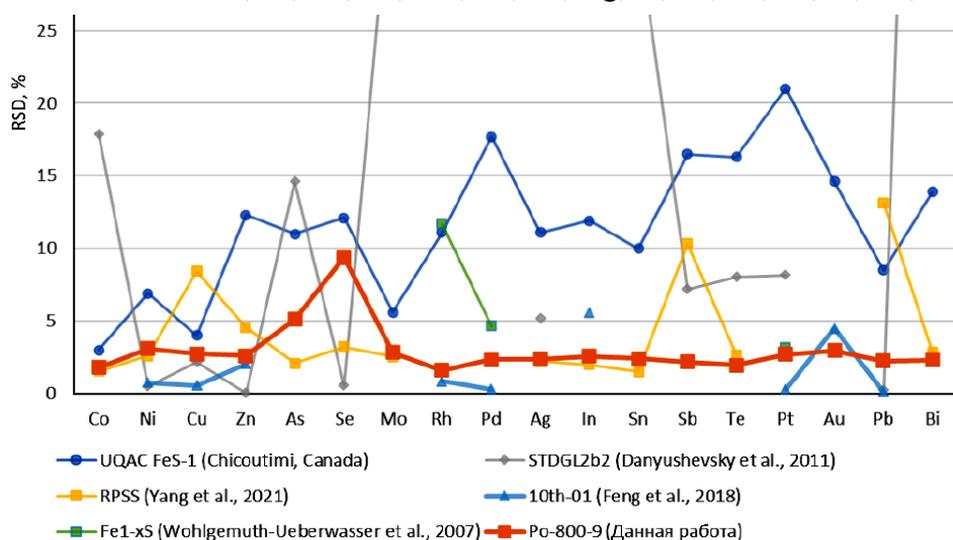


Рис. 1. Сравнение величин RSD для образца, полученного в данной работе (Po-800-9) и литературных данных по сульфидным стандартам.

### СТРУКТУРА ГЕЛЬ-ПЛЕНОК БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СИНТЕЗИРУЕМОЙ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ШТАММА *GLUCONACETOBACTER HANSENI* GH-1/2008 НА ПИТАТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ УГЛЕРОДА

Болгова А.Л.<sup>1</sup>, Громовых Т.И.<sup>1,2</sup>, Ключковская В.В.<sup>2</sup>, Каримов Д.Н.<sup>2</sup>, Архарова Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет», Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

ashi-chi@yandex.ru<sup>1</sup>, natalya.arkharova@yandex.ru<sup>2</sup>

Возможность создания конечных продуктов с определенными свойствами помощью биологических процессов для различных сфер человеческой деятельности [1]

основывается на использовании биологических систем (микроорганизмов, вирусов, культур клеток и тканей) [2]. Одним из таких продуктов является бактериальная целлюлоза (БЦ), нашедшая применение в различных областях медицины, техники, экологии и т.д.

БЦ имеет пористую 3D-структуру, состоящую из переплетающихся между собой фибрилл и является биополимером с уникальными свойствами: обладает высокой степенью чистоты, улучшенными механическими, влагоудерживающими свойствами, является биоразлагаемым, биосовместимым и неаллергенным полимером [3,4]. Биосинтез БЦ изучен достаточно хорошо, и на данный момент интерес направлен на изменение условий культивирования за счет варьирования источника углерода.

В данной работе проведен сравнительный анализ морфологии и микроструктуры синтезированных пленок бактериальной целлюлозы (БЦ), продуцируемых бактериями штамма *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008 при статическом культивировании на питательных средах с различными источниками углерода: глюкоза, сахароза, мальтоза, фруктоза, лактоза. Обнаружено, что источник углерода значительно влияет как на пористость материала, так и на диаметр фибрилл. Данные, полученные с помощью рентгенофазового анализа, показали, что кристаллическая структура гель-пленок БЦ не меняется в зависимости от используемого сахара в отличие от степени кристалличности.

В результате проведенных исследований установлена взаимосвязь между микроструктурой БЦ и источником углерода в питательной среде для культивирования отечественного штамма *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008, что позволит оптимизировать выход гель-пленок и подобрать матрицы бактериальной целлюлозы в качестве основы для создания различных гибридных материалов.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-29-00952 с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

1. F. Hong, K. Qiu. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 545-549. doi: 10.1016/j.carbpol.2007.09.015
2. A. Basu, S.V. Vadanam, S. Lim. *Sci Rep*, 2018, 447-467. doi: 10.1038/s41598-018-23701-y
3. P. Ross, R. Mayer, M. Benziman. *Microbiological reviews*, 1991, **55** (1), 35–58. doi: 10.1128/mr.55.1.35-58.1991
4. Y. Huang, C. Zhu, J. Yang et al. *Cellulose*, 2014, **21**, 1-30. doi:10.1007/s10570-013-0088-z

## **КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА УРАНИЛА С НЕКОТОРЫМИ АМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ: ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ**

Караваяев И.А.<sup>1</sup>, Полухин М.С.<sup>1</sup>, Савинкина Е.В.<sup>1</sup>, Бузанов Г.А.<sup>2</sup>, Григорьев М.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА–Российский технологический университет, Москва, Россия*

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

<sup>3</sup>*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

*mister.karavaev@inbox.ru*

Координационные соединения нитрата уранила с различными органическими лигандами, в том числе и с амидами представляют большой интерес для прикладной

химии и материаловедения, поскольку могут обладать высокими электрофизическими, каталитическими и люминесцентными свойствами.

Синтез координационных соединений нитрата уранила осуществлялся путем смешивания навесок дигидрата нитрата уранила с выбранными амидами: N,N-диметилацетамидом, ацетамидом, N-метилмочевинной, бензамидом, амидами валериановой и пропановой кислот в мольных соотношениях 1:2. Выбор мольных соотношений определяли на основании литературных данных [1]. Для гомогенизации полученных смесей к ним добавляли несколько миллилитров воды в случае N,N-диметилацетамида, ацетамида и амида пропановой кислоты и этанола для бензамида, N-метилмочевинной и амида валериановой кислоты. Кристаллизацию целевых соединений осуществляли при комнатной температуре 23–25°C и при охлаждении – 5°C.

Состав, индивидуальность, кристаллическое и молекулярное строение выделенных соединений определяли совокупностью методов анализа: элементный анализ, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ. На основании проведенных исследований было показано, что выделенные соединения отвечают следующему составу:  $[\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]$ , где L – амидные лиганды.

Методом рентгеноструктурного анализа, для  $[\text{UO}_2(\text{AA})_2(\text{NO}_3)_2]$ ,  $[\text{UO}_2(\text{MeUr})_2(\text{NO}_3)_2]$  было показано, что комплексы кристаллизуются в моноклинной ( $a = 7.7649(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.2125(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.6123(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 98.060(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 613.25(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ) и триклинной сингонии ( $a = 6.4585(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.3095(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.6202(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98.584(2)^\circ$ ,  $\beta = 94.363(3)^\circ$ ,  $\gamma = 112.190(2)^\circ$ ,  $V = 323.88(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ) соответственно. Координационное число в представленных комплексах равно 8, тип координационного полиэдра – гексагональная бипирамида. Была показана возможность использования полученных соединений в качестве компонентов тонкопленочных электретов.

1. Tomoya Suzuki, Koichiro Takao, Takeshi Kawasaki, Masayuki Harada, Masanobu Nogami, Yasuhisa Ikeda. Correlation between intermolecular hydrogen bonds and melting points of uranyl nitrate complexes with cyclic urea derivatives. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.04.034>.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА НИОБИИ

Чубиева Е.С., Яковлева Н.М., Степанова К.В.

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия  
 echubieva07@mail.ru

Анодированием Nb во фторсодержащих электролитах формируются как самоорганизованные нанопористые покрытия (как правило, аморфные), так и микроконусные покрытия, в состав которых входит микронаноструктурированный кристаллический слой  $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$  [1]. Предполагается, что зарождение микроконусов (МКК)  $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$  в процессе анодирования Nb обусловлено полевой кристаллизацией на границе металл/оксид, на ход которой может оказывать влияние присутствие кислорода в Nb. В связи с этим, актуально изучение формирования МКК при анодировании Nb с насыщенным кислородом поверхностным слоем. В докладе обсуждаются результаты

изучения особенности роста и структуры анодных оксидных пленок (АОП) на предварительно наклороженном Nb в водном электролите 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1% HF.

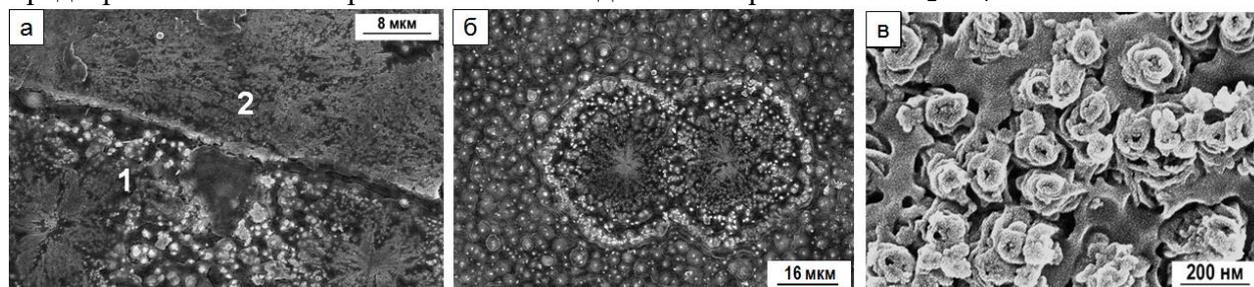


Рисунок 1 – СЭМ-изображения поверхности Nb образцов, участок после трехстадийной обработки (а), области соответствующие типа 1 (б) и типа 2 (в).

Для получения насыщенного кислородом слоя в Nb сначала формировалась плотная АОП, а затем вакуумным отжигом осуществлялось растворение кислорода пленки в подложке. Методом СЭМ было установлено, что в результате последующего анодирования в 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1% HF на разных зернах подложки образуются морфологически различные кристаллические структуры (области 1 и 2 на рис.1). В областях 1 (рис.1б) присутствуют наноструктурированные МКК различного размера. Морфология областей 2 (рис.1в) характеризуется наличием цветочноподобных образований диаметром ~150 нм (рис.1в). Различие морфологии АОП на разных зернах поликристаллических образцов, скорее всего, обусловлено тем, что при вакуумном отжиге растворение кислорода происходит с различной скоростью в зависимости от ориентировки [2]. Тогда, если на одних зернах при отжиге происходит практически полное растворение оксида, то на других растворение замедлено и в процессе вакуумного отжига может идти процесс кристаллизации оксидной пленки. Тогда при последующем анодировании в 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1% HF на наклороженных зернах активизируется процесс полевой кристаллизации, что приводит к образованию МКК слоя [1], а в области зерен с термическими кристаллитами растет пористая АОП, включающая кристаллиты Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

1. Н.М. Яковлева, А.М. Шульга, К.В. Степанова и др. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2020, **22**, 124-134.
2. Е.С. Чубиева, Н.М. Яковлева, К. В. Степанова, А. Н. Кокатев. *Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки, Вып. 6*, 2022, **13**, 271–277.

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНФОРМАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ЛИДОКАИНА В СКСО<sub>2</sub> С ПОМОЩЬЮ NOESY

Белов К.В., Ходов И.А., Дышин А.А., Крестьянинов М.А., Киселев М.Г.

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

Высокая растворимость лекарственных соединений в воде играет важную роль в определении их биодоступности. Однако лекарство также должно обладать определенной степенью гидрофобности, чтобы эффективно взаимодействовать с клеточной мембраной. Баланс между гидрофильностью и гидрофобностью активных фармацевтических

ингредиентов (АФИ) имеет важное значение при создании новых и модификации имеющихся лекарственных соединений. Методы микронизации, в том числе с использованием сверхкритических флюидных технологий (СКФ), являются надежным способом модификации АФИ для повышения их растворимости в воде за счет увеличения удельной площади поверхности микронизированных частиц. Методы СКФ позволяют получать частицы самых малых размеров по сравнению с другими распространенными методами, однако их реализация требует значительных технических и финансовых вложений. Так, в работе [1] представлены впечатляющие результаты по микронизации плохо растворимого в воде лидокаина с использованием метода быстрого расширения из сверхкритического флюида в водный раствор (RESAS). Авторами показана зависимость размера микронизируемых частиц в зависимости от параметров состояния (давления и температуры). Как отмечают авторы работы, явления нуклеации в процессах RESAS являются сложными и многофакторными. Поэтому они не дают разъяснения молекулярных механизмов наблюдаемых изменений.

В предстоящем докладе будут представлены результаты конформационного анализа, полученные при помощи спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера в среде сверхкритического диоксида углерода ( $\text{scCO}_2$ ) при параметрах состояния, моделирующих процесс RESAS. В рамках проведенных исследований были определены характеристики пространственной структуры молекул лидокаина и выявлены наиболее вероятные конформации при различных параметрах состояния. Обнаружено совпадение трендов поведения конформаций молекул в насыщенном растворе  $\text{scCO}_2$  и размером частиц, получаемых в процессе микронизации при схожих параметрах состояния. Полученные результаты могут стать надежной основой для оптимизации процессов микронизации лекарственных соединений с использованием СКФ технологий.

*ЯМР эксперименты проведены на уникальной научной установке (<http://www.ckr-rf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (ИХР РАН).*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257, 2022-2024).*

1. I.V. Kuznetsova, I.I. Gilmutdinov, I.M. Gilmutdinov, A.N. Sabirzyanov. *High Temp.*, 2019, **57**, 726–730.

## **РОСТ КРИСТАЛЛОВ ПЕНТАЦЕНА САНТИМЕТРОВОГО МАСШТАБА МЕТОДОМ ДВУЗОННОГО ПАРОВОГО ФИЗИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА И ПРИРОДА СОПУТСТВУЮЩИХ ИГОЛЬЧАТЫХ КРИСТАЛЛОВ ЗОЛОТИСТОГО ЦВЕТА**

Юрасик Г.А., Постников В.А., Кулишов А.А., Сорокин Т.А., Сорокина Н.И., Гребенев В.В.  
*ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия*

Пентацен (рис. 1А) является одним из наиболее известных органических полупроводниковых веществ, тем не менее, рост крупных монокристаллов данного соединения ещё сравнительно мало изучен [1,2]. В данной работе представлены результаты по выращиванию кристаллов пентацена сантиметрового размера методом парового физического транспорта (ПФТ) в горизонтальной печи с двумя температурными зонами. Установлено, что интенсивные процессы роста кристаллов происходят в

переходных областях с резким перепадом температуры, а в области со слабо изменяющейся температурой рост кристаллов практически не наблюдается. В процессе роста кристаллов были выделены со-осаждающиеся золотистые игольчатые кристаллы, достигающие в длину более 10 мм. Методом монокристалльной рентгеновской дифракции при 85 К и 293 К для пластинчатых темно-синих кристаллов пентацена уточнена кристаллическая структура в триклинной системе с пр.гр. Р-1. Установлено, что золотистые игольчатые кристаллы состоят из молекул производного пентацена – 5,14-диметилен-5,14-дигидропентацена (рис. 1Б), структура кристаллов которого решена впервые в ромбической системе с пр.гр. P212121. Получены и проанализированы спектры поглощения и люминесценции пентацена и диметиленового производного пентацена в растворах толуола. Методом полевого транзистора исследованы электрические свойства кристаллов пентацена на основе тонких поликристаллических слоев, термически осажденных в вакууме, и выращенных в условиях РVT монокристаллов. Показано, что наличие примесной подсистемы в исходном коммерческом материале пентацена оказывает значительное влияние на морфологическое качество тонких поликристаллических пленок, полученных с помощью вакуумного термического осаждения, и существенно снижают подвижность дырочного электрического транспорта.



Рис. 1. Структурные формулы: А) пентацена, Б) 5,14-диметилен-5,14-дигидропентацена.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEF162119X0035).*

1. X. Shen, Y. Wang, J. Li, Y. Chen, Z. Wang, W. Wang, L. Huang, L. Chi. *Front. Mater.*, **2020**, 7, 245.
2. J. Dong, P. Yu, S.A. Arabi, J. Wang, J. He, C. Jiang. *Nanotechnology*, **2016**, 27, 1–8.

## МЕХАНОАКУСТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛАТЕКСОВ

Лосев Н.В., Макарова И.М., Юсова А.А., Липатова И.М.  
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

В настоящее время проблема утилизации пластиковой упаковки и других одноразовых изделий остается очень актуальной. В связи с этим интерес к созданию конкурентоспособных материалов на основе биоразлагаемых природных полимеров неуклонно растет. Среди природных полимеров для этих целей наиболее широко используется крахмал, благодаря его легкой доступности, низкой стоимости и компостируемости. Однако использование крахмала для получения пленочных материалов

ограничено недостаточной прочностью, хрупкостью и слабой водостойкостью. В связи с этим все большее внимание уделяется созданию гибридных материалов на основе крахмала и синтетических полимеров. Одним из путей создания биоразлагаемых композитов является модификация природных полимеров синтетическими полимерными латексами. Проблема их ограниченной совместимости может быть успешно решена путем жидкофазной механоактивации смесей клейстеризованного крахмала с латексами в роторно-импульсных аппаратах. Основными факторами механической активации смесей в таких аппаратах являются высокие сдвиговые напряжения и гидродинамическая кавитация. В результате комбинированного действия этих факторов происходит полное разрушение набухших крахмальных гранул с уменьшением размера частиц коллоидной фракции в крахмальных гидрогелях на два порядка, а также существенно повышается совместимость компонентов в обрабатываемых крахмально-синтетических смесях.

Проведено исследование влияния состава и механоакустической компатибилизации на свойства биodeградируемых композитов на основе крахмала и синтетических латексов различной природы. В качестве основных критериев влияния выбраны полярность, гидрофильность и гибкость синтетических полимерных модификаторов. Установлена положительная корреляция между величиной предельных разрывных нагрузок крахмально-синтетических пленок и значениями действительной части модуля упругости синтетических модификаторов. Установлено, что механоактивация в роторно-импульсном аппарате обеспечивает повышение структурной гомогенности, кристалличности и прочности на разрыв гибридных пленок.

### **ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНТИМИКРОБНОГО ДЕЙСТВИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ, ВНЕДРЕННЫХ ВО ВНУТРЕННИЕ ОБЛАСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ НИТИ И В СТРУКТУРУ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ**

Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю.

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

В настоящее время в медицинской практике широко используются одноразовые материалы, изготовленные, в основном, из полипропилена (ПП) (медицинская одежда, маски, салфетки, простыни и т.п.). Очень важным является наличие у таких изделий барьерных биоцидных свойств, т.е. способности подавлять развитие патогенных микроорганизмов при контакте с ними, обеспечивая тем самым защиту и больного, и врача. Одним из широко применяемых путей придания волокнистым материалам антимикробных свойств является использование в качестве биоактивных препаратов наночастиц металлов и их оксидов.

В настоящей работе проведено сопоставление антимикробной активности стабилизированных различными способами биологически активных металлсодержащих наночастиц, внедренных во внутренние области ПП материала и в структуру сформированного на его поверхности наноразмерного покрытия на основе политетрафторэтилена при условии отсутствия потерь прочности модифицированной ПП нити.

Установлено, что введение в объем нити небольшого количества марганецсодержащих наночастиц, стабилизированных полиэтиленом низкой плотности («жесткая» стабилизация) приводит к повышению прочности нити и приданию ей ярко выраженных барьерных антимикробных свойств.

Модифицирование ПП нити посредством формирования на ее поверхности покрытия на основе политетрафторэтилена, содержащего 0,1 – 0,5 % стабилизированных ультрадисперсным политетрафторэтиленом цинксодержащих наночастиц («очень жесткая» стабилизация) не вызывает изменения физико-механических свойств нити. Введение в структуру покрытия «очень жестко» стабилизированных наночастиц цинка не сказывается на прочности адгезионного взаимодействия покрытия с ПП подложкой. Такие нити недостаточно активно подавляют жизнедеятельность патогенных микроорганизмов, что может быть обусловлено слишком жесткой фиксацией наночастиц цинка в композитном модификаторе и недостаточной дисперсностью модификатора.

Введение в структуру формируемого на ПП нити покрытия на основе политетрафторэтилена «мягко» стабилизированных стеаратом натрия 0,1 % наночастиц оксида железа, серебра и меди приводит к повышению адгезионной прочности контакта покрытия с ПП подложкой. Прочность на разрыв нити с покрытием не изменяется. На примере *E. coli* и *S. aureus* показано, что такие нити не оказывают влияния на жизнедеятельность грамотрицательных бактерий, но замедляют развитие грамположительных микробов - золотистого стафилококка.

Таким образом, максимальная антимикробная активность наблюдается при введении в объем ПП нити «жестко» стабилизированных наночастиц марганца. Однако, с учетом сложности синтеза полимерного композита, представляющего собой наноразмерные металлсодержащие частицы, иммобилизованные в матрице из полиэтилена низкой плотности, следует обратить внимание на использование в качестве антимикробных агентов «мягко» стабилизированных наночастиц металла. Можно считать перспективными исследования, направленные на увеличение концентрации таких наночастиц в покрытии на основе политетрафторэтилена, формируемом на поверхности ПП нити.

## **ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ ГОМОЛЕПТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ МАШИННОГО АНАЛИЗА КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ**

Шевченко А.П., Плотник У.С.

*Международный научно-исследовательский центр по теоретическому  
материаловедению, Самара, Россия  
allex.shevchenko@gmail.com*

Целью проекта является разработка универсальной схемы прогнозирования степеней окисления атомов металлов в ионных и координационных соединениях с небольшим набором структурных дескрипторов, которые включают параметры полиэдров Вороного. Задача определения степени окисления не утратила своей актуальности в настоящее время. [1]

В качестве материалов для обучающей и тестовой выборки были рассмотрены характеристики атомов металлов в кристаллических структурах гомолептических

координационных соединений (ГКС), то есть содержащими только лиганды одного химического сорта. Из базы данных CSD (Cambridge Structural Database) были отобраны качественно определенные структуры ГКС, для которых выполняется баланс зарядов атомов металлов-комплексообразователей, лигандов и внешнесферных противоионов, то есть строительных блоков кристалла. Степени окисления атомов металла и заряды молекулярных фрагментов были определены исходя из литературных данных и информации, хранящейся в CSD. Чтобы получить репрезентативные выборки для различного сочетания «степень окисление - координационное окружение», мы рассмотрели атомы металлов, координирующие только атомы неметаллов первого и второго периодов Периодической системы. В результате были подготовлены обучающая выборка (Training Sample) из 24200 структур ГКС, а также тестовая выборка (Testing Sample) с отличным набором из 2451 структуры. Для каждой выборки был проведен кристаллохимический анализ, по результатам которого подготовлен дашборд в программной среде Excel. Данные из статьи [2] по атомам металлов в чисто кислородном окружении учтены при обучении модели для прогнозирования степени окисления, поэтому итоговые наборы для обучения и тестирования содержали информацию о 111638 и 3921 атомах-комплексообразователях, соответственно.

Расчет геометрико-топологических характеристик был выполнен с помощью программного комплекса ToposPro. Топологические базы знаний (TTD, ТТО, ТТА, TTL, ТТМ) и веб-сервис TopCryst были использованы для сбора информации и анализа данных о ГКС и поиска закономерностей в их строении. Машинное обучение и тестирование модели осуществлялось в программной среде Python.

В результате исследования, точность прогнозирования степени окисления атомов комплексообразователей составила 97.6(1)% при кросс-проверке тренировочной выборки и 87.8% для независимой тестовой выборки. Описанная прогностическая модель реализована нами в виде бесплатного веб-сервиса <https://crystalpredictor.com>. Подготовленные выборки дескрипторов кристаллических структур ГКС и их строительных блоков предполагается использовать при изучении механизмов сборки ГКС и прогнозировании состава, строения и свойств новых комплексов.

1. Nicholas C. Norman, Paul G. Pringle. *Dalton Trans*, 2022, **51**, 400-410.
2. A.P. Shevchenko, M.I. Smolkov, Junjie Wang, V.A. Blatov. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2022, **62** (10), 2332-2340.

## НАСЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАТИНА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА ТИТАНА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКОН ШЕРСТИ В КАЧЕСТВЕ БИОТЕМПЛАТА

Бутман М.Ф.<sup>1</sup>, Овчинников Н.Л.<sup>1</sup>, Виноградов Н.М.<sup>1</sup>, Гордина Н.Е.<sup>1</sup>, Иванов В.К.<sup>2</sup>

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

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

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

Одно из перспективных направлений темплатного синтеза TiO<sub>2</sub> связано с использованием биомиметических принципов, когда ставится задача получения целевого материала со сложной иерархической структурой, свойственной темплатам

биологического происхождения. Цели настоящей работы: 1) получение биоморфных волокон диоксида титана гидротермальным насыщением волокон овечьей шерсти раствором, содержащим гидроксокомплексы титана; 2) изучение их фазового состава, текстуры и морфологии; 3) испытание фотокаталитических свойств волокон на примере разложения красителя Родамин Б при воздействии электромагнитного излучения УФ- и видимого диапазона. Образцы нативной шерсти, гибридного материала шерсть-TiO<sub>2</sub> и кристаллических порошков TiO<sub>2</sub> охарактеризованы методами дифракции рентгеновского излучения, ИК-спектроскопии, термического анализа (ДСК и ТГ) с масс-спектральным анализом газовой выделенной, сканирующей электронной микроскопии, адсорбции-десорбции азота, спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой областях, РФЭС.

В докладе обсуждается экспериментальный результат, связанный с вероятным наследованием вторичной структуры полипептидной цепи кератина шерсти диоксидом титана как результат топомимической реакции и зародышеобразования в процессе кристаллизации в гидротермальных условиях. В рентгеновских исследованиях обнаружено, что характерные для вторичной структуры шерсти (содержащей  $\alpha$ -спиральные и  $\beta$ -складчатые конфигурации кератина) диффузные гало при  $2\theta = 8.7^\circ$  и  $19.6^\circ$  сохраняются как для гидротермально пропитанной шерсти, так и после ее отжига при  $600^\circ\text{C}$  и  $800^\circ\text{C}$ , но со смещением в сторону меньших углов  $2\theta = 6.3^\circ$  и  $13.2^\circ$ . Это указывает на растяжение кератиновых волокон в процессе гидротермальной обработки, с одной стороны, и свидетельствует о том, что домены вторичной структуры биотемплата сохраняются и в отожженных образцах, представляющих смесь хорошо закристаллизованных фаз анатаза и рутила, с другой стороны. Интерпретация данного эффекта основана на предположении о том, что центры кристаллизации TiO<sub>2</sub> располагаются по ходу витков  $\alpha$ -спирали или складок  $\beta$ -структуры и их пространственное расположение является в определенном смысле репликой данных структур, а зародышеобразование обусловлено взаимодействием мономерных форм гидроксокомплексов титана с карбонильными и карбоксильными группами полипептидной цепи с дальнейшим ростом кристаллитов анатаза и рутила по реакциям оляции/оксоляции в гидротермальных условиях. Фотокаталитическую активность полученных образцов TiO<sub>2</sub> оценивали путем измерения скорости деколоризации красителя - Родамина-Б в УФ и видимом диапазоне (LED). Наибольшую фотоактивность продемонстрировал образец с фазовым составом анатаз (60%) + рутил (40%); время пропитки в автоклаве 0.5 часа при  $115^\circ\text{C}$  и отжиг 1.5 часа при  $600^\circ\text{C}$ .

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).*

## ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТГС УСКОРЕННЫМ МЕТОДОМ

Анисимов С.С., Гребенев В.В., Руднева Е.Б., Волошин А.Э.  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия  
*anisimov.s@crys.ras.ru*

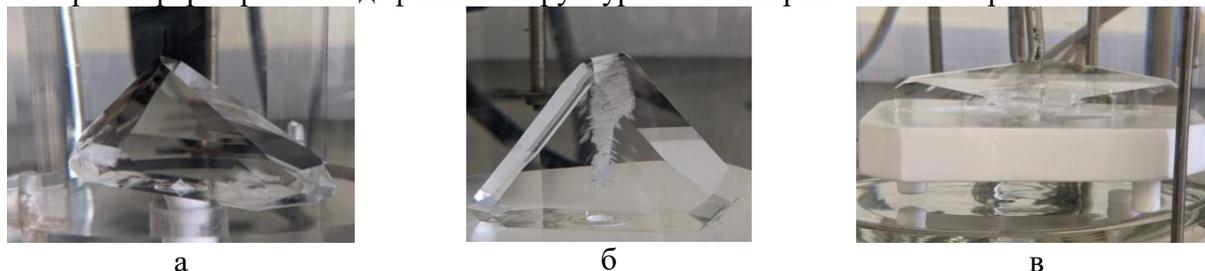
Сегнетоэлектрические материалы находят широкое применение в радиотехнике, электроакустике, квантовой электронике и измерительной технике. Кристалл триглицинсульфата (ТГС) не только используется в качестве рабочих элементов приборов,

но и является модельным кристаллом для изучения влияния различных параметров на свойства.

Кристалл триглицинсульфата  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  относится к моноклинной сингонии. Точка Кюри  $T_c=47^\circ\text{C}$ . Ниже ее кристалл ТГС является сегнетоэлектриком с пр.гр.  $P2_1$ , а выше переходит в centrosymmetric пр.гр.  $P2_1/m$ . Параметры решетки:  $a=9,41 \text{ \AA}$ ,  $b=12,64 \text{ \AA}$ ,  $c=5,73 \text{ \AA}$ ,  $\beta=110^\circ 23'$  [1].

Изменение условий выращивания кристаллов и их легирование добавками органического и неорганического состава приводит к изменению сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристалла, что может значительно повысить их практическую ценность. Как было показано ранее, на способность кристалла захватывать примеси существенное влияние оказывает пересыщение раствора [2]. Выращивание кристаллов при больших значениях пересыщения позволит получать высоколегированные кристаллы и влиять на их физические свойства. В большинстве работ, описанных в литературе, изучались кристаллы, выращенные традиционными методами медленного роста при малых пересыщениях, такие как метод медленного испарения при постоянной температуре и метод медленного понижения температуры.

Нами были выращены кристаллы ТГС ускоренным методом. Изучено влияние некоторых условий роста, таких как ориентация затравочного кристалла и пересыщение раствора на формирование дефектной структуры и некоторые свойства кристалла ТГС.



Кристаллы ТГС, выращенные на затравках разной ориентации: а – (100), б – (010), в – (001)

1. S. Hoshino, Y. Okaya, R. Pepinsky. *Phys. Rev*, 1959, **115**, 323 – 330.
2. V. Manomenova, E. Rudneva, S. Baskakova, A. Voloshin. *Crystals*, 2019, **9**, 646.

### ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА АЛИФАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ТРИСТРИАЗОЛОТРИАЗИНА НА ИХ ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Усольцев С.Д.<sup>1,2</sup>, Акопова О.Б.<sup>1</sup>, Жарникова Н.В.<sup>1</sup>, Пиголкина Н.А.<sup>1,2</sup>, Смирнова А.И.<sup>1</sup>,  
Марфин Ю.С.<sup>2,3</sup>, Усольцева Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

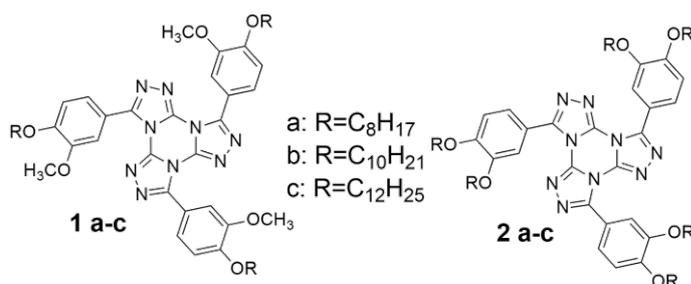
<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>3</sup>Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия

*sergeyusoltsev@isuct.ru*

Тристриазолотриазины (ТТТ) — дискотические звездообразные мезогены, обладающие ярко выраженными флуоресцентными свойствами. Ближний порядок в

материалах на основе ТТТ в значительной степени влияет на их спектральные характеристики. Это открывает значительные возможности как для получения материалов с заданными свойствами, так и для экспресс-контроля структурных характеристик новых материалов. В частности, алкоксильные производные тристриазолотриазинов при получении материалов методом спин-котинга и Ленгмюра-Шеффера, демонстрируют значительные изменения положений и вида максимумов спектров поглощения и флуоресценции за счет протекания процессов агрегации [1].



В работе исследовано влияние протяженности алкоксильных заместителей в двух группах соединений (рисунок, немезогенные 1a, 1b, 1c и мезогенные 2a, 2b, 2c) на их спектральные свойства в растворах при агрегации и при изменении природы растворителя. Фотофизические характеристики проанализированы при изменении природы индивидуальных органических растворителей, выявлены закономерности и аномалии в их сольватохромном отклике. Для растворителей, провоцирующих аномальный спектральный отклик, связанный с агрегацией, рассмотрено влияние протяженности алифатического фрагмента на агрегационное поведение в бинарных растворах с хорошо сольватирующим растворителем (диметилсульфоксид – дихлорметан и гексан – дихлорметан).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрауки РФ (проект № FZZM-2023-0009 для Ивановского государственного университета).*

1. N.V. Zharnikova, O.B. Akopova, A.V. Kazak, K.S. Nikitin, S.D. Usoltsev, N.A. Pigolkina, N.I. Giricheva, A.I. Smirnova, V.A. Kulev, I.V. Kholodkov, Yu.S. Marfin, N.V. Usol'tseva. *Liquid Crystals*, 2023, С. 1-14.

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИМЕРНЫХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ С ПЕРОКСИДОМ: ОБРАЗОВАНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВЫСОКООКИСЛЕННЫХ ФОРМ

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

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,  
Москва, Россия  
svz@isc-ras.ru

Природа использует гемподобные ферменты, такие как каталаза, пероксидаза и ферменты цитохрома P450, для активации различных окислительно-восстановительных процессов с чрезвычайно высокой эффективностью и селективностью в мягких условиях.

Окислительные свойства цитохрома P450 определяются его активным центром, содержащим порфирилат железа, который под действием окислителей может генерировать интермедиаты, способные быстро отдавать или присоединять электрон. Поскольку эти промежуточные соединения обладают выдающейся реакционной способностью, проявляемой в мягких условиях, они являются многообещающими инструментами для решения важных задач органического синтеза, окислительного катализа различного рода загрязнителей и токсинов, а также создания инновационных технологий в области фармакологии, онкологии и токсикологии.

Синтетические соединения порфиринового ряда являются эффективными моделями, позволяющими изучать образование и свойства интермедиатов в хорошо контролируемых условиях, определять факторы, которые регулируют реакционную способность активного центра природных ферментов.

Моделирование активных сайтов окислительных ферментов начинается с изучения координационных, окислительно-восстановительных и каталитических свойств потенциальных миметиков и поиска способов модулирования реакционной способности искусственного редокс-центра. В настоящей работе представлены результаты исследования окислительно-восстановительных свойств димерных тетрапиррольных макроциклических комплексов переходных металлов, характеризующиеся мультицентровой редокс-активностью, в реакции с пероксидами. Показаны основные химические принципы процесса активации пероксида, в том числе разрыва связи O-O в алкилгидропероксо комплексе. Установлены факторы, влияющие на тип и активность интермедиатов, которые образуются в реакциях, моделирующих “пероксошунтирующий” путь. Дан анализ кинетических параметров редокс-процессов с участием димерных комплексов переходных металлов. Выявлена зависимость окислительно-восстановительных свойств от электронной и конформационной структуры целевых соединений. Предложены способы настройки реакционной способности димерных биметаллических комплексов в модельном редокс процессе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-23-00421).*

## **КРИСТАЛЛЫ ТЕТРАЦЕНА: РОСТ ИЗ РАСТВОРОВ, СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Постников В.А., Кулишов А.А., Юрасик Г.А., Сорокина Н.И., Сорокин Т.А.,  
Гребенев В.В.

<sup>1</sup>*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия  
postva@yandex.ru*

Кристаллы тетрацена известны как эффективные органические полупроводники дырочного типа, изучение электрических свойств которых ведётся до настоящего времени на протяжении вот уже более 50 лет. Из-за низкой растворимости на сегодня основным способом получения монокристаллов тетрацена сантиметрового масштаба (0.2–2 см) является метод парового физического транспорта (ПФТ), а рост из растворов практически не изучен. В докладе представлены результаты исследования роста из растворов, структуры и термодинамических свойств кристаллов тетрацена [1].

Растворимость кристаллов тетрацена в бензоле и толуоле исследована экспериментально и теоретически в приближении модели регулярных растворов. Выращенные из раствора кристаллы имеют форму тонких удлиненных пластинок. Наиболее крупный кристалл тетрацена (8 мм × 50 мкм) выращен из раствора бензола методом диффузии паров осадителя в раствор. Также для сравнения был привлечен метод ПФТ [2], с помощью которого были получены плоские кристаллы длиной до 4.5 мм и толщиной до 70 мкм. Структура кристаллов тетрацена уточнена методом монокристаллической рентгеновской дифракции при 85 и 295 К в пр.гр. Р-1. Анализ поверхностной морфологии грани (001) выращенного из раствора кристалла тетрацена методом атомно-силовой микроскопии выявил наличие элементарных ступеней роста, высота которых в пределах погрешности совпадает с толщиной монослоев в данной ориентации ( $d_{001}=1.21$  нм). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии уточнены параметры плавления ( $T_m = 343.0$  °С,  $\Delta H_m = 35.6$  кДж/моль) и полиморфного перехода ( $T_{tr} = 310.0$  °С,  $\Delta H_{tr} = 0.9$  кДж/моль) тетрацена. Сравнение спектров оптического поглощения и люминесценции растворов в толуоле образцов чистого тетрацена и предварительно подвергнутого расплавлению в герметичном тигле в инертной атмосфере подтверждает деградацию вещества при его перегреве выше температуры плавления. Изотермическим термогравиметрическим методом в условиях ПФТ уточнено значение энтальпии сублимации тетрацена -  $\Delta H_S = 124 \pm 11$  кДж/моль (513÷573 К) [2].

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН с использованием научного оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

1. А.А. Kulishov et al. *Crystallogr. Reports*, 2022, **67**, 1001–1012.
2. В.А. Постников и др. *Кристаллография*, 2022, **67**, 652–659.

## **ИЗМЕНЕНИЕ pH ВОДНОГО РАСТВОРА КДР ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ, ДИКАЛИЙФОСФАТА И ГИДРОКСИДА КАЛИЯ**

Севрюкова А.Н.<sup>1</sup>, Наумов А.А.<sup>1</sup>, Прохоров А.П.<sup>1</sup>, Ким Е.Л.<sup>2</sup>, Голодухин Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук (ИПФ РАН)», Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ)», Нижний Новгород, Россия  
sevriukova@ipfran.ru

Кристалл дигидрофосфата калия ( $KH_2PO_4$  – КДР) на протяжении многих лет является безальтернативным исходным материалом, из которого изготавливают нелинейно-оптические материалы для мощных лазерных систем. Высокие требования к оптической однородности элементов требуют постоянной работы над поиском эффективных способов воздействия на кинетику и морфологию роста, а, соответственно, и

на качество получаемых кристаллов дигидрофосфата калия. Согласно опыту проведенных нами работ, а также литературным источникам [1], оптическое качество кристаллов KDP существенно зависит от состава раствора. Сдвиг водородного показателя от стехиометрического значения ( $\text{pH} = 4.0 \pm 0.2$ ) в обе стороны влияет на изменение растворимости соли в воде, кинетику роста граней призмы и пирамиды, габитус, реальную структуру и, как следствие, на оптические свойства выращенных кристаллов KDP. Однако, зачастую, литературных сведений для выбора оптимальных параметров роста недостаточно, либо их трактовка противоречива, что может быть связано с различием экспериментальных условий, в том числе при использовании разных методов роста кристаллов KDP. Целью нашего исследования является оценка степени влияния величины рН на кинетику роста граней кристаллов KDP с дальнейшей возможностью определения оптимальной величины рН для роста кристаллов KDP методом скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов высокого оптического качества.

Для изменения водородного показателя в раствор KDP добавлялась ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{pH} < 4$ ) и дикалий фосфат  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ( $\text{pH} > 4$ ). Растворы готовились из соли дигидрофосфата калия, ортофосфорной кислоты и дикалий фосфата класса ОСЧ производства фирмы ООО ПО "Рассвет". Построен график зависимости рН от процентного содержания  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  в растворе. Аналогичная зависимость получена при добавлении КОН в раствор KDP. Получены кинетические кривые  $R(\sigma)$  растворов дигидрофосфата калия для значения величины рН в диапазоне от 2,8-5,5. Кинетические кривые исследовались на предмет изменения величины «мертвой зоны» грани (100) с течением времени. Для обеспечения моносекториального роста кристалла необходимо, чтобы сектор роста основной грани (бипирамида) занимал почти весь объем кристаллизационной формы. Для осуществления этого условия требуется, чтобы отношения между основными (бипирамида) и смежными (призма) с ней гранями по мере роста кристалла перемещались в сторону смежных граней. Характерной чертой зависимости скорости роста грани призмы от пересыщения является наличие «мертвой зоны», где скорость роста практически равна нулю.

1. M. Vadrouj, R. Malekfar. *J. Raman Spectrosc.*, 2007, **38**, 1089-1096.

### **ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ПОРОШКАХ НА ОСНОВЕ $10\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $90\text{CeO}_2$ (мол.%), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО СООСАЖДЕНИЯ**

Ломакина Т.Е.<sup>1</sup>, Ищук Д.Л.<sup>1</sup>, Толочко О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия  
*tatianalomakina@inbox.ru*

Керамика на основе кубической модификации  $\text{CeO}_2$  широко используется в промышленности в качестве твердых электролитов в различных электрохимических устройствах, в том числе – в газовых сенсорах. Появление жидкофазных методов синтеза привело к существенному понижению температуры спекания керамики. В частности, это привело к появлению и стабилизации кубического оксида церия в высшей степени окисления  $\text{CeO}_2$  при более низких температурах прокаливания по сравнению с твердофазным синтезом [1]. Тем не менее, до сих пор существует проблема получения

керамики из коммерческих порошков  $\text{CeO}_2$ , что объясняется низкой реакционной способностью частиц в отношении процесса спекания. Таким образом целью данной работы стало исследование последовательности фазовых равновесий в диоксиде церия в интервале 120-800 °С.

Для данной работы был выбран золь-гель синтез в варианте обратного соосаждения из 0.1 М изопропилового раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с последующей высокотемпературной сушкой под избыточным давлением. В качестве осадителя использовали 1 М водный раствор диэтиламина, раствор солей добавляли со скоростью 1-2 мл/мин при перемешивании, рН=9-10 ед.,  $T=1-2^\circ\text{C}$ . Свежеприготовленный осадок гидроксидов небольшими порциями растирали между двумя чашками Петри, после чего сушили при 120 °С. Полученные аморфные порошки подвергли температурной обработке в течении двух часов при  $T=300, 400, 500, 600$  и 800 °С. Образцы после синтеза и прокаливания исследовали методами дифференциального термического анализа (ДТА, THERMOSCAN-2), рентгенофазового анализа (РФА, Bruker «D8-Advance», Cu-K $\alpha$  излучение,  $\lambda=1,541 \text{ \AA}$ ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Zeiss «Supra55VP-3259»). Было установлено, что в случае состава 10Gd $_2$ O $_3$ -90CeO $_2$  (мол.%, 10GDC) происходил рост доли кубического твердого раствора по сравнению с аморфной фазой с ростом температуры прокаливания, что согласуется с данными диаграммы состояния системы Gd $_2$ O $_3$ -CeO $_2$  [2]. Средний диаметр частиц уменьшался с ростом температуры вплоть до 600 °С что, по всей видимости, связано как с потерей массы в ходе дегидратации, так и с природой фазового перехода «аморфная → кристаллическая фаза». Также была проведена оптимизация метода золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения, позволяющая повысить дисперсность образцов и, возможно, решить обозначенную проблему спекаемости CeO $_2$ .

1. J.G. Li et al. Characterization and sintering of nanocrystalline CeO $_2$  powders synthesized by a mimic alkoxide method // *Acta materialia*, 2001, **49**, 419-426.
2. T. Ye et al. Experimental study of the phase relationships in the CeO $_2$ -Gd $_2$ O $_3$  system at 1200° C to 1600° C in air // *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 127126.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ KDP

Севрюкова А.Н., Наумов А.А., Прохоров А.П.

*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук (ИПФ РАН)», Нижний Новгород, Россия*  
*sevriukova@ipfran.ru*

Потребность в крупногабаритных монокристаллических оптических элементах, используемых в качестве преобразователей лазерного излучения и электрооптических переключателей, стимулировала развитие техники для скоростного роста кристаллов KDP/DKDP. В свою очередь, разнообразие конструкционных материалов, входящих в состав кристаллизатора, может служить еще одной причиной появления оптических неоднородностей в растущем кристалле. Помимо таких факторов как, например, дефекты

типа включений маточного раствора и макрочастиц, которые влияют на качество кристаллов, особое внимание уделяется примесному составу растворов. Чистота сырья - одно из основных условий получения кристаллов высокой оптической однородности. Однако кроме сырьевой базы, примеси могут поступать в раствор из разных составных частей кристаллизатора, контактирующих с ростовым раствором. Влиянию примесей на рост кристаллов KDP/DKDP посвящено большое количество работ [1-2]. Особое внимание занимают примеси 3-х и 4-х валентных металлов, которые замедляют рост граней {100} кристаллов типа KDP/DKDP, тогда как скорость граней {101} заметно не меняется. Процесс роста крупногабаритных кристаллов дигидрофосфата калия занимает достаточно большой промежуток времени – от полугода до года, и тем самым, конструкция кристаллизатора должна быть устойчива ко многим физико-химическим процессам, протекающими внутри этой системы, в том числе коррозии, деформации, появлению трещин, сколов и тп. Известно, что оргстекло (полиметилметакрилат - полимер метилметакрилата) выдерживает температуры до 100С, но с течением времени, учитывая особенности ростового раствора, оно подвержено растрескиванию. Таким образом, помимо такого фактора воздействия на конструкционные материалы как время, большое влияние оказывают такие факторы как температура и рН раствора.

Таким образом, цель данного исследования - определение пригодности различных конструкционных материалов для скоростного роста крупногабаритных моносекториальных профилированных кристаллов дигидрофосфата калия. Альтернативными современными конструкционными материалами в данном исследовании являются ABS пластик, полипропилен, поликарбонат и тефлон. Исследования проводились на реактивах производства фирмы ООО ПО "Рассвет" - соль дигидрофосфата калия, класса ОСЧ. Разработана методика проверки конструкционных материалов на основе оценки качества раствора KDP/DKDP по изменению величины «мертвой зоны» раствора.

1. L.N. Rashkovich, N.V. Kronskey. *J. Crystal Growth*, 1997, **182**, 434-441.
2. N.I. Zaitseva, L. Carman, I. Smolsky. *J. Crystal Growth*, 1999, **204**, 512-524.

## **ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИТРАТА И ПЕРХЛОРАТА НИКЕЛЯ(II) С НЕКОТОРЫМИ АМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

Малушко Е.Б.<sup>1</sup>, Савинкина Е.В.<sup>1</sup>, Караваев И.А.<sup>1</sup>, Бузанов Г.А.<sup>2</sup>, Кубасов А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*МИРЭА-Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
malushko2003@mail.ru*

Координационные соединения переходных металлов представляют интерес с точки зрения прикладной химии, так как могут обладать рядом важнейших свойств, например, люминесцентными, магнитными, фотокаталитическими, а также способны проявлять и антибактериальную активность [1].

В настоящей работе представлены особенности синтеза координационных соединений нитрата и перхлората никеля(II) с некоторыми амидными лигандами (карбамидом (Ur), ацетамидом (AA), N,N-диметилацетамидом (DMAA), формамидом (FA)).

Кристаллизацию осуществляли из водных либо ацетонитрильных растворов путем смешивания навесок кристаллогидратов нитрата и перхлората никеля(II) с некоторыми амидами в мольных соотношения 1:4 и 1:6. Процесс кристаллизации осуществлялся около 60 суток. На выходе были получены кристаллические вещества, имеющие окраску аквакатиона никеля(II).

Для установления состава, фазовой индивидуальности и строения полученных соединений использовались следующие методы анализа (элементный анализ, комплексонометрическое титрование, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия). По результатам проведенных исследований достоверно установлена координация, брутто-формула всех соединений. Установлена структура следующих веществ:  $[\text{Ni}(\text{DMF})_6](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{AA})_6](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)$ ,  $[\text{Ni}(\text{AA})_6](\text{ClO}_4)_2$ . В представленных соединениях координационное число никеля равно 6, молекулы амидов выполняют роль монодентатных лигандов, координация происходит через донорный атом кислорода карбонильной группы. Стоит отметить, что в  $[\text{Ni}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)$  во внутренней сфере две молекулы воды находятся в *транс*-положении друг к другу. Во всех соединениях нитрат- и перхлорат-ионы являются внешнесферными. Это также подтверждает и ИК-спектроскопия.

Методом термического анализа показано, что конечным продуктом термодеструкции является ультрадисперсный оксид никеля(II).

В настоящее время проводится изучение антибактериальных свойств выделенных соединений.

1. E.V. Savinkina, I.A. Karavaev, M.S. Grigoriev, G.A. Buzanov, M.N. Davydova. *Inorg. Chim. Acta*, 2022, **532**, 120759-120759.

## ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСОНОВ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ KDP

Вильченко С.А.<sup>1</sup>, Грибко В.В.<sup>2</sup>, Наумов А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ННГУ им. Н. И. Лобачевского, физический факультет, кафедра кристаллографии и экспериментальной физики, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия  
sergey.vilchenko@yandex.ru

Кристаллы дигитрофосфата калия (KDP) являются самым распространенным кристаллическим материалом для изготовления нелинейной оптики. На сегодняшний день данные кристаллы являются безальтернативным материалом для изготовления оптических элементов в сверхмощных лазерных установка таких как “Искра-6”, “National Ignition Facility” и “Megajoule”. Такие установки требуют оптических элементов высокого качества

и большой (до 0.5 м) апертуры. Для получения кристаллов таких размеров в ИПФ РАН была разработана методика скоростного роста, которая получила название метод скоростного роста моносекториальных профилированных монокристаллов группы KDP [1]. Одной из проблем при росте кристаллов являются неконтролируемые примеси в растворах, которые невозможно исключить с помощью его фильтрации. Исследования показали, что технологии скоростного роста чувствительнее традиционных моделей к наличию в ростовых растворах примесей трехвалентных металлов, мешающих процессу роста. Нейтрализовать воздействие примеси на кристалл помогает добавление в раствор комплексонов - полиаминокарбоновых кислот [2]. В данной работе исследуется влияние концентрации этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) на морфологию и кинетику роста кристаллов KDP, с помощью интерференционно-поляризационной установки.

В рамках работы были исследованы водные растворы дигидрофосфата калия с содержанием в них ЭДТА в концентрации 0, 0.001, 0.005, 0.015, 0.02 мол. %. Для каждого образца были сняты кинетические кривые растворимости, исследованы значения ширины мёртвой зоны и значения точки насыщения. Анализ образцов растворов показал, что добавление ЭДТА ведет к уменьшению мертвой зоны и увеличению скорости роста грани призмы в зависимости от переохлаждения. При малых переохлаждениях (до 0,3 °С) все исследуемые образцы показывают увеличение скорости роста грани призмы. При увеличении переохлаждений, что соответствует области переохлаждения, используемой при скоростных методах выращивания, наибольшее увеличение скорости роста грани призмы показывают растворы с концентрациями 0.001, 0.005, 0.015 мол. % относительно раствора без добавления ЭДТА. Показано, что добавление ЭДТА концентрацией 0.02 мол. % в раствор не дало значительной прибавки в скорости роста при переохлаждении выше 0.3 °С.

1. В.И. Беспалов, В.И. Бредихин, В.П. Ершов, В.И. Кацман, Н.В. Киселева, С.П. Кузнецов. Оптические свойства кристаллов KDP и DKDP, выращенных с большой скоростью. *Квантовая электроника*, т. 9, № 11 (1982).
2. С.В. Грабовский, И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струков. Влияние примесей органических красителей на диэлектрические свойства кристаллов  $\text{KН}_2\text{PO}_4$ . Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия.

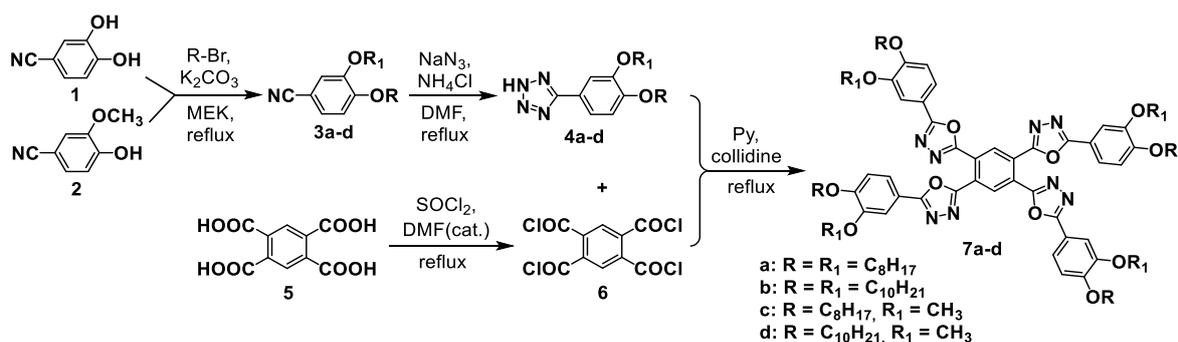
### **СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФИЗМ ЗВЕЗДОБРАЗНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,3,5,6-ТЕТРАБЕНЗОЛКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ФРАГМЕНТАМИ ОКСАДИАЗОЛА**

Акопова О.Б., Бумбина Н.В., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.  
*НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия,*  
*ob\_akopova@mail.ru*

Звездообразные соединения с фрагментами оксадиазола имеют ряд преимуществ по сравнению с другими гетероциклическими структурами, в частности, они обладают фотолюминесцентными свойствами с высокими квантовыми выходами [1]. Ранее нами были синтезированы немезогенные тетразамещенные 2,3,5,6-бензолтетракарбонической кислоты [2]. Показано, что они демонстрируют в растворе хлороформа сине-голубую флуоресценцию. В работе [3] приведены данные о возможном проявлении мезоморфизма,

характерного для дискотических мезогенов, некоторыми октазамещенными производными 2,3,5,6-бензолтетракарбоновой кислоты, что основано на расчете и анализе молекулярных параметров, выполненных нами.

Это послужило основанием для синтеза новых октазамещенных 2,3,5,6-бензолтетракарбоновой кислоты с возможным проявлением люминесцентных и жидкокристаллических свойств. Синтез осуществляли по ниже приведенной схеме, принимая за основу методику, предложенную в работе [2].



Целевые продукты **7a-d** были охарактеризованы современными методами органической химии (<sup>1</sup>H ЯМР, масс-спектрометрии и электронной спектроскопии). Фазовое поведение новых октазамещенных 2,3,5,6-бензолтетракарбоновой кислоты было изучено методами поляризационной оптической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

*Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ № FZZM-2023-0009.*

1. О.Б. Аكوпова, Н.В. Жарникова, А.И. Смирнова, Н.В. Бумбина, Н.В. Усолицева. Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2021. – 368 с. (гл. 8, 307-361).
2. N.V. Usol'tseva, O.B. Akopova, A.I. Smirnova, M.I. Kovaleva, N.V. Bumbina, N.V. Zharnikova. *Phase Transit.*, 2017, **90**, 800-807.
3. О.Б. Аكوпова, Н.В. Жарникова, Н.В. Бумбина, А.И. Смирнова, Н.В. Усолицева. Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. – 516 с. (гл. 9, 259-322).

## ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ИОН-ПРОВОДЯЩИХ НАНОПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ LaF<sub>3</sub> - SrF<sub>2</sub> МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИФТОРАЦЕТАТНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Кошелев А.В.<sup>1</sup>, Архарова Н.А.<sup>1</sup>, Теплякова Т.О.<sup>1</sup>, Сорокин Н.И.<sup>1</sup>, Каримов Д.Н.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия  
 avkoshelev03@gmail.com

Гетеровалентный твердый раствор La<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>F<sub>3-y</sub> со структурой тисонита является перспективным материалом для твердотельной ионики [1, 2] и традиционно синтезируется

методами механохимии из исходных фторидов с последующим прессованием нанокерамики, что сопряжено с существенными недостатками такого процесса (длительность, загрязнение целевого продукта, механогидролиз), твердофазным синтезом или выращивается в виде монокристаллов расплавленными методами. Разработка простых и надежных способов синтеза этого класса материалов является актуальной задачей.

В данной работе наноразмерные однофазные (пр. гр.  $P-3c1$ ,  $a = 7.182(1)$ ,  $c = 7.354(1)$  Å) порошки состава  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  получены термическим разложением трифторацетатных прекурсоров (600 К, инертная атмосфера) с последующим декарбонизационным отжигом на воздухе при 800 К. Образцы представляли собой «conf-flake» иерархические структуры, состоящие из агломератов частиц размером 60 – 90 нм (рис. 1а). Значение ионной проводимости спрессованной нанокерамики  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  составило  $\sigma_{dc} = 1.5 \times 10^{-3}$  См/см при 500 К (рис. 1б), что существенно превышает показатели титанитовых керамик, полученных методами механохимии [3].

Представленный метод синтеза универсален и может быть использован для получения многокомпонентных фторпроводящих соединений.

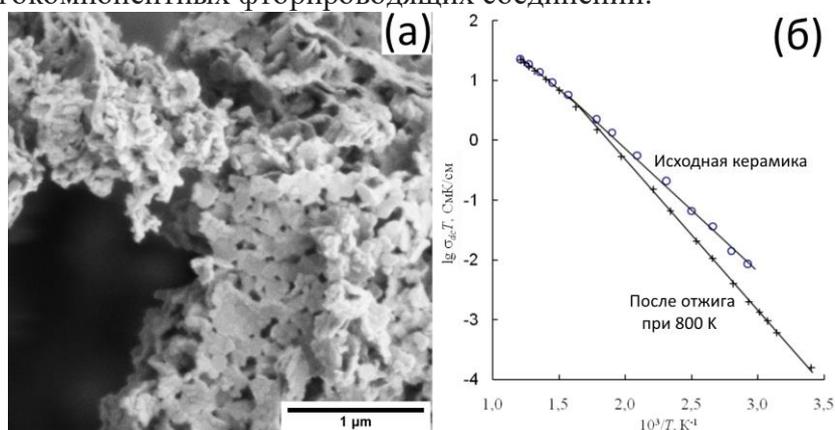


Рис. 1. (а) СЭМ-изображение синтезированного порошка, (б) температурная зависимость ионной проводимости спрессованной керамики  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00479).

1. I.I. Buchinskaya, D.N. Karimov, N.I. Sorokin. *Crystals*, 2021, **11**, 629.
2. A. Düvel, J. Bednarcik, V. Šepelák, P. Heitjans. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 7117–7129.
3. S. Breuer, S. Lunghammer, A. Kiesel, M. Wilkening. *J. Mater. Sci.*, 2018, **53**, 13669-13681.

## МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТА МЕДИ

Сарапулов А.С., Балмасова О.В., Королев В.В.

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

Ферриты являются смесью оксидов железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с оксидами других переходных металлов, включающих в себя медь, цинк, кобальт, никель, марганец, магний. Они составляют особую группу магнитоупорядоченных материалов, в которых имеются неэквивалентные в кристаллографическом и магнитном отношении подрешетки, наличие

которых определяют магнитные свойства ферромагнетиков, отличающихся от свойств ферро- и антиферромагнетиков.

В данной работе проведен направленный синтез феррита меди ( $\text{CuF}_2\text{O}_4$ ) методом соосаждения из растворов избытком щелочи при температуре 373 К. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследована кристаллическая структура и морфология поверхности феррита меди. Проведено отнесение характеристических пиков дифрактограмм в соответствии с базой данных JCPDS.

Показано, что феррит меди (II) кристаллизуется в структуре кубической шпинели. Установлено, что частицы феррита меди (II) состоят из конгломератов кристаллов с различным размером отдельных зерен. На приведенных микрофотографиях видно, что наблюдается небольшой разброс по размерам. Средний размер частиц находится в диапазоне 100-200 нм. С помощью дифференциального сканирующего калориметра динамического теплового потока получена температурная зависимость удельной теплоемкости образцов феррита меди в диапазоне температур 273 - 373 К. С использованием оригинальной микрокалориметрической установки в интервале температур 288 – 346 К и при изменении индукции магнитного поля от 0 до 1.0 Тл получены термодинамические характеристики - магнетокалорический эффект (МКЭ) и изменение энтропии ( $\Delta S$ ) в процессе намагничивания феррита меди (II).

Было установлено, что с увеличением величины индукции магнитного поля величина МКЭ увеличивается и уменьшается с ростом температуры. Было обнаружено, что температурные зависимости магнетокалорического эффекта и удельной теплоемкости имеет экстремальный характер. В области комнатных температур (308-315 К) наблюдается максимум магнетокалорического эффекта и минимум удельной теплоемкости. Подобное, ранее не известное, аномальное поведение магнитотепловых свойств феррита меди II обнаружено впервые.

### **ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ КОНТРОЛИРУЕМОГО НАБУХАНИЯ**

Баско А.В., Лебедева Т.Н., Ильясова А.Н., Юров М.Ю., Почивалов К.В.  
*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*  
*avb@isc-ras.ru*

Полимерные мембраны широко используются при водоподготовке, в пищевой, медицинской и других отраслях промышленности, в качестве составных частей аккумуляторов и др. В последнее время возрастает интерес к получению мембран из сверхвысокомолекулярного полиэтилена в силу его высокой механической прочности, устойчивости к истиранию и к проколу. При этом, в силу очень высокой молекулярной массы, а следовательно, высокой вязкости растворов и кинетических затруднений в их получении, особенно актуальны исследования, направленные на поиск новых, в том числе не требующих получения растворов СВМПЭ, методов получения мембран из этого полимера. Так, были предложены методы, основанные на спекании порошка, прессовании в присутствии инертного наполнителя и последующем удалении последнего, фильтрования на нетканой основе микрогелей СВМПЭ и т.д.

Учитывая способность частично кристаллических полимеров к набуханию, нами было предложено получать мембраны из СВМПЭ из промышленно выпускаемых монолитных пленок путем выдержки их в растворителе (о-ксилоле) при повышенной температуре, последующего охлаждения, экстракции растворителя и сушки от экстрагента. Общую пористость, структуру и транспортные свойства мембран регулировали за счет изменения времени отжига пленок в растворителе. Показано, что в зависимости от времени выдерживания пленок и, соответственно, достигнутой степени набухания, можно получить образцы двух типов. Первые, полученные из смесей, достигших высоких степеней набухания, содержат как крупные (до десятков мкм), так и мелкие поры (менее 500 нм), обладают достаточно высокой пористостью, производительностью и степенью кристалличности, но сравнительно низкой прочностью (3–9 МПа). Вторые, полученные из смесей, достигших невысоких степеней набухания, содержат только мелкие поры (до 500 нм), имеют невысокую пористость, производительность, сравнительно более низкую степень кристалличности, но характеризуются высокой прочностью (до 20 МПа) и коэффициентом задерживания (на примере красителя Dextran Blue).

В докладе обсуждаются данные о термическом поведении смеси СВМПЭ с о-ксилолом, особенности морфологии полученных капиллярно-пористых тел и предложены представления о механизме формирования структуры при охлаждении образцов, достигших различных степеней набухания. Показано, что формирование структуры в образцах первого типа реализуется по механизму, стандартному для термически индуцированного фазового распада смесей частично кристаллических полимеров с хорошим растворителем. В образцах второго типа на структурообразование влияет частично сохранившаяся в них сетка из кристаллитов, связанных между собой проходными цепями.

## **АБСОРБЦИЯ CO<sub>2</sub> В СИСТЕМЕ ХОЛИН ХЛОРИД МОЧЕВИНА СОСТАВА 1:2 ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Крестьянинов М.А., Кузьмиков М.С., Колкер А.М.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

*mak1111@bk.ru*

На сегодняшний день в технологиях улавливания CO<sub>2</sub> наиболее часто используется абсорбция с помощью растворов. В последнее время была показана эффективность и перспективность использования нового класса растворителей, какими являются растворители с глубокой эвтектикой (DES) для улавливания и связывания диоксида углерода, решения проблем разделения газовых смесей. Смесь холин хлорида и мочевины состава 1:2 (первая из экспериментально полученных DES), может быть использована для этих целей.

Проведены квантово-химические расчеты различных структур комплексов холин хлорида и мочевины с молекулами CO<sub>2</sub>. Расчеты выполнены в пакете программ Gaussian 16 методом функционала плотности DFT с функционалом B3LYP с дисперсионной поправкой GD3 и базисным набором 6-311++g(2d,2p), для учета различных типов взаимодействий. Все структуры не имеют мнимых частот, что подтверждает их

стабильность. Рассчитанные в рамках теории QТАИМ электронная плотность и плотность потенциальной энергии в критических точках пропорциональны энергии взаимодействия. Рассчитаны энергии взаимодействия. Энергия дисперсионного взаимодействия рассчитывалась как разность энергий с учетом дисперсионной поправки GD3 и без нее.

Молекулярно-динамическое моделирование проведено в пакете DL\_POLY Classic в NPT-ансамбле при 298 К и давлении 1 атм, в системе было 500 катионов холина и 500 хлорид анионов и 1000 молекул мочевины, а также 5 и 500 молекул CO<sub>2</sub>, при этом образуется одно- и двухфазные системы, т. к. во втором случае многократно превышена растворимость CO<sub>2</sub> в данном DES (0,02 моль CO<sub>2</sub>/моль DES). Шаг моделирования составлял 0,001 пс, общее время моделирования, включая выход системы на равновесие составил порядка 4 нс. Использовалось силовое поле GAFF, заряды получены из квантово-химических расчетов методом B3LYP и базисным набором 6-311++g(2d,2p). Использовались периодические граничные условия. Применялось ограничение области действия потенциала взаимодействия в 10 Å и учет кулоновского дальнего действия методом SPME. Рассчитаны функции радиального распределения центров масс, координационные числа и локальные мольные доли, также рассчитаны атом-атомные функции радиального распределения, пространственные функции распределения и профили плотности.

Квантово-химические расчеты указывают на наличие различных взаимодействий между CO<sub>2</sub> и компонентами DES, таких как кулоновские и дисперсионные взаимодействия. Показано, что существенную роль играют дисперсионные взаимодействия. Данные молекулярно-динамического моделирования так же указывают на наличие различных типов взаимодействий между молекулами CO<sub>2</sub> и компонентами DES. Молекулярно-динамическое моделирование показало образование относительно большого слоя молекул CO<sub>2</sub> на поверхности DES. По данным молекулярно-динамического моделирования оценена растворимость CO<sub>2</sub> в данном DES, которая достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00118, <https://rscf.ru/project/23-13-00118/>*

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ХОЛИН ХЛОРИД МОЧЕВИНА СОСТАВА 1:2 ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И МОЛЕКУЛЯРНО- ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Крестьянинов М.А., Кузьмиков М.С., Колкер А.М.

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

Растворители с глубокой эвтектикой (DES) - это класс потенциально экологически чистых растворителей, проявляющих полезные свойства в различных технологических процессах таких как экстракция, сорбция, переработка нефтепродуктов, биотоплива и многое другое. Важным преимуществом DES является то, что их можно легко синтезировать из различных веществ с различным соотношением компонентов. Одним из первых, полученных DES является смесь холин хлорида и мочевины состава 1:2.

Проведены квантово-химические расчеты различных структур холин хлорида, его димеров и комплексов с одной и двумя молекулами мочевины. Расчеты выполнены в пакете программ Gaussian 16 методом функционала плотности DFT с функционалом

V3LYP с дисперсионной поправкой GD3 и базисным набором 6-311++g(2d,2p), для учета различных типов взаимодействий. Все структуры не имеют мнимых частот, что подтверждает их стабильность. Рассчитанные в рамках теории QТАИМ электронная плотность и плотность потенциальной энергии в критических точках пропорциональны энергии взаимодействия. Рассчитаны энергии взаимодействия для всех частиц в комплексе с учетом зарядов и для нейтральных частиц, например, двух нейтральных частиц холин хлорида или холин хлорида с молекулами мочевины. Энергия дисперсионного взаимодействия рассчитывалась как разность энергий с учетом дисперсионной поправки GD3 и без нее.

Проведено молекулярно-динамическое моделирование этой системы в пакете DL\_POLY Classic в NPT-ансамбле при 298 К и давлении 1 атм, в системе было 500 катионов холина и 500 хлорид анионов и 1000 молекул мочевины. Шаг моделирования составлял 0,001 пс, общее время моделирования, включая выход системы на равновесие составил порядка 4 нс. Использовалось силовое поле GAFF, заряды получены из квантово-химических расчетов методом V3LYP и базисным набором 6-311++g(2d,2p). Использовались периодические граничные условия. Применялось ограничение области действия потенциала взаимодействия в 10 Å и учет кулоновского дальнего действия методом SPME. Рассчитаны функции радиального распределения центров масс, координационные числа и локальные мольные доли, также рассчитаны атом-атомные функции радиального распределения и пространственные функции распределения.

Квантово-химические расчеты указывают на наличие различных взаимодействий между компонентами в этой системе, включающих Н-связи, как классические N-H...O, O-H...O, N-H...Cl, O-H...Cl, так и слабые C-H...O, C-H...Cl, кулоновские и дисперсионные взаимодействия. Показано, что добавление молекул мочевины приводит к ослаблению взаимодействий катиона холина с хлорид анионом. Также показано, что существенную роль играют дисперсионные взаимодействия. Данные молекулярно-динамического моделирования указывают на высокую конформационную лабильность катиона холина, за счет оксиэтильного фрагмента. Молекулярно-динамическое моделирование так же подтверждает образование различных Н-связей между компонентами DES.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00118, <https://rscf.ru/project/23-13-00118/>*

## ТРИПРОПИЛАММОНИЕВЫЕ ПРОТОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ КАК ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Стельмах Н.М.<sup>1,2</sup>, Иванов А.М.<sup>1,2</sup>, Шмуклер Л.Э.<sup>2</sup>, Федорова И.В.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

*fiv@isc-ras.ru*

Многочисленные экспериментальные исследования, проводимые на протяжении последних десятилетий, а также возросшая роль компьютерных расчетов существенно продвинули вперед представления о структуре и свойствах протонных ионных жидкостей (ПИЖ). При этом задача поиска новых ПИЖ за счет изменения их химического строения и, как следствие, регулирования их физико-химических свойств до сих пор остается актуальной. Особый интерес уделяется изучению структуры и свойств ПИЖ, пригодных

для использования в технологии создания полимерных электролитных мембран для топливных элементов.

В связи с этим мы представляем данные по термическим и физико-химическим свойствам двух протонных ионных жидкостей – трипропиламмония гидросульфата (TPrA/SA) и трипропиламмония бис(трифторметилсульфонил)имида (TPrA/TFSI) и показываем, что детальное знание о структуре и характере взаимодействий между ионами способствуют объяснению полученных экспериментальных результатов. В ходе компьютерных исследований выявлено, что взаимодействие катиона с анионом в ионных жидкостях осуществляется как за счет кулоновского ион-ионного взаимодействия, так и за счет образования водородных связей. Преимущественная конфигурация ионной пары в жидкости TPrA/SA создается благодаря образованию очень сильной водородной связи между катионом и анионом (N-)H...O. В жидкости с TFSI анионом, обладающим конформационным разнообразием и способностью к образованию нескольких водородных связей, в которых акцепторами протона выступают атомы N, O и F, существует ряд возможных конфигураций с близкими величинами энергий ион-ионного взаимодействия. Хотя транс-форма аниона более энергетически стабильна, чем цис-форма, в ионной жидкости TPrA/TFSI равновероятно могут быть реализованы конфигурации с обеими формами аниона.

Обнаружено, что меньшая энергия связывания катиона с бис(трифторметилсульфонил)имидом, а также конформационное разнообразие аниона приводит к более низкой температуре плавления жидкости по сравнению с жидкостью, содержащей гидросульфат анион. Несмотря на существенное различие в структуре и реакционной способности рассматриваемых анионов, составляющих ПИЖ, обе жидкости обладают довольно высокой вязкостью. Причиной этого может быть большое число потенциально реализуемых в обеих ионных жидкостях водородных связей. При этом в случае TPrA/TFSI возможно образование водородных связей посредством различных атомов аниона, то в случае TPrA/SA помимо наличия очень сильной водородной связи между катионом и анионом также возможно образование водородных связей между самими анионами. Обе жидкости демонстрируют высокую электропроводность и ионность. Последние характеристики позволяют рекомендовать жидкости TPrA/TFSI и TPrA/SA для получения новых полимерных мембран на их основе с целью использования в среднетемпературных топливных ячейках.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-23-01155).*

## **ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ meta-ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА И ПРОТОННОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ**

Стельмах Н.М.<sup>1,2</sup>, Фадеева Ю.А.<sup>1</sup>, Шмуклер Л.Э.<sup>1</sup>, Сафонова Л.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*  
*les@isc-ras.ru*

Продолжительное время внимание исследователей привлекают ионные жидкости (ИЖ) – соли с температурой плавления ниже 100°C. Благодаря своим уникальным свойствам, таким как низкое давление паров, высокая термическая и электрохимическая

стабильность, низкая воспламеняемость, высокая ионная проводимость они находят применение в качестве донора протонов в протонпроводящих мембранах. Основной областью применения полимерных электролитов, в которых в качестве полимерной матрицы используются полибензимидазолы (PBI), является топливный элемент. Использование протонной ионной жидкости в PBI мембране как протонного проводника позволяет существенно расширить температурный интервал работы топливного элемента в высокотемпературную область по сравнению с мембранами PBI-кислота.

Основными физическими свойствами ПИЖ и допированных ими мембран, определяющими температурный интервал для их практического использования, являются термические характеристики, а именно температуры фазовых переходов (плавления, кристаллизации и стеклования), а также температура разложения. В настоящей работе представляются результаты исследования термических и электрохимических свойств мембран на основе meta-PBI, допированных протонной ионной жидкостью мезилатом диэтиламония (DEA/MSO), при различных мольных соотношениях ИЖ и единичных звеньев PBI (2/2, 3/2, 4/2, 5/2). Обнаружено, что все мембраны имеют схожее термическое поведение. Согласно данным термогравиметрического анализа, первая убыль массы для всех мембран (~ 8%) происходит при температурах до 100°C, что, вероятно, связано с удалением остаточного растворителя. В интервале температур 250–270°C фиксируется начало деструкции мембран. Очевидно, термостойкость мембран определяется температурой разложения чистой DEA/MSO (254°C). По результатам ДСК на термограмме чистой соли наблюдается эндотермический пик, отвечающий за плавление DEA/MSO (45.5°C). При этом во всех мембранах, вне зависимости от уровня допирования, в диапазоне от -100 до 200°C на термограммах никаких пиков зарегистрировано не было. Можно предположить, что в ограниченной геометрии полимерной матрицы ионная жидкость находится в аморфном состоянии.

Так же в работе была изучена удельная электропроводность мембран, как одна из основных характеристик. Электропроводность мембран увеличивалась с ростом температуры, а также увеличением содержания ионной жидкости в мембране и достигла при 150°C величины 3.4 мСм·см<sup>-1</sup> при соотношении  $n(\text{ИЖ})/n(\text{PBI})$  5/2.

## КОМПЬЮТЕРНОЕ АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ В КАЧЕСТВЕ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Глушак А.А.<sup>1</sup>, Тарарушкин Е.В.<sup>1</sup>, Смирнов Г.С.<sup>1,2</sup>, Калинин А.Г.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 – IMT Atlantique, Nantes Université, CNRS/IN2P3),  
Нант, Франция  
aaglushak@edu.hse.ru

Гидрокальмит – двойной гидроксид кальция и алюминия, Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>·Cl·2H<sub>2</sub>O – рассматривается в качестве эффективного адсорбента радиоактивных анионов [1]. Его слоистая структура формируется искаженным октаэдрами Ca(OH)<sub>6</sub> и Al(OH)<sub>6</sub>, а

межслоевое пространство характеризуется высокоупорядоченным расположением анионов и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [2].

В работе представлены результаты компьютерного атомистического моделирования хлорсодержащего и йодсодержащего гидрокалюмита как адсорбента для радионуклидов  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ . Изучены как свойства самих кристаллов, так и взаимодействие водных растворов  $\text{CsCl}$  и  $\text{CsI}$  с их поверхностью.

Структурные и динамические параметры обеих систем моделировались с помощью метода классической молекулярной динамики с использованием новой модификации силового поля ClayFF [4]. Показана более сильная адсорбция анионов  $\text{Cl}^-$ , по сравнению с  $\text{I}^-$ , на поверхности гидрокалюмита, что можно объяснить разницей в ионных радиусах анионов, которые составляют 175 пм для хлора против 198 пм для иода. С помощью метадинамических расчетов изучены энергетические барьеры адсорбции и наиболее вероятные положения анионов на поверхности. В согласии с предыдущими работами [2,3], можно оценить, что диффузионная подвижность анионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$  на поверхности гидрокалюмита уменьшается примерно на порядок, что ещё раз подтверждает, способность материала значительно задерживать миграцию радиоактивных анионов.

*Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2022-2023 годах. Расчеты выполнялись на высокопроизводительном вычислительном кластере ВШЭ "сHARISMa".*

1. L. Nedyalkova, B. Lothenbach, G. Geng, U. Mader, *J. Tits. Appl. Geochem.*, 2020, **116**, 104559.
2. A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick, R.T. Cygan. *American Mineralogist*, 2000, **85**, 1046-1052.
3. A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick. *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 3539-3549.
4. R.T. Cygan, J.A. Greathouse, A.G. Kalinichev. *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 17573-17589.

## CRYSTAL STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES IN THE SERIES OF $(\text{La-Sm})\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ CRYSTALS

Kokh A.E.<sup>1</sup>, Kuznetsov A.B.<sup>1</sup>, Kononova N.G.<sup>1</sup>, Shevchenko V.S.<sup>1</sup>, Jamous A.Y.<sup>2</sup>,  
Svetlichnyi V.A.<sup>2</sup>, Kokh K.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of geology and mineralogy, Novosibirsk, Russia*

<sup>2</sup>*Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*a.e.kokh@gmail.com*

In the last decades Tb-doped orthoborates have been studied as promising green phosphors [1], related to high possible concentrations of REE and low concentration quenching. These compounds are perspective as laser medium materials, as shown in [2]. A direct laser generation with 540 nm wavelength is a simpler scheme relatively to conversion in the visible region on a nonlinear optical crystal from a  $\sim 1\mu\text{m}$  IR laser. Among these crystals there are  $(\text{Tb,Sc})\text{BO}_3$  solid solutions and orthoborates with general formula  $\text{RX}_3(\text{BO}_3)_4$ , in which  $\text{R} = \text{Y}$ ,  $\text{Ln}$ ;  $\text{X} = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sc}$ . In addition, magneto-optic properties have been registered on these crystals doped with terbium [3]. It should be noted that in the  $\text{TbX}_3(\text{BO}_3)_4$  series all compounds with huntite structure ( $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ , space group  $R32$ ) were obtained for  $\text{X}=\text{Al,Ga,Fe,Cr}$ . There is no such structure for  $\text{X}=\text{Sc}$  because of scandium radius being maximal in the X series [4].

Analysis of the literature data reveals a fundamental gap in the studies of this class of borate systems. It consists in the fact that the width of the homogeneous region is unknown for the most compounds. This information is of critical importance because the deviation of the stoichiometry leads to redistribution in cationic positions, as well as the appearance of defects in the crystal lattice. All these factors have a major impact on the physical properties of the materials. It is the fragmented information about the nature of solid solutions and the crystal chemical features of the distribution of dopants that leads to inconsistency in data on the stability of structural types and physical properties of borates.

In this work new data were obtained on the regularity between the chemical composition, the crystal structure and the optical properties of the scandium based huntite borates doped with terbium. In these series, the structural parameters and comparison of optical characteristics have been refined.

*This work is supported by Russian Science Foundation N 23-19-00617.*

1. G. Li, Z. Li, Q. Cao, Y. Huang, J. Shi. *Int J Appl Ceram Technol*, 2013, **10**, 631–637.
2. M. Demesh, K. Gorbachenya, V. Kisel et all. *OSA Continuum*, 2021, **4**, 822-830.
3. J. Lu, C. Fu, J. Chen. *Appl Opt.*, 2011, **50**, 116–119.
4. G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, V.B. Rybakov, V.V. Podbel'skiy. *Crystals*, 2019, **9**, 100-148.

## ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИТО-ПОКРЫТИЯ ПРИ ЕГО МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦАМИ ШУНГИТА

Федорова Л.О.<sup>1,2,3</sup>, Тойкка А.С.<sup>1,2,3</sup>, Каманина Н.В.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Государственный Оптический Институт им. С. И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Петербургский Институт Ядерной Физики, Национальный Исследовательский Центр  
“Курчатовский институт”, Гатчина, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет “ЛЭТИ”,  
Санкт-Петербург, Россия  
[loresafyoc@gmail.com](mailto:loresafyoc@gmail.com)

Известно, что оксид-индия олова (indium tin oxide – ИТО) является одним из материалов, используемых в качестве прозрачных проводящих покрытий в оптоэлектронных устройствах [1]. Модификация наночастицами, такими как углеродные нанотрубки, фуллерены и шунгит – один из способов улучшения свойств прозрачных проводящих покрытий. Шунгит – это природный композитный материал, месторождения которого в основном сосредоточены на территории республики Карелии [2]. Благодаря простоте добычи из земной коры, нетоксичности, а также хорошим оптическим и механическим свойствам шунгит является уникальным материалом, обладающим эксплуатационными преимуществами при использовании лазерной техники в нанотехнологиях [3].

Целью работы является изучение оптических, механических и электрических свойств покрытий ИТО, структурированных шунгитом: измерение проводимости, спектров пропускания, параметров микротвердости, смачивания и рельефа поверхности. Нанесение наночастиц на поверхность ИТО осуществлялось с помощью лазерной установки с вакуумной камерой и электрическим полем для дополнительного ориентирования от 100

до 600 В/см. Спектр пропускания образцов ИТО с шунгитом в видимом диапазоне обладает сдвигом на 40 нм в сторону больших длин волн, спектр пропускания в ИК диапазоне также обладает существенным изменением относительно чистого ИТО. Значения микротвердости более чем в три раза больше у образцов с шунгитом. При этом модификация покрытий шунгитом приводит к увеличению сопротивления образцов в несколько раз, что соответствует проведенному квантово-химическому расчету. Согласно исследованиям параметров смачивания, которые проводились с помощью установки ОСА 15ЕС, образцы покрытия с шунгитом обладают более гидрофильным поведением в сравнении с чистыми покрытиями ИТО, что сопровождается уменьшением краевого угла смачивания. Анализ рельефа поверхностей с помощью АСМ Solver Next (NT-MDT) показывает рост средней шероховатости поверхности при структурировании ИТО наночастицами шунгита. Кроме того, полученные данные сравниваются с уже установленными для ИТО, модифицированного углеродными нанотрубками [4].

1. Н.В. Каманина, А.А. Кухарчик, А.В. Кужаков, Ю.А. Зубцова, Р.О. Степанов, Н.В. Барышников. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, 2015, **15**, 109-118.
2. О. Мосин, И. Игнатов. *Наноиндустрия*, 2013, **3**, 32-39.
3. В.В. Зырянов, В.В. Ковалевский, С.А. Петров, А.А. Матвиенко. *Неорганические материалы*, 2012, **48**, 1234-1242.
4. N. Kamanina, A. Toikka, I. Gladysheva. *Nano Express*, 2021, **2**, 010006.

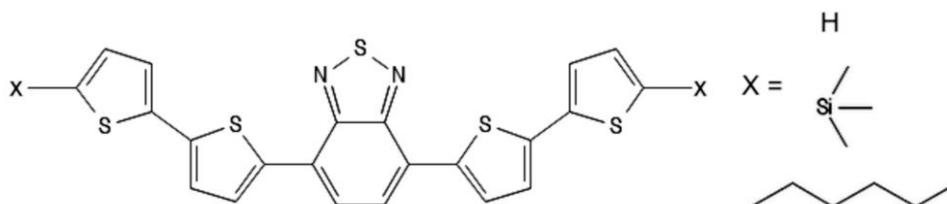
### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНЫХ ТИОФЕН- БЕНЗОТИАДИАЗОЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Юрасик Г.А.<sup>1,2</sup>, Постников В.А.<sup>1,2</sup>, Кулишов А.А.<sup>1,2</sup>, Сорокин Т.А.<sup>1,2</sup>, Сорокина Н.И.<sup>1</sup>,  
Лясникова М.С.<sup>1</sup>, Сурин Н.М.<sup>2</sup>, Свидченко Е.А.<sup>2</sup>, Борщев О.В.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

yurasik.georgy@yandex.ru



Пи-сопряженные линейные олигомеры, состоящие из групп тиофена (Т) и центрального бензотиадиазольного (ВТД) фрагмента, являются новым перспективным и малоизученным классом органических полупроводников. Кристаллические материалы на их основе имеют множество применений, таких как использование в качестве электро- и фотоактивных слоев для органических светодиодов, полевых транзисторов и фотовольтаических ячеек [1]. Данные молекулы имеют структуру распределения электронной плотности типа донор-акцептор-донор и обладают малой шириной энергетического зазора НОМО-LUMO, что приводит к относительно высоким величинам

подвижности носителей заряда в материалах на их основе [2]. Известно, что добавление концевых заместителей в молекулы органических полупроводников, в частности, в тиофенсодержащие ВТД-олигомеры, может оказать существенное влияние на их оптоэлектронные и термодинамические свойства [3]. При этом влияние концевых заместителей на кристаллизацию, электрические и оптико-флуоресцентные свойства материалов на их основе ещё мало изучено.

В данной работе представлены результаты исследований электрических свойств тонких кристаллических пленок, сформированных методом вакуумного термического осаждения, на основе соединений состава X-T-T-VTD-T-T-X, где X - концевые заместители (X= -H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, см. рисунок). Структура и морфология тонких пленок исследованы методами рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии соответственно. Методами ДСК и ТГА установлены параметры фазовых переходов и исследована термостабильность соединений. Исследованы спектрально-флуоресцентные свойства растворов и тонких пленок.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-13-00255 с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEF162119X0035).*

1. M. Melucci, L. Favaretto, A. Zanelli, M. Cavallini, A. Bongini, P. Maccagnani, P. Ostojca, G. Derue, R. Lazzaroni, G. Barbarella. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 445–452.
2. H.T. Black, A. Dadvand, S. Liu, V.S. Ashby, D.F. Perepichka. *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 260–267.
3. M.S. Skorotetcky, E.D. Krivtsova, O.V. Borshchev, N.M. Surin, E.A. Svidchenko, Y.V. Fedorov, S.A. Pisarev, S.A. Ponomarenko. *Dyes and Pigments*, 2018, **155**, 284–291.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАРРАГИНАНОВ И 5-ФТОРУРАЦИЛА

Никитина М.Г., Кочкина Н.Е., Терехова И.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

*nmg@isc-ras.ru*

Гидрогели, получаемые за счет образования сетки сшитых с помощью нековалентных взаимодействий полимерных цепей, привлекают повышенный интерес исследователей. На их основе возможно получение материалов фармацевтического назначения. Для создания лекарственных гелей могут быть использованы каррагинаны – линейные сульфатные полисахариды (рис.1), выделяемые из красных морских водорослей. Гидрогели каррагинана способны обеспечивать биодоступность лекарственного средства, являются стабильными при хранении, химически и биологически индифферентными.

5-Фторурацил представляет собой антиметаболит группы структурных аналогов пиримидина. Данный препарат широко используется в терапии онкологических заболеваний. Однако 5-фторурацил проявляет токсичность, что снижает его практическое использование. В связи с этим, разработка эффективных менее токсичных фармацевтических форм наружного применения является актуальной задачей фармакологии.

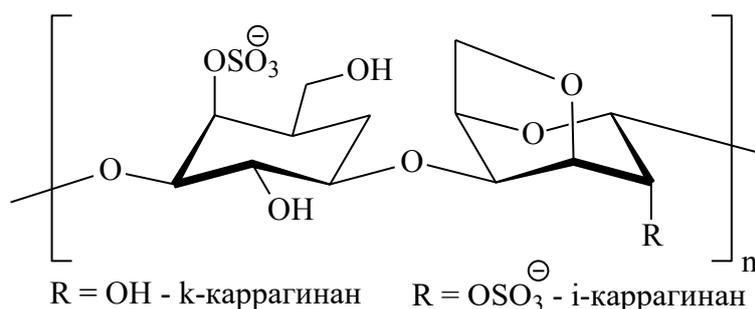


Рисунок 1. Структурные формулы исследуемых каррагинанов.

В данной работе были получены гели каппа-каррагинана и йота-каррагинана, с содержанием 5-фторурацила. Были проведено исследование структурно-механических свойств приготовленных композиционных систем. Реологические исследования показали, что введение 5-фторурацила увеличивает степень структурирования гелей как каппа-каррагинана, так и йота-каррагинана. Для выявления взаимодействий 5-фторурацила с полимерной матрицей использовалась  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия. Согласно полученным данным, йота-каррагинан проявляет наиболее сильное сродство к 5-фторурацилу. Были изучены процессы высвобождения 5-фторурацила из гелей. Полученные гидрогели рассматриваются как трансдермальные системы доставки 5-фторурацила. Для исследования проницаемости 5-фторурацила через кожные покровы использовали ячейку Франца. В качестве модельной мембраны использовалась полиэфирсульфоновая мембрана, имитирующая кожные покровы. На основе полученных данных выявлен механизм высвобождения 5-фторурацила из полимерных гидрогелей каррагинанов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №22-23-00891).*

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ, ПОСТРОЕННЫХ ИЗ ПЕРФОРИРОВАННЫХ МОНОСЛОЕВ ГРАФЕНА И НИТРИДА БОРА

Меринов В.Б.<sup>1,2</sup>, Гришаков К.С.<sup>1,2</sup>, Маслов М.М.<sup>1,2</sup>, Катин К.П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, Москва, Россия

*merinov.v.b@gmail.com*

Постоянное совершенствование технологических методов и подходов в изготовлении устройств на основе графена позволяет уже на этапе синтеза контролировать их электронные характеристики, в частности величину диэлектрической щели. Появление запрещенной зоны, в основном, достигается с помощью допирования, создания дефектов, нанесения графеновых монослоев на подложки различного химического состава и др.

В настоящей работе с помощью компьютерного моделирования проводится анализ электронных характеристик композиционных материалов, построенных из перфорированных слоев графена и нитрида бора. Нитрид бора представлен поверхностно допированной азотом тонкой пленкой со структурой вюрцита (*w*-BN). Результирующий композит представляет собой ковалентно связанную структуру толщиной, превышающей

три монослоя (см. рис. 1). В процессе работы нами было проанализировано влияние взаимного расположения отверстий, их формы и размера на структуру и электронные характеристики такого композитного наноматериала. Вычисления проводились с помощью теории функционала плотности на уровне теории GGA-PBE в программном пакете Quantum Espresso.

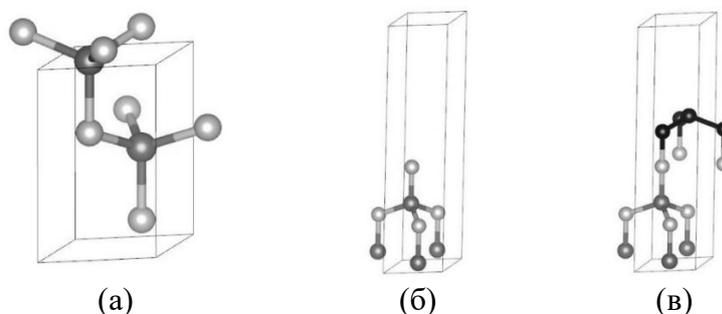


Рис. 1. Атомная структура наноматериалов: *w*-BN (а), допированная азотом тонкая пленка *w*-BN (б) и композит, построенный из поверхностно допированной азотом тонкой пленки *w*-BN и графена (в)

В результате расчетов установлено, что расположение отверстий в графеновом монослое относительно модифицированной подложки *w*-BN влияет не только на ширину диэлектрической щели, но и в ряде случаев приводит к встраиванию атомов азота в графен с сохранением кинетической устойчивости. Показано, что влияние формы и размера отверстий на запрещенную зону в графене носит нелинейный характер.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00179. Авторы благодарят Научно-исследовательский институт Проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи за предоставленные вычислительные ресурсы и всестороннюю поддержку исследования.*

### ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-RBO}_3$

Кузнецов А.Б.<sup>1</sup>, Жамус А.Я.<sup>2</sup>, Кох К.А.<sup>1</sup>, Светличный В.А.<sup>2</sup>, Кох А.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия,

<sup>2</sup>Томский государственный университет, Томск, Россия,  
ku.artemy@igm.nsc.ru

С каждым годом увеличивается количество работ, посвященных исследованию люминесцентных и нелинейно оптических материалов на основе боратных соединений. Одними из известных материалов, применяющихся в устройствах фотоники являются щелочноземельные бораты, в том числе, содержащие редкоземельные элементы. Интерес к таким соединениям зачастую обусловлен сочетанием хороших оптических свойств, экологичности и физико-химической устойчивости. Так, например, своими нелинейно-оптическими свойствами известен борат  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , который обладает высоким показателем преломления и используется для генерации 4 и 5 гармоник от Nd:YAG лазера[1]. В последнее время все больше работ посвящается исследованию семейств соединений с общими формулами:  $\text{A}_3\text{R}(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{A}_3\text{R}_2(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{A}_3\text{R}_3(\text{BO}_3)_5$  (где А= Ca, Sr, Ba; R=La-Lu). Исследование люминофоров на их основе показали перспективность

использования матриц для красных, зеленых и синих (RGB) люминофоров, а также, для белых светодиодов (wLED) с возбуждением в ближнем УФ-диапазоне, и некоторые из них уже нашли своё практическое применение[2–4].

С кристаллохимической точки зрения интерес для фундаментальных исследований представляют соединения со стронцием, так как его ионный радиус на ~15% больше радиуса La и на ~30% больше атомов Lu. Согласно литературным данным, для данных систем характерны соединения  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Sr}_3\text{R}(\text{BO}_3)_3$  и  $\text{Sr}_3\text{R}_2(\text{BO}_3)_4$ , которые не имеют фазовых переходов и кристаллизуются в пространственной группой R-3c, R-3, и R $\bar{3}m$ , соответственно. Однако для простых редкоземельных ортоборатов с общей формулой  $\text{RBO}_3$  характерно большое количество полиморфных модификаций, которые зависят от радиуса РЗЭ и температуры [5]. Таким образом, по соединениям данной системы в литературе имеется большое количество информации, но их фазовые диаграммы до сих пор не были полностью изучены.

В рамках данной работы рассмотрены системы  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-RBO}_3$ , которые также представляют интерес для поиска перспективных матриц для люминофоров ближнего УФ-видимого – ближнего ИК диапазона. Методами рентгеноструктурного анализа и диффузионных экспериментов нами были изучены области гомогенности всех соединений в данных системах. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии построен ликвидус данных систем. Также, будут представлены данные изучения влияния структурных особенностей на оптические характеристики твердых растворов на основе  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Sr}_3\text{R}(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{Sr}_3\text{R}_2(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{RBO}_3$ .

*Работа была выполнена при поддержке РФФИ № 22-73-00007.*

1. B. Ferrand, I. Chartier, C. Coatantiec, M. Couchaud, G. Rolland, Ch. Wyon, J.J. Aubert, D. Doizi. *Le Journal de Physique IV*, 1991, **01**, 753-756.
2. Y. Narukawa, J. Narita, T. Sakamoto, T. Yamada, H. Narimatsu, M. Sano, T. Mukai. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 2007, 2087–2093.
3. J. Zheng, X. Wu, Q. Ren, Y. Ren, O. Hai. *Opt Laser Technol.*, 2020, **123**, 105900.
4. J. Zheng, X. Wu, Q. Ren, W. Bai, Y. Ren, M. Wang, O. Hai. *Opt Laser Technol.* 2020, **122**, 105857.
5. P.P. Fedorov. *Journal of Structural Chemistry*, 2019, **60**, 679–691.

## ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ПОЛИСАХАРИДОВ, И ИХ ДОПИРОВАНИЕ АКТИВНЫМ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИМ ИНГРЕДИЕНТОМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Кузьмиков М.С.<sup>1,2</sup>, Дышин А.А.<sup>1</sup>, Киселев М.Г.<sup>1</sup>

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

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

*kms@isc-ras.ru*

Аэрогели и композитные материалы на их основе представляют новый класс материалов, обладающих рядом уникальных свойств, которые позволяют их использование в различных отраслях промышленности. Наличие развитой пористой структуры позволяет использовать аэрогели в качестве матриц для доставки

лекарственных соединений. При этом важным параметром является биосовместимость. Аэрогели на основе полисахаридов, в этом контексте, обладают рядом преимуществ по сравнению с аналогами на неорганической основе.

Ранее диффузия активного фармацевтического ингредиента (АФИ) в пористые матрицы, как правило, проводили с использованием органических растворителей, повышая возможность негативных действий на лекарственное соединение и организм. Зачастую возможно и изменение свойства самой матрицы. В настоящее время сверхкритическая низкотемпературная импрегнация является одним из методов синтеза новых перспективных материалов медицинского назначения с заранее заданными свойствами. Полученные материалы обладают рядом уникальных свойств, среди которых, прежде всего можно отметить низкую плотность, высокую удельную поверхность и высокую пористость.

Полученные прекурсоры аэрогелей были высушены в сверхкритическом диоксиде углерода ( $\text{scCO}_2$ ). Далее образцы аэрогелей были импрегнированы в  $\text{scCO}_2$  АФИ из ряда фенаматов и лидокаином. Импрегнированные образцы аэрогеля были исследованы с использованием методов колебательной спектроскопии, электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии. Результаты исследования обсуждаются в докладе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257, 2022-2024).*

### **СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ *GLUCONACETOBACTER* *HANSENI* GH-1/2008 И НАНОЛИСТОВ $\text{Ti}_3\text{C}_2$ -MXene**

Шалина Н.А.<sup>1,2</sup>, Громовых Т.И.<sup>1,2</sup>, Ключковская В.В.<sup>2</sup>, Каримов Д.Н.<sup>2</sup>,  
Seyed Dograji M.S.<sup>3</sup>, Архарова Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский политехнический университет», Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и  
фотоника» РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan 45371-38791, Iran  
nattie.shalina@gmail.com*

Недавно открытые двумерные наноматериалы  $\text{Ti}$ -MXenes представляют особый интерес из-за их уникальной графеноподобной структуры и превосходных физико-химических характеристик. Последние разработки в исследовании и создании таких материалов посвящены композитам на основе полимерных материалов/MXene с различными структурными особенностями и функциональностью [1, 2]. По сравнению с другими биополимерами целлюлоза привлекает особое внимание, так как является самым распространенным природным полимерным материалом, а также возобновляемым, обладающим низкой стоимостью, биоразлагаемостью и биосовместимостью. Комбинация  $\text{Ti}$ -MXene и целлюлозы компенсирует невысокие механические свойства частиц 2D MXene и улучшает характеристики композитных материалов в целом, благодаря чему такие гибридные материалы имеют улучшенные механические и электрические характеристики.

В качестве целлюлозного материала на сегодняшний день перспективна бактериальная целлюлоза (БЦ) - экзополимер, синтезируемый прокариотами и

обладающий уникальными свойствами, такими как химическая чистота, влагоудерживающая способность, высокая степень полимеризации. [3-5]. Известно, что структурные параметры БЦ сильно зависят от биосинтетических способностей используемых продуцентов и условий их культивирования, что позволяет варьировать как структурными, так и физико-химическими характеристиками БЦ, а впоследствии и характеристиками конечного продукта Мхене/БЦ.

В данной работе БЦ получали при статическом жидкофазном культивировании штамма *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008 на средах с различными источниками углерода с целью варьирования структурных характеристик целлюлозы. В докладе рассматривается процесс получения композитов Ti-Мхене/БЦ и обсуждаются особенности полученных гибридных структур и их физико-химических характеристик.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-52-56017) и Национального научного фонда Ирана (проект № 99004620), а также в рамках государственного задания ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет (проект АААА-А20-120092190052-9) в части синтеза БЦ.*

1. Y. Gogotsi, B. Anasori. *ACS Nano*, 2019, **13**, 8491-8494.
2. J. Chen, W. Fu, F-L. Jiang, Y. Lie, P. Jiang. *Journal of Material Chemistry B*. 2023, **11**, 702-715.
3. M.W. Patchan, J.J. Chae, J.D. Lee, X. Calderon-Colon, et al. *Journal of Biomaterials Applications*, 2016, **30**, 1049–1059.
4. Y. Huang, C. Zhu, J. Yang, et al. *Cellulose*, 2014, **21**, 1-30.
5. З.Н. Скворцова, Т.И. Громовых, В.С. Грачев., В.Ю. Траскин. *Коллоидный журнал*, 2019, **81**, 441-452.

## **КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИТРАТОВ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ С N,N – ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДОМ – КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ, А ТАКЖЕ КОМПОНЕНТОВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ**

Полухин М.С.<sup>1</sup>, Савинкина Е.В.<sup>1</sup>, Караваев И.А.<sup>1</sup>, Бузанов Г.А.<sup>2</sup>, Григорьев М.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА–Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В.*

*Ломоносова, Москва, Россия*

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

<sup>3</sup> *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,*

*Москва, Россия*

*polukhin.max2019@yandex.ru*

Координационные соединения нитратов редкоземельных элементов, а также их оксиды представляют значительный интерес для прикладной химии и материаловедения, поскольку они могут обладать высокими электрофизическими, каталитическими и оптическими свойствами [1].

Кристаллизацию координационных соединений нитратов лантана и церия(III) осуществляли из водных растворов при температуре 23–25 °С путем растворения навесок

гексагидратов нитратов лантана и церия(III) в водном растворе N,N-диметилацетамида в различных мольных соотношениях. Формирование в системах кристаллических продуктов наблюдали спустя 10–15 суток.

Состав, фазовую индивидуальность и строение выделенных кристаллических продуктов определяли совокупностью методов анализа (элементный анализ, комплексонометрическое титрование, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия). На основании проведенных исследований было показано, что конечные соединения имеют следующий состав  $[\text{La}(\text{DMAA})_{3,7}(\text{NO}_3)_3]$ ,  $[\text{Ce}(\text{DMAA})_2(\text{NO}_3)_4][\text{Ce}(\text{DMAA})_5(\text{NO}_3)_2]$ .

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что комплекс лантана имеет молекулярное строение, а комплекс  $[\text{Ce}(\text{DMAA})_2(\text{NO}_3)_4][\text{Ce}(\text{DMAA})_5(\text{NO}_3)_2]$  – ионное строение. В обоих соединениях N,N-диметилацетамид координируется через донорный атом кислорода карбонильной группы по типу монодентатного лиганда, а нитрат-ионы выполняют роль бидентантно-хелатирующих лигандов. Координационное число в  $[\text{La}(\text{DMAA})_{3,7}(\text{NO}_3)_3]$  равно 10, тип координационного полиэдра – одношапочный томпсоновский куб с одной расщепленной вершиной. В случае  $[\text{Ce}(\text{DMAA})_2(\text{NO}_3)_4][\text{Ce}(\text{DMAA})_5(\text{NO}_3)_2]$  в элементарной ячейке присутствуют два центральных иона церия с координационными числами равными 10 и 9, типами полиэдров являются пентагональная бипирамида с тремя раздвоенными вершинами и пентагональная бипирамида с двумя раздвоенными вершинами, соответственно.

Методами термического анализа показано, что конечными продуктами термодеструкции являются наночастицы оксидов лантана и церия(IV). Стоит отметить, что полученные координационные соединения могут быть использованы при получении тонкопленочных электретов.

1. Cuncai Zhao, Jincheng Yu, Yujun Zhang, Hongyu Gong, Bingying Xie, Xiao Lin, Mingming Sheng, Junjie Mao, Jie Jing. *Ceramics International*, 2020, **46**, 17891-17895.

### **КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИТРАТА И ПЕРХЛОРАТА КОБАЛЬТА(II) С КАРБАМИДОМ И АЦЕТАМИДОМ – ПРЕКУРСОРОВ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ТЕТРАОКСИДА ТРИКОБАЛЬТА**

Родригес Пинеда Р.А.<sup>1</sup>, Савинкина Е.В.<sup>1</sup>, Караваев И.А.<sup>1</sup>, Бузанов Г.А.<sup>2</sup>, Кубасов А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
*rodrigues.pineda@yandex.ru*

В системах нитрат/перхлорат кобальта(II) – ацетамид/мочевина (AA/Ur) – вода обнаружено образование новых ранее не выделенных координационных соединений, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров при получении наноразмерного тетраоксида трикобальта методом самораспространяющего высокотемпературного синтеза (СВС) путем горения растворов (solution combustion synthesis, SCS) [1].

Кристаллизацию координационных соединений осуществляли из водных растворов методом изотермического выпаривания. Выбор мольных соотношений определяли путем анализа литературных данных, а также путем анализа диаграмм растворимости соответствующих систем.

Совокупностью методов анализа (элементный анализ, комплексометрическое титрование, РФА, ИК-спектроскопия, РСА, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия) удалось определить состав, однофазность и строение выделенных кристаллических координационных соединений нитрата и перхлората кобальта(II) с карбамидом и ацетамидом в мольных соотношениях 1:4 и 1:6. По результатам полученных данных предполагается образование следующих соединений:  $[\text{Co}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  (I),  $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$  (II),  $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  (III),  $[\text{Co}(\text{AA})_6](\text{NO}_3)_2$  (IV),  $[\text{Co}(\text{Ur})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  (V),  $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{ClO}_4)_2$  (VI),  $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  (VII),  $[\text{Co}(\text{AA})_6](\text{ClO}_4)_2$  (VIII). Состав и структура соединения (VI) подтверждены методом РСА.

Было изучено термическое разложение полученных кристаллических продуктов. Методами термического анализа показано, что при замене лиганда карбамида на ацетамид уменьшается число эндо-эффектов и понижается температура образования оксидной фазы. Кроме этого методом ДСК удалось установить температурные интервалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. С помощью рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что конечным продуктом термолиза является наноразмерный тетраоксид трикобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

1. Anchu Ashok, Anand Kumar, Rahul R. Bhosale, Fares Almomani, Mohd Ali H. Saleh Saad, Sergey Suslov, Faris Tarlochan. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **44**, 436-445.

## МАЛОДЕФЕКТНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА

Казак А.В.<sup>1,2,3</sup>, Марченкова М.А.<sup>4</sup>, Рыков И.В.<sup>5</sup>, Никитин К.С.<sup>6</sup>, Дубинина Т.В.<sup>5,7</sup>,  
Набатов Б.В.<sup>4</sup>, Усольцева Н.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский политехнический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов, Иваново, Россия

<sup>3</sup>Государственный университет просвещения, Мытищи, Россия

<sup>4</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

<sup>5</sup>Московский государственный университет им М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>6</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>7</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия

[alexkazak86@gmail.com](mailto:alexkazak86@gmail.com)

Актуальность представленного исследования заключается в том, что при комплексном теоретико-экспериментальном подходе, можно целенаправленно менять физические и химические свойства материалов на основе тонких пленок производных фталоцианина, в зависимости от предъявляемых к ним требований. Они имеют комбинацию свойств, необходимых для их эффективного применения в нанoeлектронных устройствах. Использование Ленгмюровских методов получения плавающих слоев и тонкопленочных материалов дает возможность получать не только структурированные

однокомпонентные слои с молекулярным контролем их толщины, но и создавать усложненные структуры с желаемой комбинацией различных веществ. Контроль структуры наноматериалов на различных стадиях их формирования позволяет существенно улучшить оптические и фотовольтаические, характеристики получаемых образцов. В ряду производных фталоцианина наиболее интересными соединениями являются производные нафталоцианина из-за возможности поглощать свет в областях наибольшей активности солнечного света. Такое поглощение должно способствовать повышению эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую.

Таким образом, в данной работе объектами исследования являлись производные нафталоцианина симметричного строения. Для создания новых эффективных малодефектных тонкопленочных материалов на основе производных фталоцианина определялась структура получаемых тонких пленок с использованием ряда современных методов исследования и изучались их оптические свойства.

*Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ (грант № FZZM-2023-0009). Работа выполнена при финансовой поддержке Московского политехнического университета в рамках гранта имени Петра Капицы, выполнения работ по государственному заданию Федеральному научно-исследовательскому центру “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и частично при поддержке РФФИ и Ивановской области (грант № 20-47-370002).*

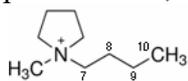
## ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПИРРОЛИДИНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ОКСИДА КРЕМНИЯ

Раменская Л.М., Гришина Е.П., Кудрякова Н.О.

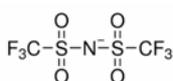
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

lmr@isc-ras.ru

Наноккомпозитные материалы на основе ионных жидкостей (ИЖ) и природных неорганических минералов имеют большой практический интерес. В качестве квазитвердых электролитов с ионной проводимостью они являются альтернативой традиционным жидкостным электролитам при использовании в различных электротехнических устройствах, таких, как химические источники тока, топливные элементы, электрохимические конденсаторы. Эксплуатационные характеристики таких изделий лимитируются в основном свойствами ограниченной ИЖ, то есть находящейся внутри неорганической матрицы в условиях пространственного ограничения (поры и межчастичные зазоры). Свойства ограниченной ИЖ, в частности значения температуры разложения, могут отличаться от свойств объемной ИЖ.



Pyr11<sup>+</sup>



TFSI<sup>-</sup>



DCA<sup>-</sup>

В данной работе методом TG (DTG) анализа изучали термическую устойчивость наноккомпозитов (НК) состава  $\text{Pyr}x\text{X}-x\text{SiO}_2$ , где  $\text{SiO}_2$  – Аэросил А80 (размер пор  $\sim 80$  нм),  $\text{Pyr}x^+$  – катион 1-бутил-3-метилпирролидиния,  $\text{X}^-$  – дицианамид ( $\text{DCA}^-$ ) и бис(трифторметилсульфонил)имид ( $\text{TFSI}^-$ ) анионы,  $x$  (вес %) – концентрация  $\text{SiO}_2$ .

Наноконпозиты готовили при 20 °С путем интенсивного механического перемешивания высушенных образцов исходных компонентов Устойчивые к осаждению НК были получены при  $x\text{SiO}_2 = 4.5, 6.0, 7.5$  и  $8.1$  вес % ( $X^- = \text{DCA}^-$ ) и  $x\text{SiO}_2 = 2.3, 3.4$  и  $6.7$  вес % ( $X^- = \text{TFSI}^-$ ). Образцы ИЖ и НК нагревали со скоростью 10 град/мин до температуры 700 °С. Из полученных кривых TG (DTG) определяли значения температур начала разложения ( $T_{\text{onset}}$  – потеря основной массы вещества), пика разложения ( $T_{\text{peak}}$ ) и убыли массы ( $\Delta m$ ) образцов.

Установлено, что исходная ионная жидкость PyrrTFSI обладает высокой термической стабильностью и разлагается при температуре  $T_{\text{onset}} > 400$  °С. Ионная жидкость PyrrDCA – менее устойчива, чем PyrrTFSI и разлагается при температуре  $T_{\text{onset}} < 300$  °С. Термограмма гидрофильного PyrrDCA включает четыре стадии: первая стадия ( $T_{\text{peak1}} = 58$  °С) связана с удалением воды, следующие три стадии ( $T_{\text{peak2}} = 302$  °С,  $T_{\text{peak3}} = 422$  °С и  $T_{\text{peak4}} = 496$  °С) соответствуют деструкции катиона и аниона. Разложение гидрофобного PyrrTFSI протекает в одну стадию ( $T_{\text{peak}} = 456$  °С).

Термограммы НК включают те же стадии, что и кривые исходных ИЖ. Отмечено, что с увеличением концентрации  $\text{SiO}_2$  значения  $T_{\text{onset}}$  уменьшается на 10 °С для композитов на основе  $\text{DCA}^-$  и практически не изменяется для композитов на основе  $\text{TFSI}^-$ , при этом значение температуры пика глобального разложения  $T_{\text{peak}}$  уменьшаются для  $\text{DCA}^-$ - и увеличиваются для  $\text{TFSI}^-$ -содержащих композитов нелинейно.

Из полученных данных следует, что приготовленные НК обладают высокой термической стабильностью; незначительное снижение температуры разложения НК относительно температуры разложения исходной ИЖ обусловлено взаимодействием компонентов; механизм и температура разложения объемной и ограниченной оксидом кремния пирролидиниевой ионной жидкости зависят от природы аниона.

## ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ИОНОГЕЛЕЙ СОСТАВА PyrrDCA (PyrrTFSI) – $\text{SiO}_2$

Раменская Л.М., Гришина Е.П., Кудрякова Н.О.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

lmr@isc-ras.ru

Ионные жидкостей (ИЖ), инкорпорированные в природные неорганические минералы, образуют ионогели и рассматриваются как новые нано-структурированные композитные материалы. Благодаря высокой ионной проводимости, термической устойчивости и отсутствию текучести, они являются перспективными электролитами в производстве аккумуляторов, электрохимических конденсаторов, топливных элементов и других накопителей электрической энергии. Ионная жидкость, иммобилизованная пористым материалом с высокоразвитой внутренней поверхностью, находится в условиях пространственного ограничения. Свойства ограниченной ИЖ, в частности, значения температур плавления и кристаллизации, могут отличаться от свойств объемной ИЖ. Поэтому, изучение фазового поведения наноконпозитов (НК) является актуальной задачей.

В данной работе методом DSC анализа изучали фазовое поведение НК на основе ИЖ 1-бутил-3-метилпирролидиния дицианамид (PyrrDCA) и 1-бутил-3-метилпирролидиния бис(трифторметилсульфонил)имида (PyrrTFSI). В качестве

неорганической матрицы использовали SiO<sub>2</sub> (Аэросил А80, размер пор ~80 нм). НК синтезировали методом прямого смешения исходных веществ в вибрационной мешалке при комнатной температуре. Установлено, что устойчивые к расслоению ионогели образуются в узком интервале концентраций SiO<sub>2</sub>. Серия НК состава PyrrX-xSiO<sub>2</sub> была приготовлена при  $x$  от 4.5 до 8.1 вес % и от 2.3 до 6.7 вес % для X<sup>-</sup> = DCA<sup>-</sup> и TFSI<sup>-</sup> соответственно. Термограммы DSC регистрировали в интервале температур от -120 до 100 °С, скорость нагрев/охлаждение 10 град/мин. Значения температур стеклования ( $T_g$ ), кристаллизации ( $T_{cc}$ ), твердофазного перехода ( $T_{ss}$ ) и плавления ( $T_m$ ) определяли в цикле нагрева, как начальные температуры,  $T_g$  – середина скачка на DSC кривой.

Из полученных термограмм следует, что исходные DCA<sup>-</sup> и TFSI<sup>-</sup> ИЖ стеклуются соответственно при  $T_g = -101.5$  и  $-87.1$  °С и при дальнейшем нагреве показывают различное фазовое поведение: DCA<sup>-</sup> остается в состоянии стекла, размягчается и переходит в жидкое состояние; TFSI<sup>-</sup> расстекловывается при  $T_{cc} = -57.5$  °С с образованием метастабильной твердой фазы, затем при  $T_{ss} \sim -40$  и  $-30$  °С образует ряд последовательных мезофаз и плавится при  $T_m = -11$  °С. Термограммы НК в целом подобны термограммам исходных ИЖ, при этом наблюдаются отклонения параметров фазовых переходов от исходных значений. Установлено, что с увеличением xSiO<sub>2</sub> значение  $T_g$  композита DCA<sup>-</sup> уменьшается на 10 °С, значения  $T_g$  и  $T_{cc}$  композита TFSI<sup>-</sup> увеличиваются на 4 °С. Заметные изменения отмечены на стадии плавления и твердофазных переходов TFSI<sup>-</sup> содержащих композитов: с ростом xSiO<sub>2</sub> значения  $T_{ss}$  и  $T_m \ll 0$  °С и увеличиваются нелинейно.

Полученные результаты показывают, что фазовое поведение НК зависит от природы аниона ИЖ; изменение параметров фазовых переходов обусловлено взаимодействием с оксидом кремния и конформационной перестройкой TFSI<sup>-</sup> аниона. Инкорпорированные ИЖ находятся в жидком (расплавленном) состоянии в области отрицательных температур, что обеспечивает высокие значения ионной проводимости НК.

### **ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ ГОМО- И ГЕТЕРОМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ БОРДИПИРРИНА**

Усольцев С.Д.<sup>1,2</sup>, Молчанов Е.Е.<sup>1,2</sup>, Бобров А.В.<sup>1,2</sup>, Ксенофонтова К.В.<sup>1,2</sup>, Шагурин А.Ю.<sup>1</sup>,  
Марфин Ю.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия*

<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*  
*sergeyusoltsev@isuct.ru*

Борфторидные комплексы дипиррина (BODIPY) обладают высоким потенциалом применения в технологиях микровизуализации и экспрессной оценки параметров среды. Основные причины их высокой востребованности в области молекулярной сенсорики – высокие квантовые выходы флуоресценции, коэффициенты молярной экстинкции, простота синтетической модификации и широкий набор известных способов достижения сенсорного отклика на ряд параметров среды.

Современная научная периодика непрерывно пополняется информацией о новых молекулярных сенсорах различных параметров среды, однако эти флуорофоры (за редкими исключениями) не встречаются в биотехнологической практике. Ограничения

применимости соединений связаны с широким диапазоном внешних факторов, нарушающих линейность отклика в реальных средах.

Наши предшествующие исследования позволили проанализировать эффекты агрегации с новой степенью точности [1], а также позволили воспроизвести информацию об агрегационном поведении соединений *in silico* [2]. Полученных результатов, однако, недостаточно для однозначного определения вклада агрегационных процессов в сенсорные свойства соединений, такая задача является следующим логическим шагом в исследованиях.

Ряд производных BODIPY, отличающихся природой функциональных заместителей, проанализирован спектральными методами в средах, способствующих агрегационным взаимодействиям. В работе обсуждаются общие и различные эффекты агрегации соединений на их спектральные свойства в зависимости от природы заместителей и условий протекания процесса. В частности, рассмотрено влияние гомомолекулярных взаимодействий на сенсорный отклик соединений и обсуждаются возможности выделения спектральных эффектов агрегации из совокупного отклика.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 22-73-10167)*

1. S.D. Usoltsev, O.A. Raitman, A.V. Shokurov, Y.S. Marfin. *J. Mol. Liq.*, 2023, **375**, 121380.
2. S. Usoltsev, A. Shagurin, Y. Marfin. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, **23**, 10955.

## АКТИВИРОВАННОЕ МУЛЛИТООБРАЗОВАНИЕ В КАОЛИНИТ-БАЙЕРИТОВОЙ СМЕСИ

Филатова Н.В., Косенко Н.Ф.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
zyanata@mail.ru*

В условиях обычного нагревания каолинит при 1200–1400 °С превращается хорошо закристаллизованный орторомбический муллит, сопровождаемый кристобалитом. Данный муллит, называемый первичным, способен образовываться с 800 °С. Его количество составляет ~50 % от массы исходного каолина. Для получения монофазного муллита (первичного + вторичного) необходимо введение дополнительного количества оксида алюминия.

В качестве дополнительного источника  $Al_2O_3$  нами был использован синтезированный методом осаждения байерит  $Al(OH)_3$ . При нагревании в смеси каолинита и байерита образуются аморфные фазы метакаолинита, кремниевой шпинели, переходных форм оксида алюминия, имеющие повышенную реакционную способность. На процесс минералообразования большое влияние оказывает режим термообработки веществ, в том числе скорость подъема температуры в печи. При медленном нагревании реакционной смеси происходит постепенная рекристаллизация твердой фазы, снижение ее удельной поверхности и залечивание дефектов (термическая пассивация). Быстрый обжиг позволяет сохранить значительную часть накопленных при термолизе дефектов, т.е. наблюдается термическая активация. Целью настоящей работы являлось изучение влияния механоактивации каолина и термического режима на процесс муллитообразования в смеси каолин – байерит.

Ударно-стирающая нагрузка в планетарной мельнице приводила к разупорядочению структуры каолинита (уменьшению термоэффекта отщепления гидроксогрупп, снижению индекса Хинкли с 1,76 до 1,63), а также к увеличению содержания муллита практически до 100 % от теоретически возможного. Каолин и байерит брали в количествах, обеспечивающих соотношение  $Al:Si = 3:1$ . Тщательно перемешанные исходные вещества прессовали в таблетки под давлением 200 МПа в присутствии поливинилового спирта. Образцы обжигали, соблюдая заданный скоростной режим разогрева печи. Для сравнения определяли выход муллита из чистого каолинита, засыпанного в тигель, при скорости нагрева 3, 10 и 20 °С/мин.

Изучение влияния режима термообработки каолинита на муллитообразование показало, что с увеличением скорости нагрева от 3 до 20 °С/мин выход муллита в интервале 900–1150 °С повышался, стремясь к постоянной величине выхода при 1300 °С. В то же время быстрый нагрев (10 °С) реакционной смеси *каолинит + байерит* приводил к образованию меньшего количества продукта (около 80 % при 1300 °С). При таком обжиге таблетки растрескивались из-за выделения при термолизе исходных веществ большого количества паров воды; нарушался тесный контакт между реагентами; ухудшались условия диффузии ионов, необходимой для формирования новой фазы. Замедленный подъем температуры (3 °С/мин) позволял повысить выход муллита до 93 %. Наилучшие результаты были получены при режиме, включающем в себя медленный подъем температуры (3 °С/мин) до 550 °С, затем быстрый нагрев (10 °С/мин) в интервале 550–950 °С с последующим замедлением (3 °С/мин) выше 950 °С. При этом был достигнут максимальный выход муллита, приближающийся к 100 %.

## СИНТЕЗ МАГНЕЗИОХРОМИТА МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ КСЕРОГЕЛЕЙ

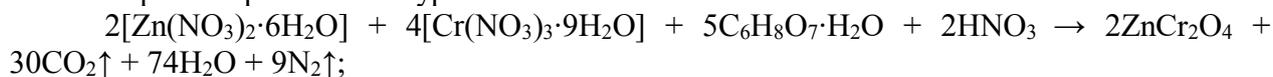
Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Павлова К.А.

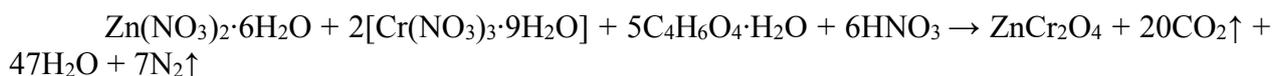
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*  
*zyanata@mail.ru*

Цинкхромитовая шпинель  $ZnCr_2O_4$  – единственное химическое соединение в системе  $ZnO - Cr_2O_3$ ; имеет характерную для шпинелей структуру  $Fd\bar{3}m$  ( $n=8$ ). Благодаря своим магнитным, каталитическим, фотокаталитическим, прочностным свойствам, высокой температуре плавления (около 2000 °С) данное соединение находит применение в разных отраслях промышленности, в том числе в качестве керамического пигмента. Для его синтеза используют различные методы: керамический, гидротермальный синтез, совместное осаждение, горение в растворах, золь-гель метод и др. Универсальным и достаточно простым способом, не требующим использования высокотемпературной обработки, является метод горения ксерогелей, полученных из концентрированных растворов солей нитратов и восстановителей.

В данной работе использовали нитраты цинка  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и хрома  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  как окислителей и лимонную  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  и янтарную кислоту  $C_4H_6O_4 \cdot H_2O$  как топливо.

Горение протекало по уравнениям:





Горение в основном было беспламенным, с искрами по всей поверхности от точки возгорания, заканчивалось очень быстро. Продукты в значительной степени были рентгеноаморфными. Кратковременный отжиг при 700 °С способствовал образованию хорошо закристаллизованной однофазной шпинели  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .

По данным ИК-спектрального анализа, порошки до отжига содержали остаточные нитрат-ионы из исходных солей (интенсивная полоса около 1300–1400  $\text{cm}^{-1}$ ). С возрастанием температуры обжига прекурсоров полосы для ОН-групп и воды уменьшаются и усиливаются полосы в низкочастотной области для колебаний связей между катионами металлов Zn–O и Cr–O в тетраэдрической и октаэдрической координации.

Электронно-микроскопические изображения продуктов горения до отжига указывают на образование кристаллических агрегатов размерами от 100 нм до 4–5 мкм. После отжига при 700°С обращают на себя внимание частицы преимущественно изометрической формы.

Для порошков, синтезированных с янтарной кислотой, максимальная дисперсность (124  $\text{m}^2/\text{г}$ ) получена в условиях 20 % избытка топлива после термообработки. При этом размер пор был минимальным (до 10 нм). Удельная поверхность порошка шпинели, полученного с использованием лимонной кислоты, без термообработки существенно выше (91  $\text{m}^2/\text{г}$ ), чем после отжига (29  $\text{m}^2/\text{г}$ ). Минимальную дисперсность (около 20  $\text{m}^2/\text{г}$ ) имела шпинель, синтезированная с янтарной кислотой без отжига, для которой были наиболее характерны поры размером до 40 нм.

Оценена фотокаталитическая активность синтезированных порошков по реакции разложения модельного красителя Родамина Б в водном растворе под действием ультрафиолетового излучения.

## УФ- СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ПОЛИМЕРНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Боровикова Л.Н., Валуева С.В.

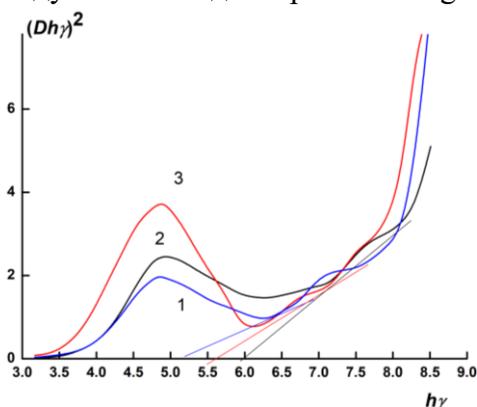
*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
*diadora3@mail.ru*

Синтез наночастиц (НЧ) металлов, стабилизированных синтетическими полимерами и биополимерами, позволяет получать гибридные полифункциональные наноматериалы (НМ) с широким спектром различных свойств. Определяющим фактором использования НМ являются их физико-химические свойства, которые зависят от природы полимерного стабилизатора (ПС) и НЧ.

В настоящей работе НЧ серебра ( $\text{Ag}^0$ ) были получены при восстановлении азотнокислого серебра боргидридом натрия, в присутствии водорастворимых ПС близкой молекулярной массы, но различного химического строения и топологии: бычьим сывороточным альбумином, статистическими сополимерами 4-акрилоилморфолина (СП-1) или 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозы (СП-2) с 2-диметиламиноэтилметакрилатом. Были сняты спектры поглощения полученных наноматериалов ПС/ $\text{Ag}^0$  в УФ- и видимой

областях спектра. Для значений оптической плотности в точке максимума, стабилизированных НЧ  $Ag^0$ , наблюдалась следующая зависимость:  $D(СП-2/Ag^0) > D(СП-1/Ag^0) > D(БСА/Ag^0)$ . Была рассчитана ширина запрещенной зоны  $E_g$  – минимальной энергии, необходимой для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости металлов. Величина этого параметра во многом определяет электрические и оптические свойства НМ, а также может отразиться на изменении размеров НЧ, и как следствие - на эффективности стабилизации НЧ полимером.

Расчет  $E_g$  был проведен вблизи края полосы спектра поглощения по уравнению  $Dh\nu = (h\nu - E_g)^n$ , где  $D$  - величина оптической плотности,  $h$  - постоянная Планка,  $\nu$  - частота фотонов,  $n$  - параметр, который связан с различными типами электронных переходов (в нашем случае  $n = 1/2$ ). На рис. 1 представлены графики зависимости  $(Dh\nu)^2 = f(h\nu)$  для исследуемых нанодисперсий ПС/ $Ag^0$ .



**Рис. 1.** Зависимость  $(Dh\nu)^2 = f(h\nu)$  для серебросодержащих нанодисперсий на основе: бычьего сывороточного альбумина (кривая 1); сополимера 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозы с 2-диметиламиноэтилметакрилатом (СП-1) (кривая 2) и 4-акрилоилморфолина с 2-диметиламиноэтилметакрилатом (СП-2) (кривая 3).

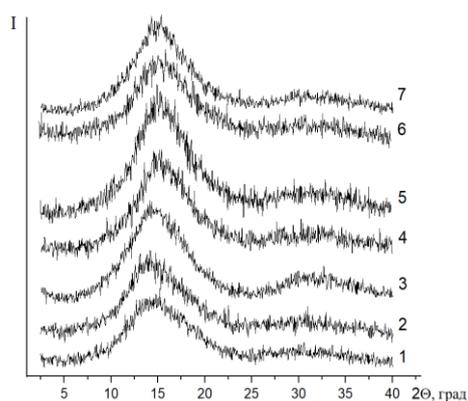
Расчеты показали, что для бычьего сывороточного альбумина  $E_g = 5.3$  эВ; для СП-1  $E_g = 6.0$  эВ; для СП-2  $E_g = 5.6$  эВ, т. е. величина параметра  $E_g$  возрастает в ряду  $(БСА/Ag^0) < (СП-2/Ag^0) < (СП-1/Ag^0)$ . Это антибатно изменению величины оптической плотности в точке максимума для этих нанодисперсий. Таким образом, величина параметра  $E_g$  зависит от химического строения и надмолекулярной организации ПС (наибольшее значение величины  $E_g$  достигается при использовании в качестве ПС сополимера СП-1)). Изменение величины параметра  $E_g$  и оптической плотности в точке максимума для изученных ПС позволяет утверждать, что химическое строение и топология ПС влияют на эффективность стабилизации НЧ в дисперсии. Это, в свою очередь, может сказаться на электрических и оптических свойствах синтезируемых НМ.

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА И ГРАФТ-СОПОЛИМЕРОВ

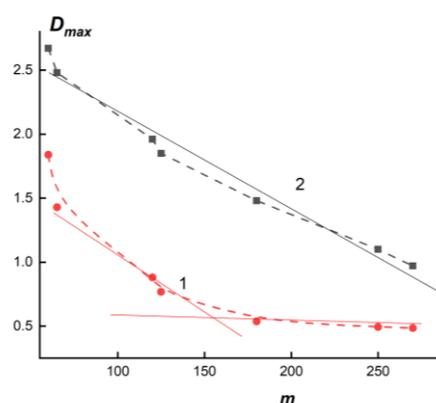
Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Волков А.Я., Иванов И.В., Якиманский А.В.  
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия  
[svalu67@mail.ru](mailto:svalu67@mail.ru)

Наночастицы (НЧ) металлов/металлоидов, стабилизированные высокомолекулярными соединениями, представляют собой гибридные полифункциональные наноматериалы с широким спектром физико-химических и медико-биологических свойств. В частности, амфифильные молекулярные щетки или графт-

сополимеры (графт-СП) с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК), при высоких значениях степени полимеризации  $m$  боковых цепей и плотности их прививки  $f_{in}$ , можно потенциально использовать в качестве наноконтейнеров при адресной доставке лекарственных препаратов (агентов). В настоящей работе в качестве загружаемого агента использовали гидрофобные НЧ биогенного элемента селена в нуль-валентной форме ( $Se^0$ ), обладающие комплексом уникальных биомедицинских свойств. Синтез селенсодержащих нанодисперсий  $Se^0$ /графт-СП проводился в присутствии графт-СП с  $f_{in}=100\%$  и варьируемой степенью полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК ( $m = 60-270$ ). По данным рентгеноструктурного анализа образцы свободных графт-СП (не загруженных НЧ  $Se^0$ ) слабокристаллические. На картине дифракции для образцов с короткими боковыми цепями ( $m = 60$  и  $65$ ) в области углов рассеяния  $2\Theta = 10^\circ - 25^\circ$  наблюдался ряд накладывающихся друг на друга рефлексов (рис. 1, кривые 1 и 2). При дальнейшем увеличении степени полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК наблюдался небольшой сдвиг рефлексов в сторону больших углов (рис. 1, кривые 3,4,6,7). Некоторое сужение рефлексов на дифрактограмме образца с  $m = 180$  (рис. 1, кривая 5) свидетельствует о большей упорядоченности и более плотной упаковке этого образца по сравнению с образцами 3,4,6 и 7, т. е. этот образец соответствует особой точке по параметру  $m$ . Спектры поглощения в УФ/видимой области для всех исследованных селенсодержащих нанодисперсий, так же, как и для свободных щеток, имели выраженный (при  $\lambda_{max}=245$  нм) максимум оптической плотности  $D_{max}$ , а также - «плечо» в интервале  $\lambda = 260-290$  нм, сдвинутое, по сравнению со свободными графт-СП, в «синюю область». Во всех случаях наблюдалось возрастание величины оптической плотности  $D$  при переходе от свободных графт-СП к наносистемам графт-СП/ $Se^0$ , т.е. в случае наносистем имело место суперпозиция вкладов в величину оптической плотности от графт-СП и НЧ  $Se^0$ . При этом, как и в случае свободных графт-СП, наблюдалась зависимость  $D \sim 1/m$ . Зависимость  $D_{max}=f(m)$  при  $\lambda_{max}=245$  нм для свободных щеток имела параболический вид (касательные, проведенные к ветвям параболы, пересекаются вблизи особой точки  $m=180$ ), а для загруженных щеток эта зависимость имела линейный характер (рис. 2).



**Рис. 1.** Дифрактограммы графт-СП с варьируемым параметром  $m$  равным 60, 65, 120, 125, 180, 250 и 270 (кривые 1-7 соответственно).



**Рис. 2.** Зависимость  $D_{max}=f(m)$  при  $\lambda_{max}=245$  нм для графт-СП (кривая 1) и графт-СП, загруженных НЧ селена (кривая 2).

## О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ТЕРНАРНОЙ СИСТЕМЕ Ti6Al4V

Мясниченко В.С., Ершов П.С., Базулев А.Н., Весесов С.А., Серов С.В., Слобняков Н.Ю.  
Тверской государственный университет, Тверь, Россия  
*nsdobnyakov@mail.ru*

Бинарные [1-3] и тернарные [4] наночастицы на основе титана активно исследуются в компьютерных экспериментах с использованием метода молекулярной динамики. Однако даже с учетом наших прошлых работ [1-4] отдельные аспекты структурообразования в тернарных наночастицах Ti6Al4V остаются неизученными, а многообразие их сценариев, прежде всего, от условий молекулярно-динамического эксперимента требует дальнейших исследований. Кроме того, остается открытым вопрос апробации параметров потенциала сильной связи [5], а также наследование или исчезновение определенных структурных мотивов при изменении размеров тернарных наночастиц. В данной работе мы планируем сопоставить изменение фазового состава тернарной наночастицы Ti6Al4V, содержащей 506 и 5083 атомов. Охлаждение тернарной наночастицы Ti6Al4V проводилось в диапазоне от температуры выше температуры плавления для данного размера до 300 К со скоростью 0,4 К/пс. На рис. 1 представлены температурные зависимости, характеризующие изменение фазового состава тернарной наночастицы Ti6Al4V. Установлено, что с увеличением размера тернарной наночастицы Ti6Al4V происходит уменьшение доли ГПУ фазы в пользу ГЦК и ОЦК фаз.

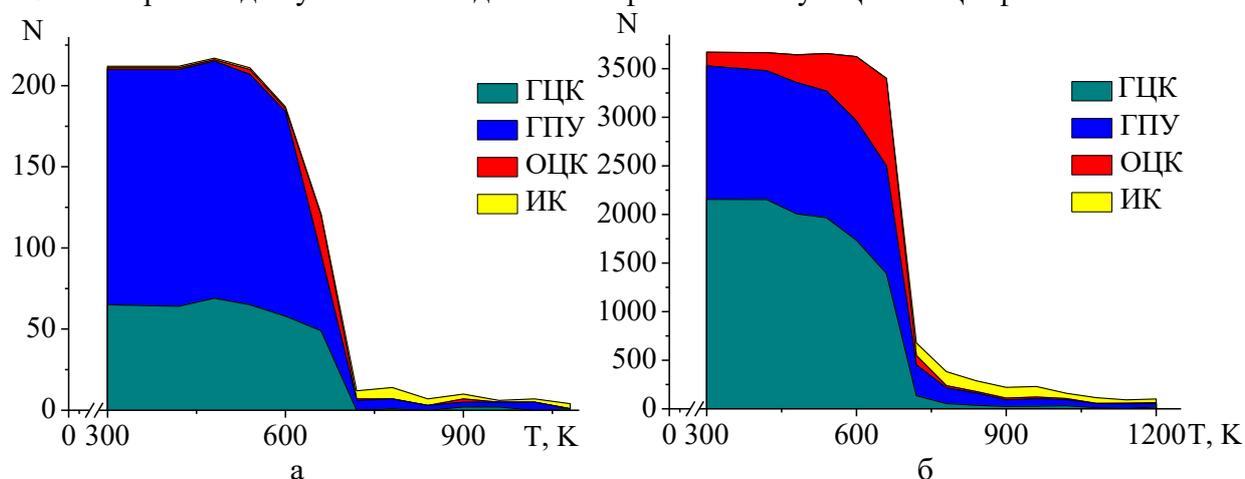


Рис. 1. Изменение фазового состава тернарной наночастицы Ti6Al4V: а – 506, б – 5083 атома.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).*

1. V.S. Myasnichenko, N.Yu. Sdobnyakov et al. *Journal of Nano Research*, 2020, **61**, 32-41.
2. В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, и др. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 2020, **17**, 355-362.
3. N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov et al. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, **2052**, 012038.

4. N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, **238**, 121895.

5. F. Cleri, V. Rosato. *Physical Review B*, 1993, **40** (1), 22-33.

## ЗАВИСИМОСТЬ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В НАНОЧАСТИЦАХ Pd-Pt ПРИ НАЛИЧИИ ДОПАНТА

Непша Н.И., Соколов Д.Н., Митинев Е.С., Тактаров А.А., Сдобняков Н.Ю.  
*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*  
*nsdobnyakov@mail.ru*

В данной работе исследованы сценарии структурообразования в наночастицах (НЧ) Pd-Pt, в качестве допанта выступает Ni. В качестве метода моделирования использовались два альтернативных метода: метод молекулярной динамики (реализованный в ПО LAMMPS) [1] и метод Монте-Карло (схема Метрополиса) [2]. Межатомное взаимодействие описывалось потенциалом сильной связи – потенциалом Гупта [3]. По результатам серий компьютерных экспериментов было установлено, что атомы Pd имеют повышенную сегрегацию к поверхности. Данный факт может оказывать существенное влияние на адсорбцию CO [4], также известно, что тернарные наночастицы Ni-Pd-Pt обладают превосходной каталитической активностью [5]. С ростом концентрации атомов Ni повышаются температуры плавления и кристаллизации НЧ. В процессе охлаждения формируется кристаллическая ГЦК структура с включениями ГПУ фазы.

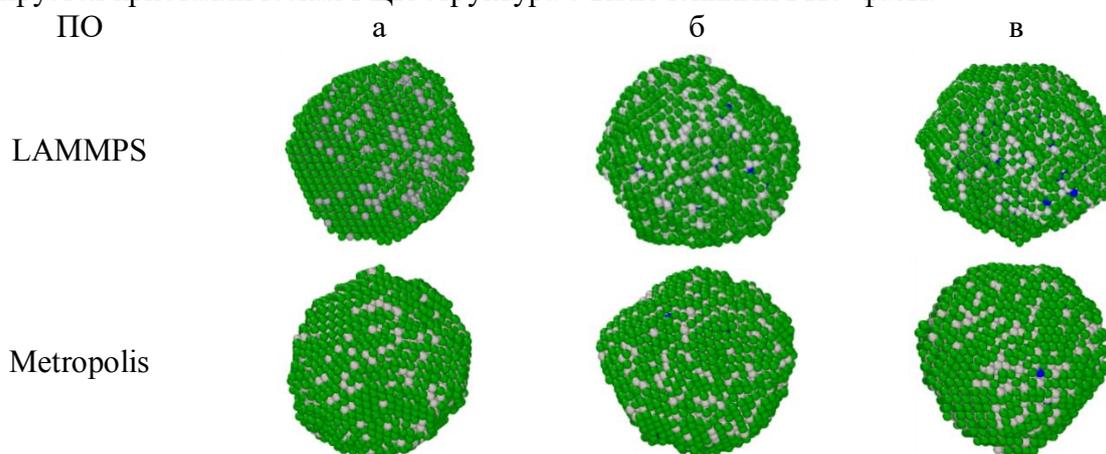


Рис. 1. Пример конечных конфигураций систем Pd-Pt с различным содержанием Ni. Зелёные – атомы палладия, серые – атомы платины, синие – атомы никеля. Исследуемый процент допанта Ni: а – 0%, б – 5%, в – 10%.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).*

1. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. – Режим доступа: [www.url: http://lammps.sandia.gov](http://lammps.sandia.gov). – 15.02.2023.

2. Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – 1 с.
3. F. Cleri, V. Rosato. *Physical Review B*, 1993, **48**(1), 22-33.
4. P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijera, D.M. Rayner. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 6144-6149.
5. W. Hong, Y. Liu, J. Wang, E. Wang. *Journal of Power Sources*, 2013, **241**, 751-755.

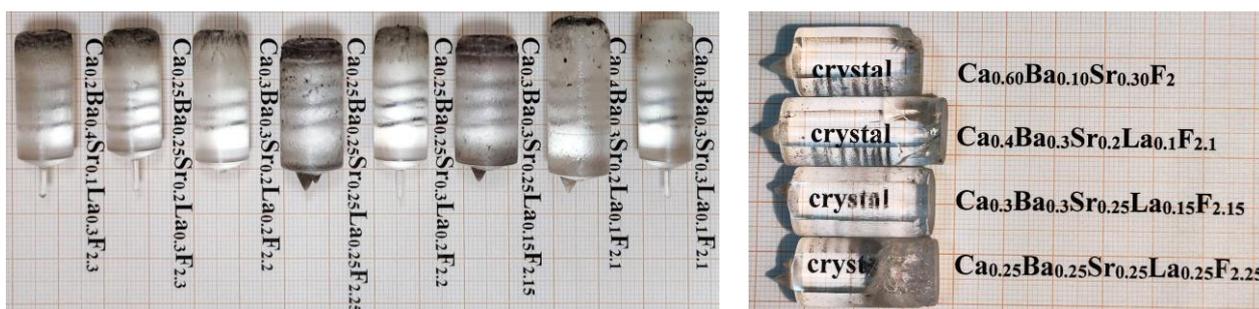
## ВЫРАЩИВАНИЕ, ОДНОРОДНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФЛЮОРИТОВОЙ СТРУКТУРЫ В СИСТЕМЕ $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--BaF}_2\text{--LaF}_3$

Бучинская И.И.<sup>1</sup>, Каримов Д.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия  
buchinskayaii@gmail.com*

Сплавы, содержащие 5 и более компонентов в равных долях, получили название высокоэнтропийных (ВЭС; high-entropy alloys, HEAs). Очевидно, что они находятся в замороженном высокотемпературном состоянии и не стабильны при низких температурах. Но, при условии медленной атомной диффузии, ВЭС могут демонстрировать стабильность, достаточно высокую для их практического использования [1]. В последнее время класс высокоэнтропийных сплавов пополнили эквимольярные композиции оксидов, карбидов, нитридов, боридов и силицидов. Есть данные о синтезе высокоэнтропийной фторидной керамики  $\text{CeNdCaSrBaF}_{12}$  [2]. В [3] сообщается о выращивании кристаллов тройного фторида  $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--BaF}_2$  в области составов, близких к  $\text{CaSrBaF}_6$ , с высокой степенью однородности (в пределах 10 ат.%). Эта кристаллическая матрица является подходящей для легирования редкоземельными ионами с целью получения функциональных монокристаллических или керамических материалов видимого и ИК-диапазонов.

В настоящей работе методом вертикальной направленной кристаллизации (Бриджмена) выращены 4-компонентные однофазные кристаллы системы  $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--BaF}_2\text{--LaF}_3$  разных составов (см. фото). Распределение компонентов по длине кристаллов изучено с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Кристалл  $\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{F}_{2.25}$  в нижней половине визуально однороден, без ячеистой субструктуры. Изменение концентрации катионов по его длине составляет  $\pm 1\text{--}2$  ат.% для  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  и  $\pm 4$  ат.% для  $\text{Sr}^{2+}$ . Факторы, влияющие на однородность кристаллов, требуют дополнительного исследования. Сняты спектры пропускания наиболее однородных образцов.



Выращенные многокомпонентные кристаллы подходят в качестве кристаллических матриц для ап-конверсионных люминофоров и основы для получения оптической фторидной керамики.

1. Рогачев А.С. // *Физика металлов и металловедение*, 2020, **121**(8), 807–841. <https://doi.org/10.31857/S0015323020080094>
2. Chen X., Wu Y. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2019, **103**(2), 750–756. <https://doi.org/10.1111/jace.16842>
3. Ушаков С.Н., Усламина М.А., Пыненко А.А. и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2021, **23**(1), 101–107. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3310>

### КСЕРОГЕЛИ ФТОРИДОВ $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_3$ ( $R = \text{La}, \text{Sc}$ )

Бучинская И.И.

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
 ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия  
 buchinskayaii@gmail.com*

В недавних работах [1–3] отмечалась способность некоторых неорганических фторидов (гексагональной тисонитовой структуры –  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{PrF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ , и кубической флюоритовой –  $\text{Sr}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ ,  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Bi}$ ,  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Yb}$ ) образовывать ксерогели – твердые продукты сушки гелей, с высокой пористостью и развитой площадью поверхности. Их свойства сильно зависят от условий сушки. Существуют способы получения монолитного материала с разной степенью пористости при сушке в нормальных и сверхкритических условиях, с добавлением ПАВ и заменой дисперсионной среды. Под действием капиллярных сил происходит разрушение монолитной структуры, материал растрескивается на микро- и миллиметровые фрагменты, содержащие в свою очередь микротрещины и усадочные раковины. В результате сушки при умеренной температуре и атмосферном давлении удастся получить стеклообразные монолитные образцы. Это оптически прозрачные объекты с многоуровневой фрактальной структурой из наноразмерных частиц [2, 3].

В данной работе синтезированы гели  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{PrF}_3$  и  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Sc}$ ;  $x < 0.07$ ) из соответствующих водных растворов хлоридов и нитратов путем добавления 46% раствора фтористоводородной кислоты. Из них получены твердые прозрачные ксерогели в результате естественного высушивания на воздухе. Рентгенофазовый анализ показал

однофазность всех образцов и принадлежность к структуре тисонита. Области когерентного рассеяния, рассчитанные по формуле Селякова-Шерера, составили  $\sim 20$  нм.

Ниже последовательно приведены фотографии аквагеля и ксерогелей  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_3$  и  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$ .



Полученные формы неорганических фторидов благодаря своей прозрачности и простоте синтеза могут быть интересны в качестве оптических стеклообразных покрытий и матриц для изоморфного введения активных ионов.

1. Кузнецов С.В., Фёдоров П.П., Воронов В.В. и др. // *Журн. неорганической химии*, 2010, **55**(4), 536–545.
2. Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Федоров П.П. и др. // *Неорганические материалы*, 2013, **49**(11), 1242–1246. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13110109>
3. Бучинская И.И., Сорокин Н.И. // *Журн. неорганической химии*, 2022, **68**(7), в печати.

### ВЛИЯНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА В СИСТЕМЕ О-ТЕРФЕНИЛ – НАФТАЛИН НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Покинтелица Е.А., Щебетовская Н.В.

*ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»,  
Макеевка, ДНР, Россия  
lnk0013@gmail.com*

Методами циклического и дифференциального термического анализа изучены особенности кристаллизации эвтектического сплава углеводов 79.5 вес.% о-терфенила (о-Т) и 20.5 вес.% нафталина (Н).

Установлено, что после изотермических выдержек переохлажденных расплавов и дальнейшем их нагревании фиксируются плато плавления при температуре  $T_L=304$  К, свидетельствующие о том, что в процессе выдержки (рис.) расплав кристаллизуется. С увеличением времени изотермической выдержки метастабильного расплава, либо времени пребывания расплава (без выдержки) в переохлажденном состоянии увеличивается длина плато плавления в последующем цикле, что свидетельствует об увеличении степени кристалличности образца.

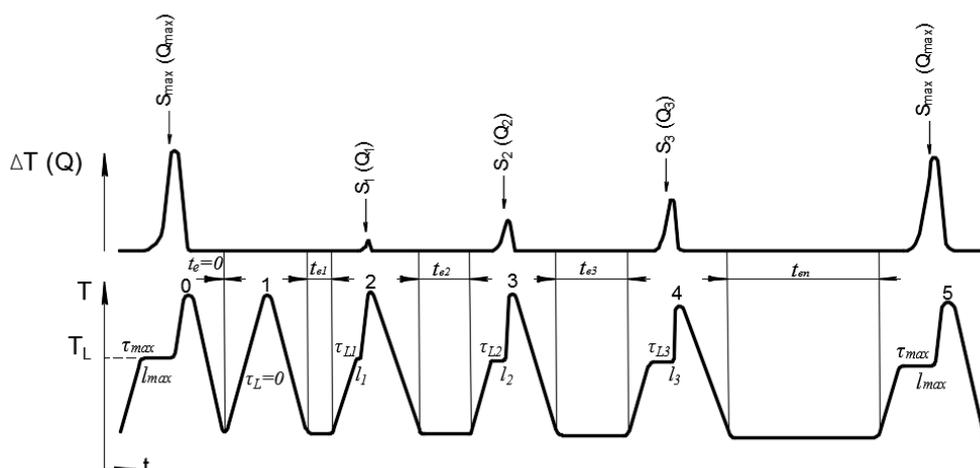


Рис. Схематические ЦТА- и ДТА-термограммы, отражающие влияние продолжительности изотермических выдержек расплава эвтектического состава 20.5 % Н-79.5 % о-Т на длительность плавления от цикла к циклу.

Видно, что данный сплав при охлаждении переходит в стеклообразное состояние без признаков кристаллизации на термограммах. Однако, при его нагревании фиксируются эндозффекты плавления, что свидетельствует о том, что в процессе охлаждения все же происходит медленное затвердевание.

На основании этого предложен способ определения степени кристалличности  $\eta_i$  по продолжительности плавления  $\tau_i$  (или по длине плато плавления  $l_i$ , или по теплотам плавления  $Q_i$ ):  $\eta_i = \tau_i / \tau_{max}$ ,  $\eta_i = l_i / l_{max}$ ,  $\eta_i = Q_i / Q_{max}$  (рис.), где индексом *max* обозначены максимальные значения этих величин. Значения  $\eta_i$  были использованы в уравнении Аврами-Колмогорова  $\eta_i = 1 - \exp(-Z \cdot t^n)$  для расчета константы кристаллизации  $Z$  и параметра Аврами  $n$ .

## СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>

Сычева Г.А.

*Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова Российской академии наук,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*Sycheva\_galina@mail.ru*

Предложен золь-гель способ приготовления шихты для синтеза фотоструктурированных серебро и золотосодержащих стекол стехиометрического состава дисиликата лития 33.5Li<sub>2</sub>O-66.5SiO<sub>2</sub> мол.% по анализу. Процесс приготовления золь-гель шихты осуществлялся по варианту, предложенному в [1]. К рассчитанному количеству перегнанного тетраэтоксисилана при интенсивном перемешивании добавляли сначала этиловый спирт, затем по каплям воду, подкисленную азотной кислотой. В полученный полукolloидный раствор, продолжая интенсивное перемешивание, добавляли смесь растворов азотнокислого лития и азотнокислого серебра для стекла. Полученную смесь прогревали и через 30 мин получали прозрачный, слегка опалесцирующий гель. Гель

высушивался на песчаной бане, в результате чего он превращался в белый порошок, являющийся исходной шихтой для традиционной варки стекол.

Установлено, что основной кристаллической фазой в стеклах указанного состава является дисиликат лития  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ . Исследованы температурно-временные зависимости зарождения кристаллов дисиликата лития с примесью серебра и/или золота в условиях облучения исходного стекла рентгеновскими лучами и без облучения [2].

Показано, что в отсутствие облучения примеси серебра и/или золота не влияют на зарождение кристаллов дисиликата лития – зарождение в этих условиях происходит по гомогенному механизму. После облучения стекол, содержащих фоточувствительную примесь серебра и/или золота, в них образуются фотоэлектронные центры, способствующие нейтрализации ионов  $\text{Au}^+$  и/или  $\text{Ag}^+$  и образованию атомов  $\text{Au}^0$  и/или  $\text{Ag}^0$  и их наноразмерных скоплений  $(\text{Au}^0)_x$  и/или  $(\text{Ag}^0)_x$ , из которых затем при нагревании до температур, близких к температуре стеклования  $T_g$ , формируются кристаллы золота и/или серебра. Ниже  $T_g$  образованию кристаллов золота и/или серебра мешает жесткая структурная сетка стекла. Облучение стекол, не содержащих фоточувствительной примеси золота, не приводит к гетерогенному зарождению кристаллов.

Приведены результаты сравнительного исследования кинетики кристаллизации дисиликата лития в стеклах с примесью золота и/или серебра, синтезированных из шихт, полученных традиционным и золь-гель способом.

Измерены значения стационарной скорости зарождения и индукционного периода, рассчитаны распределения числа следов кристаллов в зависимости от размера и дисперсия числа следов. Показано, что применение золь-гель способа приготовления шихты для варки фотоструктурированных золотосодержащих и/или серебросодержащих стекол приводит к более равномерному пространственному распределению микропримесей в объеме стекла [2, 3].

1. Борисенко А.И., Николаева Л.В. *Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокристаллические покрытия*. Л.: Наука, 1970. 70 с.
2. Г.Г.Бойко, Г.А.Сычева, Л.Г.Валюк. *Ж. физ. и хим. стекла*, 1995, **21**, 1, 65-74.
3. Г.А.Сычева. *Ж. физ. и хим. стекла*, 2011, **37** (в печати).

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЕВРОПИЙСОДЕРЖАЩИХ ФТОРИРОВАННЫХ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Худяков А.П., Омелько Н.А., Смагин В.П.  
 Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия  
 smaginV@yandex.ru

Оксиды иттрия и алюминия успешно применяются в качестве оптических матриц в материалах, преобразующих электромагнитное излучение. Эффективными активаторами оксидных матриц являются ионы лантаноидов. В подавляющем большинстве работ в качестве целевых продуктов синтеза рассматриваются структуры граната или перовскита [1,2]. В тоже время, интерес представляют композиции сложного фазового состава с сильным взаимным влиянием компонентов. Для их синтеза применяется метод осаждения прекурсоров из растворов солей металлов, а также золь-гель и сольватотермические

технологии. Один из вариантов синтеза предполагает удаление растворителя с образованием гелеобразной системы с последующим отжигом продуктов для формирования кристаллической структуры [3]. Независимо от состава среды, синтез является сложным и многостадийным. Отметим ограниченное число работ, касающихся влияния растворителей на стадии подготовки термически разлагаемых смесей на процесс формирования, состав и геометрию активаторных центров, как, впрочем, и на фазовый состав, размерные, морфологические и оптические свойства конечных продуктов. Одним из способов влияния на симметрию активаторных центров является фторирование оксидов [4,5]. При различном сочетании атомов кислорода и фтора в составе активаторных центров изменяются оптические свойства композиций. В данной работе мы представляем результаты исследования порошков европийсодержащих фторированных композиций на основе оксидов иттрия и алюминия. Порошки композиций синтезированы термическим разрушением гелеобразных систем при температурах от 600 до 900 °С в течение времени от 4 до 12 часов, приготовленных в среде растворителей, различающихся сольватирующей способностью. Нами были использованы этилацетат, ацетонитрил, диметилформамид и вода. Исследование проведено методами рентгенофазового анализа, колебательной и электронной спектроскопии, термического анализа. Для аналогичных условий подготовки исходных гелеобразных систем и высокотемпературной стадии синтеза выявлены особенности в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции, заключающиеся в изменении штарковской структуры и относительной интенсивности полос и их отдельных компонент. Спектральные изменения связаны с составом и симметрией активаторных центров, которые начинают формироваться на стадии образования гелеобразных систем под влиянием растворителей.

1. A. Jusza, R. Piramidowicz, L. Lipińska et al. // *Optical Materials*, 2019, **97**, 109365.
2. S. Panahibakhsh, R. Bahramian, M. Jaber, S. Jelvani. // *J. of Luminescence*, 2020, **218**, Article number: 116813.
3. H. Sekhar, D.N. Rao, P.P. Kiran // *Mater. Chem. and Phys.*, 2011, **130** (1–2), 113.
4. Y. Tian, B. Chen, R. Hua et al. // *J. Nanosci Nanotechnol.*, 2011, **11** (11), 9631.
5. С.В. Кузнецов, В.В. Осико, Е.А. Ткаченко, П.П. Федоров // *Успехи химии*, 2006, **75** (12), 1193.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГЕКСАГИДРАТА НИТРАТА МАРГАНЦА

Лановецкий С.В., Грехова Е.Ю.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
Пермь, Россия  
lsv98@mail.ru*

Современное развитие технологий в области получения материалов нового поколения потребовало от инженеров и ученых поиска нестандартных решений для реализации возможности удовлетворения более высоких требований к качеству синтезируемых соединений. Революционный скачок в таких отраслях промышленности, как электроника, высокоточная оптика, синтез и обработка функциональных и

конструкционных материалов невозможен без получения высокочистых веществ и соединений.

В настоящее время кристаллизационные процессы достаточно широко применяются в производстве высокочистых кристаллических продуктов. Интерес исследователей к изучению кристаллизационных процессов, несмотря на решение ряда проблем в технологии получения чистых кристаллических соединений, не ослабевает. В первую очередь это связано со сложностью и многогранностью самой кристаллизации.

Кристаллогидрат нитрата марганца является весьма востребованным сырьем в технологии создания компонентов электронных микросхем, стабильность работы которых во многом определяется качеством используемого кристаллического соединения.

Известно, что нестационарные режимы в процессе политермической кристаллизации приводят к получению более крупных кристаллических частиц с минимальным включением посторонних примесей [8]. В связи с этим в представленной работе при помощи лазерного анализатора размера частиц FBRM D600 и атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima-3000 предприняты попытки проанализировать влияние нестационарного режима кристаллизации раствора нитрата марганца на качественные и количественные характеристики готового продукта –  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

В процессе проведения экспериментов установлено влияние температурных колебаний на чистоту и размер получаемого кристаллического продукта. Предложен механизм захвата и удаления примесей на разных стадиях формирования кристаллической поверхности гексагидрата нитрата марганца в условиях постоянно изменяющегося температурного воздействия.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РОСТОВОГО ПРОЦЕССА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПРИМЕСНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ Ge(Ga), ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА**

Коробейникова Е.Н., Супельняк С.И.

*Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»  
РАН, Москва, Россия  
enkorob@mail.ru*

Развитие субмикронной- и наноэлектроники привело к заметному увеличению требований к микрооднородности распределения легирующей примеси в выращиваемых кристаллах. Изменение состава растущего кристалла контролируется диффузией, конвективными течениями в расплаве, а также параметрами роста. Формирование концентрационных неоднородностей в виде микросегрегационных полос роста (ПР) происходит в результате неравномерного захвата примеси растущим кристаллом, вызванного флуктуациями температуры и величины переходного пограничного слоя вблизи фронта кристаллизации [1]. Такие концентрационные неоднородности отражают особенности теплопереноса вблизи фронта кристаллизации и являются основным источником информации как об особенностях процесса кристаллизации, так и о возмущающих эффектах различных внешних факторов [2]. Поэтому при росте кристаллов из расплава решение проблемы повышения микрооднородности однозначно связано с управлением процессами теплопереноса.

В работе обобщаются результаты наземной отработки космического эксперимента по выращиванию кристаллов Ge(Ga), планируемого на борту многофункционального лабораторного модуля в составе РС МКС. Изучены особенности формирования полос роста (ПР) при выращивании кристаллов в различных условиях теплопереноса (при наличии или отсутствии конвекции Марангони, а также при различных скоростях роста). По результатам исследований сделаны выводы о характере влияния различных технологических параметров процесса кристаллизации на структурное качество выращенных кристаллов. Использование конструкции ростовой ампулы, исключающей возникновение свободной поверхности расплава на протяжении всего процесса кристаллизации, позволяет снизить плотность ПР, а также концентрацию легирующей примеси в ПР на порядок величины по сравнению с материалом, полученным при наличии конвекции Марангони. Конструкция теплового узла, позволяющая получать оптимальные осевой и радиальный температурные градиенты в расплаве, также способствует повышению микроднородности распределения примеси. Показано значительное снижение интенсивности конвективных течений в применяемой конфигурации ростовой системы. При этом заметного влияния различных скоростей роста на формирование и характер ПР не выявлено.

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

1. Г. Мюллер Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности. М.: Мир. 1991. 143 с.
2. C.A.Wang, D.Carlson, S.Motakef, et al. *J. Cryst. Growth*, 2004, **264**, 565-577.

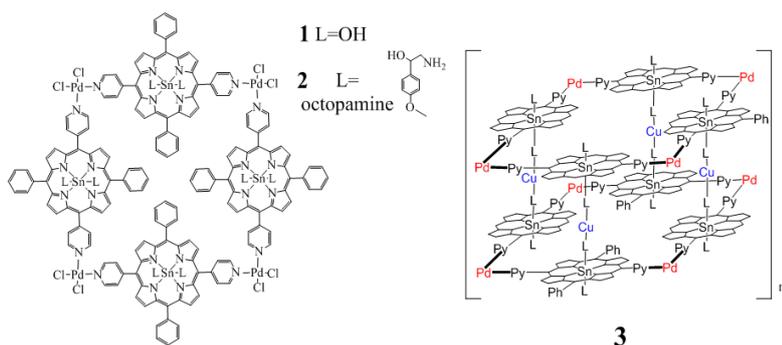
### **ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ Sn(IV)-ДИПИРИДИЛПОРФИРИНА С КАТИОНАМИ Cu(II) И Pd(II)**

Лихонина А.Е., Мамардашвили Н.Ж.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
talanovaanastasiya@mail.ru*

Координационные полимеры на основе порфиринов активно используются для создания функциональных материалов с практически полезными функциональными свойствами. Соединения этого типа обладают уникальными свойствами, во многом формируемыми за счет использования в качестве связывающих мостиков катионов металлов различной природы. В частности, ион-управляемая конформационная подвижность порфириновых олигомеров создает условия для их применения в качестве термо- и светочувствительных датчиков и молекулярных переключателей.

Целью данной работы является изучение спектральных свойств координационных полимеров на основе 5,15-дифенил-10,20-дипиридилпорфирината Sn(IV) и катионов Cu(II) и Pd(II) в зависимости от концентрационного соотношения реагентов, температуры среды и воздействия светового излучения.



Установлено, что усложнение конструкции тетрамера **1** приводит к росту его фотоустойчивости ( $\lambda_{\text{обл}}=415$  нм,  $\tau=75$  мин). В то же время, значение степени фотодеструкции и константы фотоокисления полимера **3** снижаются почти в 4 раза, по сравнению с **1** [1].

Для полученных олигомерных систем в интервале температур 298-453К выявлена температурная зависимость спектрально-люминесцентных свойств [1]. В частности, в области 298-383К зафиксированы рост флуоресценции (в спектрах флуоресценции) и снижение оптической плотности полосы Core (в спектрах поглощения). Дальнейшее повышение температуры приводит к обратному эффекту. Также следует отметить, что для тетрамера **1** при 298К и 453К зафиксировано тушение флуоресценции, в то время как флуоресценция систем **2** и **3**, при температуре 453К выше, чем при 298К. Полученные температурные зависимости, по-видимому, связаны с конформационными превращениями, вызванными изменением торсионных углов в молекулах олигомеров [2].

\*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-23-00018) с привлечением оборудования центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

1. А.Е. Likhonina, G.M. Mamardashvili, I.A. Khodov, N.Z. Mamardashvili. *Polymers*, 2023, **15**, 1055.
2. О.А. Dmitrieva, N.Zh. Mamardashvili. *Luminescence*, 2021, **235**, 117986.

## ПОДБОР УСЛОВИЙ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Абдуллаева Л.А.<sup>1</sup>, Рафиева Х.Л.<sup>2</sup>, Джабаров Э.Э.<sup>1</sup>, Велиева Н.В.<sup>1</sup>, Агаева З.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф. Нагиева, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

b\_leyla@mail.ru

Проблема загрязнения окружающей среды сточными водами в настоящее время приобретает острый характер не только для нашей республики, но и во всем мире, включая и Россию. Решение этой проблемы имеет особое значение, поскольку общий объем сточных вод, сбрасываемых в поверхностные водные объекты, составляет огромное количество [1]. Надо отметить, что наибольшая экологическая опасность сточных вод связана с присутствием в них органических веществ, таких как нефть и нефтепродукты, различные химические соединения, а также ионы тяжелых металлов. На данном этапе развития современности существуют различные способы частичной или полной ликвидации пагубного воздействия их на экосферу. Однако, среди современных методов очистки сточных вод большое значение приобретает сорбционная очистка, эффективность которой определяется качеством сорбента. Сорбционная очистка сточных вод наиболее

приемлема, когда в их составе присутствуют ароматические соединения, неэлектролиты или слабые электролиты, красители, неопределенные соединения или гидрофобные вещества (например, содержащие хлор или нитрогруппы) и алифатические соединения и может обеспечить почти полную очистку сточных вод от токсичных веществ, что, несомненно, является преимуществом по сравнению с другими способами очистки. Среди широкого ассортимента сорбентов большое место отведено бентонитовым глинам. В настоящей работе при разработке сорбентов, в качестве природного сырья был использован глинистый минерал с месторождения Даш -Салахлы с высоким содержанием монтмориллонита. Это придает им ряд уникальных свойств таких как способность к ионному обмену с высокой обменной ёмкостью, наличие кристаллической структуры с однородными порами молекулярных размеров (наноразмеров), а также совместно с их высокой дисперсностью и чрезвычайно развитой поверхностью, обуславливают и высокую адсорбционную способность[2]. В процессе экспериментов ионообменным способом была получена Na-форма бентонитовой глины и определена его сорбционная емкость по отношению к красителю – метилену синему. Установлено, что катионообменная емкость находилась в пределах 21,6-36, ммоль/100г сорбента. Проведение термической активации до 100, 200, 400 и 600<sup>0</sup>С приводило к увеличению площади сорбента, что связано с удалением кристаллизационной воды. Сделан вывод о том, что преимущество данного метода заключалось в том, что сорбенты обладали высокой эффективностью, т.е. в процессе сорбции способны на поверхности твердого сорбента, адсорбировать ионы тяжелых металлов при малой концентрации их в воде, даже тогда, когда использование других методов становится экономически нецелесообразным или вообще невозможным.

1. Ю.И. Тарасевич. Физико-химические основы и технологии применения природных и модифицированных сорбентов в процессах очистки. *Химия и технология воды*. 1998, №1, с.42-48.
2. Sh.H. Nasser, A.I. Yakubov, A.M. Alemi. Adsorption of zinc and copper(II) ions from aqueous solution using modified nanobentonite: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Separation science and technology*. 2020, pp. 4–12. <https://doi.org/10.22059/JUFGNSM.2020.01.10>

## **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ВИСМУТА НА ПОДЛОЖКАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ**

Кийко С.А., Кийко А.В.

*Луганский государственный университет имени Владимира Даля, Луганск, Россия*  
*sergey\_kiyko1985@mail.ru*

Успешное развитие электроники тесно связано с поиском новых материалов, обладающих особыми свойствами поверхностных структур. Полуметалл Вi является 3D топологическим изолятором. При определенных условиях он обладает поверхностной проводимостью. Электронная структура тонких пленок Вi может в зависимости от толщины и ориентации демонстрировать свойства узкозонного полупроводника, полуметалла или металла. Нанокристаллы Вi проявляют свойства поверхностного плазмонного резонанса в ближнем УФ и видимом диапазоне длин волн.

Нанокристаллы  $\text{Vi}$  формировали на подложках монокристаллического  $\text{GaAs}$  методом термического испарения в вакуумной камере, обеспечивающей подачу высокочистого  $\text{Ag}$ . В качестве исходного материала использовали  $\text{Vi}$  чистотой 6N. Кристаллический  $\text{Vi}$  массой  $\sim 1$  г помещали в кварцевый тигель. Расплав нагревали до температуры  $378$  °C для испарения  $\text{Vi}$  в атмосфере  $\text{Ag}$  при давлении  $40,5$  кПа. Кварцевый тигель был накрыт танталовой крышкой с одним отверстием размерами  $2,5 \times 8$  мм<sup>2</sup>. Над тиглем располагался вращающийся штوك. К нижнему торцу штока на расстоянии  $20$  мм выше крышки был закреплен танталовый диск с четырьмя отверстиями размерами  $2,5 \times 8$  мм<sup>2</sup>, расположенными под углами  $90^\circ$  друг к другу. Для осаждения нанокристаллов  $\text{Vi}$  использовали подложки  $\text{GaAs}$  размерами  $3 \times 10 \times 0,615$  мм<sup>3</sup>. Сверху отверстий на диске были закреплены одна кварцевая и три  $\text{GaAs}$  подложки. Кварцевую подложку фиксировали первой над отверстием в крышке тигля. Ее потемнение свидетельствовало о начале процесса испарения  $\text{Vi}$ . Над отверстием в крышке тигля поочередно фиксировали три подложки  $\text{GaAs}$  в течение  $10$ ,  $15$  и  $20$  с. Распределение нанокристаллов  $\text{Vi}$  на подложках  $\text{GaAs}$  исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM 7401F. Рентгеноструктурный анализ наноструктур  $\text{Vi}$  проводили на дифрактометре Rigaku Miniflex 600. Размеры и форму нанокристаллов  $\text{Vi}$  определяли с помощью специально разработанной программы по методике, изложенной в [1].

Рентгеноструктурный анализ обнаружил присутствие на подложке  $\text{GaAs}$  оксида  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ , образовавшегося под влиянием атмосферы. На подложках  $\text{GaAs}$  формировались нанокристаллы  $\text{Vi}$  размерами от  $10$  до  $100$  нм и микрокристаллы размерами до  $130$  нм. Время конденсации  $10$  с обеспечило формирование  $92$  % нанокристаллов  $\text{Vi}$  размерами  $10$ - $30$  нм и  $6,4$  % нанокристаллов размерами  $30$ - $50$  нм. Увеличение времени конденсации до  $20$  с способствовало возрастанию на  $\sim 1$  % нанокристаллов  $\text{Vi}$  размерами от  $10$  до  $30$  нм и снижению на  $13,5$  % нанокристаллов  $\text{Vi}$  размерами от  $30$  до  $50$  нм. Плотность распределения нанокристаллов  $\text{Vi}$  на подложках  $\text{GaAs}$  составляла  $1,2 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> и возрастала на  $45$  % при увеличении времени конденсации до  $20$  с. Средний размер нанокристаллов практически не зависел от времени конденсации и составлял  $17$ - $18$  нм. Форму, близкую к сферической, имели  $\sim 70$  % нанокристаллов. Наблюдались нанокристаллы продолговатой и пирамидальной формы, а также нанопроволоки диаметром до  $40$  нм и длиной до  $800$  нм.

Нанокристаллы  $\text{Vi}$ , выращенные на подложках  $\text{GaAs}$ , могут найти применение в приборах электроники и фотоники.

1. Г.Н. Кожемякин, С.А. Кийко, О.Е. Брыль. *Кристаллография*, 2019, **64**, 428-431.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕПОРИСТЫХ ПЛЕНОК И МЕМБРАН НА ОСНОВЕ НОВЫХ СОПОЛИАМИДОИМИДОВ.

Губанова Г.Н., Лебедева Г.К., Попова Е.Н., Волков А.Я., Кононова С.В.  
 Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
 Санкт-Петербург, Россия  
 gubanovagn@yandex.ru

Синтезирован и комплексом методом исследован ряд новых сополиамидоимидов (соПАИ), отличающихся степенью гидрофильности. Изменение гидрофильно-липофильного баланса обеспечивается наличием гидроксильных функциональных групп в

повторяющемся звене сополимера. Методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей микроскопии (ДСК) рентгеноструктурного анализа (РСА) проведены исследования образцов, термообработанных при температурах 150°C и температурах для которых прошла частичная гидроциклизация. Структурные формулы соПАИ приведены на рис. 1.

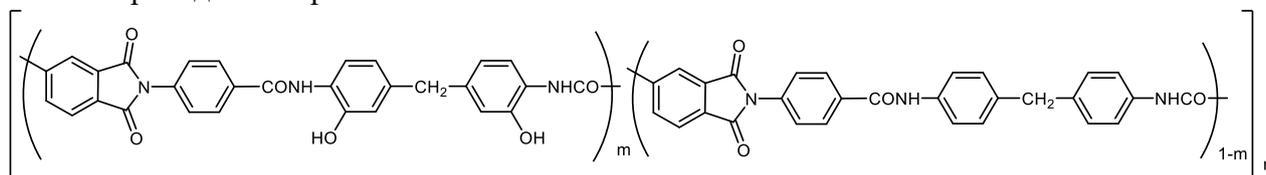


Рис.1. Структурные формулы со ПАИ:  $m = 1$  - ДОДДА;  $0$  - ДАДФМ;  $0.7$ -со ПАИ1,  $0.5$ - соПАИ2;  $0.3$  –соПАИ3.

Установлена блочная структура синтезированных соПАИ, обладающих высокой термостойкостью. Процесс дегидроциклизации исследовался методом ДСК и ТГА. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Композиция ДОДДА:ДАДФМ	Температура обработки, °С	$T_{\max}$ , °С эндотерма 1	$\Delta H$ , Дж/г эндотерма 1	$T_{\max}$ , °С эндотерма 2	$\Delta H$ , Дж/г эндотерма 2
соПАИ3	300	117	34.03	343	6.24
соПАИ1	300	78	35.06	340	4.51
соПАИ2	300	83	60.47	339	10.94
соПАИ2	250	84	42.31	313	52.65
соПАИ2	200	89	34.19	292	70,75
соПАИ2	150	76	30.93	259	90.35

На кривых ДСК регистрируются две эндотермы, отражающие выход свободной воды и при более высоких температурах – завершение процесса циклизации фрагментов, содержащих гидроксильные группы (табл.1). Методом РСА исследована структура соПАИ. Пленки соПАИ имеют высокий уровень проницаемости и селективности, что делает их перспективными материалами для формования первапорационных мембран.

## СТРУКТУРНАЯ РЕОРГАНИЗАЦИЯ АДДУКТОВ ДИТИОКАРБАМАТОВ МЕДИ(II) И ЦИНКА С ПИРИДИНОМ В ПРОЦЕССАХ СОЛЬВАТАЦИИ

Родина Т.А.

*Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия  
t-rodina@yandex.ru*

Ранее для аддуктов  $[Cu/Zn\{S_2CN(C_2H_5)_2\}(C_5H_5N)]$  методами ЭПР, MAS ЯМР ( $^{13}C$  и  $^{15}N$ ) спектроскопии и РСА была обнаружена способность к существованию в виде двух изомерных форм ( $\alpha$  и  $\beta$ ), различающихся длиной связей  $Zn-N$ , пространственной ориентацией координированных молекул пиридина и вкладом тригонально-

бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной составляющих в геометрию координационного полиэдра металла. Выявленные различия позволили классифицировать их, как конформационные изомеры [1].

При кристаллизации аддуктов из среды органических растворителей ( $C_6H_6$ ,  $CCl_4$ ) наблюдается кардинальное изменение спектров ЭПР и MAS ЯМР ( $^{13}C$  и  $^{15}N$ ), свидетельствующее о переходе изомерных форм аддукта в новое структурное состояние, представленное единственной молекулярной формой. Наличие трехосной анизотропии параметров ЭПР отражает более глубокое искажение координационного полиэдра меди(II) в сторону тригональной бипирамиды с возрастанием вклада  $3d_{z^2}$ -орбитали в основное состояние неспаренного электрона. А наличие разрешенной ДСТС от ядра атома азота в спектре ЭПР указывает на уменьшение длины связи M–N.

По данным РСА в результате кристаллизации аддуктов из  $C_6H_6$  или  $CCl_4$  образуются сольваты состава  $[Zn\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2(C_5H_5N)] \cdot C_6H_6$  и  $[Zn\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2(C_5H_5N)] \cdot 2CCl_4$ . В кристаллических решетках соединений присутствуют структурированные молекулярные каналы, заселенные сольватными молекулами  $C_6H_6$  или  $CCl_4$ . Процесс сольватации аддуктов сопровождается глубокой структурной реорганизацией на локальном, молекулярном и надмолекулярном уровнях. На локальном уровне происходит существенное возрастание вклада тригонально-бипирамидальной составляющей в геометрию координационных полиэдров цинка с 50 до 59–79 %. На молекулярном уровне наблюдается структурная унификация изомерных форм исходного аддукта с переходом в качественно новое структурное состояние, характеризующееся приближением аксиальных и экваториальных валентных углов S–Zn–S к  $180^\circ$  и  $120^\circ$ , соответственно, а также пространственной переориентацией плоскости пиридинового гетероцикла и укорочением связи M–N.

На уровне кристаллической решетки происходит перестройка в структуру клатратного типа, характеризующуюся присутствием упорядоченной системы молекулярных каналов, заселенных сольватными молекулами. Одновременно сольватация сопровождается упрощением строения элементарной ячейки. Так, элементарная ячейка  $[Zn\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2(C_5H_5N)]$  включает 8 формульных единиц. Для сольватов  $[Zn\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2(C_5H_5N)] \cdot C_6H_6$  и  $[Zn\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2(C_5H_5N)] \cdot 2CCl_4$  количество формульных единиц равно 2.

1. A.V. Ivanov, V.I. Mitrofanova, M. Kritikos, O.N. Antzutkin. *Polyhedron*, 1999, **18**, 2069–2078.

## ПРОЯВЛЕНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА ДИТИОКАРБАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РТУТИ(II)

Родина Т.А.

*Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия*  
t-rodina@yandex.ru

Ртуть(II) с дитиокарбаматными лигандами может образовывать координационные соединения как мономерного, так и димерного строения. В моноядерных молекулах атом ртути  $S,S'$ -бидентатно координирует два Dtc-лиганда, образуя полиэдры плоско-тетрагонального или искаженно-тетраэдрического строения (КЧ 4). В биядерной молекуле

мономерные фрагменты объединяются парами терминально-мостиковых лигандов с формированием преимущественно тетрагонально-пирамидальных полиэдров ртути (КЧ 5). Кристаллизация комплексов из среды органических растворителей приводит к получению модификаций, в построении кристаллической решетки которых участвуют моноядерные и/или биядерные молекулы, что свидетельствует о склонности дитиокарбаматов ртути(II) к проявлению полиморфизма.

Так, для диэтилдитиокарбамата ртути(II) из ацетона получены две модификации:  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы, представленные димерными и мономерными молекулами, соответственно [1]. Дипропилдитиокарбаматный комплекс ртути(II) также существует в виде двух модификаций – биядерной и псевдобиядерной, призматические и игольчатые кристаллы которых были выращены из смеси и этанол-ацетон (3:1). Новые кристаллические модификации были детально охарактеризованы по данным MAS ЯМР  $^{15}\text{N}$  спектроскопии и РСА. В centrosymmetric биядерных молекулах атом ртути формирует координационный полиэдр  $[\text{HgS}_5]$  преимущественно тетрагонально-пирамидального строения. В noncentrosymmetric моноядерных молекулах строение координационного полиэдра  $[\text{HgS}_4]$  сильно искаженно-тетраэдрическое.

Для ди-*изо*-пропилдитиокарбамата ртути(II) установлен полиморфизм иного типа. Так, из ацетонового раствора были совместно выделены пластинчатые кристаллы  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм, особенность которых заключается в том, что  $\alpha$ -форма состоит только из мономерных молекул  $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$  [2], а в кристаллической решетке  $\beta$ -модификации  $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2] \cdot [\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$  отмечается чередованием молекул двух типов – моноядерной и биядерной в соотношении 1:1 [3]. В свою очередь, из хлороформно-ацетонового (1:1) раствора были выращены призматические кристаллы новой  $\gamma$ -модификации, представленной centrosymmetric биядерными молекулами  $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ .

С *iso*-BuDtc лигандом ртуть(II) образует моноядерный комплекс  $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$  искаженно-тетраэдрического строения ( $\alpha$ -модификация), кристаллы которого были выращены из раствора ДМФА [4]. Новая кристаллическая модификация ди-*изо*-бутилдитиокарбамата ртути(II), призматические кристаллы которой получили из ацетонитрила, была идентифицирована по данным MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ), ИК-Фурье-спектроскопии и РСА. Кристаллическая решетка одновременно включает моноядерную,  $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$  и биядерную,  $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$  формы комплекса в соотношении 1:1, что можно рассматривать, как проявление координационной полимерии.

1. H. Iwasaki. *Acta Crystallogr.*, 1973, В **29**, 2115–2124.
2. M. Ito, H. Iwasaki. *Acta Crystallogr.*, 1979, В **35**, 2720–2721.
3. H. Iwasaki, M. Ito, K. Kobayashi. *Chem. Lett.*, 1978, **7**, 1399–1402.
4. M.J. Cox, E.R.T. Tiekink. *Z. Kristallogr.*, 1999, **214**, 571–579.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Елисеева Е.А., Исаева И.Ю., Остаева Г.Ю., Одинокова И.В.  
Московский автомобильно-дорожный государственный технический  
университет (МАДИ), Москва, Россия  
*kate\_eliseeva@list.ru*

Процесс формирования золь металлосодержащих частиц является сложным процессом, зависящим от множества факторов: от способа получения золя, температуры, концентраций прекурсоров и стабилизатора и других. Варьирование этих параметров и подбор способа синтеза золя должны позволить получить разные по своим характеристикам системы, в зависимости от поставленной задачи.

Медно-никелевые металлические системы получали двумя наиболее простыми в реализации способами: химическим восстановлением из раствора солей с высокомолекулярным стабилизатором и электрохимическим способом с игольчатым катодом. Синтез проводили из водных растворов солей с заранее добавленным (при необходимости) стабилизатором поли-N-винилпирролидоном ( $M_n = 5.5 \times 10^4$ ), к которым добавляли свежеприготовленный раствор восстановителя (трет-бутиламин-боран); концентрации варьировались: по 0.01 – 0.02 моль/л  $CuSO_4$  и  $NiSO_4$ , 0.02 осново-моль/л ПВП и 0.02 моль/л ТБАБ. Синтез проводился при двух температурных режимах: +25 °С и +5 °С. Электрохимическое восстановление проводилось при постоянном токе в 2А в гальваностатическом режиме в течение 1 часа при температуре +25 °С. Системы исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), а также методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) с рентгеновским фазовым анализом (РФА).

Химическое восстановление при различных температурах показало, что при +25 °С частицы имеют размеры порядка 20 – 80 нм, но при этом содержание кристаллической меди  $Cu$  составляет 41.5%,  $Cu_2O$  – 58%,  $CuO$  – 0.5%, пик  $Ni$  не зафиксирован (по результатам РФА). При более низкой температуре синтеза наблюдается резкое уменьшение кристаллической меди (состав образца соответствует соотношению  $Cu$  – 5.1%,  $Cu_2O$  – 64.6%,  $CuO$  – 22.2%) и появление оксида никеля  $NiO$  – 8.1% с увеличением размеров частиц до 100 нм. Пик кислорода в обоих случаях слабо выражен, что свидетельствует о его малом содержании.

Использование электрохимического способа получения частиц (при +25 °С) показало увеличение количества агломератов частиц (до 1 мкм) и размеров самих частиц до 100 нм, но при этом увеличивалось содержание никеля до 1,66% (Atomic %). Также возрастает количество кислорода – 65,4%, меди – 26,9%. Очевидно, что при электрохимическом синтезе ярче проявляется влияние макромолекул: исследование осадка, полученного без ПВП, показало еще большее возрастание количества  $Ni$  – до 11,3%; меди и кислорода при этом 13,7% и 71,2% соответственно (Atomic %). Можно предположить, что наличие макромолекул ПВП замедляет электрохимический процесс восстановления металлов (особенно  $Ni$ ), но в то же время более низкое содержание кислорода уменьшает содержание окисленных форм металлов.

Таким образом, использование различных методов синтеза биметаллических систем с учетом более влиятельных параметров в одном или другом случае позволяет получить различные по своим свойствам материалы.

## ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНАЦИИ АКТИВИРУЮЩИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ TiO<sub>2</sub>-ПИЛЛАРНОГО ММ С УЛУЧШЕННЫМИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Овчинников Н.Л., Виноградов Н.М., Гордина Н.Е., Бутман М.Ф.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
ovchinnikovnl\_1972@mail.ru*

Одним из наиболее перспективных современных фотокатализаторов является оксид титана в наноразмерном виде [1]. Однако непосредственное использование наночастиц TiO<sub>2</sub> связано с некоторыми ограничениями, такими как невысокая адсорбционная способность и возможность агломерации частиц, что снижает его фотокаталитическую эффективность при деструкции поллютантов органического происхождения. Для преодоления этих ограничений получают композиты, в которых диоксид титана наносят на минеральные матрицы, в качестве которых часто используют природные глинистые минералы и, в частности, монтмориллонит (ММ).

Один из перспективных методов модификации ММ диоксидом титана, называется пилларированием. Его суть заключается в проведении интеркаляции по механизму ионного обмена межслоевых катионов ММ на положительно заряженные полигидроксикомплексы титана и дальнейшей термической обработке с образованием нанокристаллов (пилларов) TiO<sub>2</sub> в межслоевом пространстве ММ. TiO<sub>2</sub>-пилларный ММ обладает высокоразвитой удельной поверхностью, улучшенной сорбционной способностью и демонстрирует высокую активность в различных фотокаталитических процессах, в том числе при фотолизе органических красителей. Синтез интеркалянтов в данном исследовании проводили по растворной методике, которая позволяет получить пиллары-кристаллиты TiO<sub>2</sub> с размером менее 20 нм и их равномерно распределить в минеральной матрице с сохранением ее упорядоченной структуры.

Целью настоящей работы являлось применение комбинации активирующих воздействий при получении TiO<sub>2</sub>-пилларного ММ и тестирование его адсорбционных и фотокаталитических свойств на примере модельного красителя.

Фотокатализатор TiO<sub>2</sub>-РАММН получен комбинацией активирующих воздействий, включающей кратковременную (до 3 мин) механоактивацию бентонитовой матрицы и гидротермально интенсифицированную интеркаляцию полигидроксикомплексов титана. Полученный после отжига при 500°C фотокатализатор TiO<sub>2</sub>-РАММН характеризуется значительно более высокими значениями удельной площади поверхности и суммарного объема пор по сравнению с TiO<sub>2</sub>-РММН и исходным ММ, средним размером кристаллитов TiO<sub>2</sub> около 10 нм и содержанием анатаза свыше 90%. Адсорбционные и фотокаталитические свойства исследованы в кварцевом реакторе на примере красителя родамин Б. Кинетика адсорбции описана моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Кинетика фотокатализа описана моделью Ленгмюра-Хиншельвуда. В фотокаталитическом процессе удаления красителя родамин Б TiO<sub>2</sub>-РАММН значительно превосходит по фотоактивности TiO<sub>2</sub>-РММН и коммерческий фотокатализатор Degussa P-25. Высокая фотоактивность объясняется как улучшением текстурных свойств, так и возникновением дополнительных фотокаталитических центров благодаря дефектной структуре механически активированного монтмориллонита.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).*

1. Y. Liu, Z. Li, M. Green, M. Just, Y.Y. Li, X. Chen. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2017, **50**, 193003.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО  
СТРУКТУРОЙ ТИСОНИТА В СИСТЕМАХ MF<sub>2</sub> – RF<sub>3</sub> – R<sup>l</sup>F<sub>3</sub>  
(M = Ca, Sr, Ba; R, R<sup>l</sup> = La, Ce, Pr, Nd)**

Сорокин Н.И.

*ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия  
nsorokin1@yandex.ru*

Поиск фторпроводящих твердых электролитов (ФТЭЛ) с высокой ионной проводимостью  $\sigma_{293\text{ К}}$  для химических источников тока, функционирующих при комнатной температуре (293 К), является актуальной задачей. Нестехиометрические фториды (гетеровалентные твердые растворы) со структурой тисонита (LaF<sub>3</sub>) рассматриваются в качестве перспективных ФТЭЛ. Результаты оптимизации 27 тисонитовых двухкомпонентных фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $R = \text{La-Er}$ ,  $Y$ ;  $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) показали [1,2], что максимальной величиной  $\sigma_{293\text{ К}}$  обладают составы с  $R = \text{Ce, Pr}$ ;  $M = \text{Sr}$  и  $y = 0.03-0.05$ . Однако требуется дальнейшее повышение величины  $\sigma_{293\text{ К}}$ , поэтому необходимо перейти к рассмотрению трехкомпонентных ФТЭЛ со структурой тисонита. Целью работы является выбор пути исследования кондуктометрических свойств большого семейства трехкомпонентных тисонитовых ФТЭЛ и оптимизация их химического состава.

Контролируемое нарушение стехиометрии тисонитовых фторидов – перспективный метод повышения величины  $\sigma_{293\text{ К}}$ . В твердых растворах  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  реализуется вакансионный механизм электропроводности при гетеровалентных замещениях матричных катионов РЗЭ  $R^{3+}$  катионами ЩЗЭ  $M^{2+}$ . Необходимым условием миграции анионов  $F^-$  является наличие каналов проводимости в тисонитовой структуре. Геометрический фактор может оказывать сильное влияние на проводящие свойства тисонитовых кристаллов.

С учетом результатов исследования двухкомпонентных ФТЭЛ  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  оптимизацию трехкомпонентных ФТЭЛ ( $R, R^l$ ) $_{1-y}M_yF_{3-y}$  будем выполнять при  $M = \text{Sr}$  и  $y = 0.05$ , варьируя состав подрешетки РЗЭ (средний радиус катионов РЗЭ  $r_{R,R^l}$ ). В ряду трифторидов РЗЭ  $RF_3$  наибольшими величинами  $\sigma_{293\text{ К}}$  обладают  $\text{CeF}_3$  ( $r_{R,R^l}=1.196\text{ \AA}$  для КЧ=9) и  $\text{PrF}_3$  ( $r_{R,R^l}=1.179\text{ \AA}$ ) [3]. В семействах изовалентных твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_3$  максимальные значения  $\sigma_{293\text{ К}}$  имеют составы  $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}\text{F}_3$  (средний радиус  $r_{R,R^l}=1.188\text{ \AA}$ ) и  $\text{La}_{0.37}\text{Nd}_{0.63}\text{F}_3$  ( $r_{R,R^l}=1.183\text{ \AA}$ ) [3,4].

С учетом результатов работ [1–4] выбраны следующие составы для трехкомпонентных ФТЭЛ:  $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  ( $r_{R,R^l}=1.188\text{ \AA}$ ),  $(\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.6})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  ( $r_{R,R^l}=1.184\text{ \AA}$ ),  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  ( $r_{R,R^l}=1.187\text{ \AA}$ ) и  $(\text{Ce}_{0.75}\text{Nd}_{0.25})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  ( $r_{R,R^l}=1.188\text{ \AA}$ ).

Предварительные измерения фтор-ионной проводимости трехкомпонентных ФТЭЛ (сплавов) показали, что внутризеренная проводимость  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  равна  $\sigma_{ig} = 1.3 \times 10^{-3}\text{ См/см}$ , которая превышает  $\sigma_{cryst}$  наиболее проводящего при комнатной температуре двухкомпонентного электролита  $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  в 3.5 раза.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 23-23-00479).*

1. Б.П. Соболев, Н.И. Сорокин и др. *Кристаллография*, 2014, **59**, 609-622.
2. Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев и др. *Кристаллография*, 2015, **60**, 123-129.
3. Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев и др. *Кристаллография*, 1994, **39**, 114-118.
4. Н.И. Сорокин, Е.А. Кривандина и др. *Кристаллография*, 2000, **45**, 759-761.

## ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТИСОНИТОВЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СИСТЕМАХ $MF_2 - CeF_3 - PrF_3$ И $MF_2 - LaF_3 - NdF_3$ ( $M = Ca, Sr, Ba$ )

Сорокин Н.И., Каримов Д.Н.

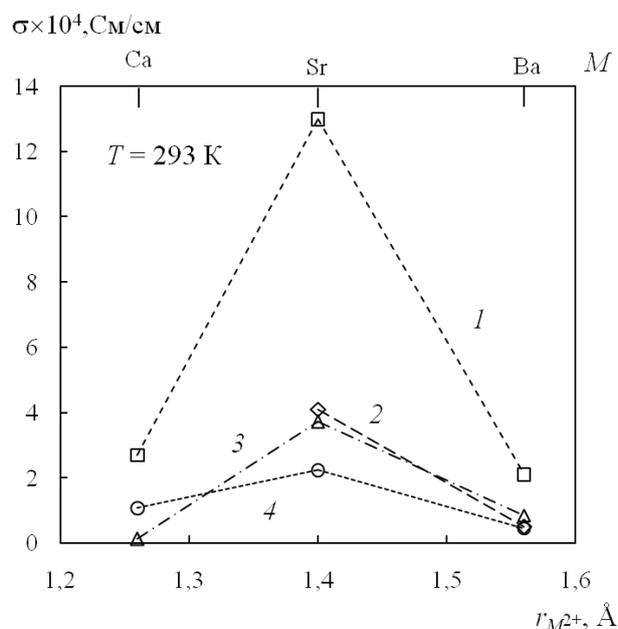
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия  
nsorokin1@yandex.ru

Нестехиометрические фториды со структурой тисонита ( $LaF_3$ ) и высокой анионной проводимостью ( $\sigma$ ) рассматриваются в качестве перспективных фторпроводящих твердых электролитов (ФТЭЛ) для низковольтных фтор-ионных источников тока нового поколения [1]. Изучение электрофизических свойств 27 двухкомпонентных фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $R = La-Er$ ;  $M = Ca, Sr, Ba$ ) показало, что максимальной величиной  $\sigma$  обладают составы с  $R = Ce, Pr$ ;  $M = Sr$  и  $y = 0.03-0.05$  [2, 3]. Для улучшения характеристик ФТЭЛ их химический состав требует оптимизации. С целью поиска более проводящих составов тисонитовых ФТЭЛ проведено электрофизическое исследование трехкомпонентных кристаллов  $(Ce_{0.5}Pr_{0.5})_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$  и  $(La_{0.4}Nd_{0.6})_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$ , где  $M = Ca, Sr, Ba$ .

Кристаллические булы получены методом закаливания расплава компонентов  $RF_3$  и  $MF_2$  во фторирующей атмосфере. Тисонитовая структура (пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ) полученных однофазных сплавов подтверждена рентгенофазовым анализом (дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, излучение  $CuK\alpha$ ).

Измерения фтор-ионной проводимости сплавов  $\sigma_{alloy}$  выполнены методом импедансной спектроскопии (прибор Tesla BM-507) с точностью  $\pm 5\%$ . Из спектров импеданса получена внутризеренная проводимость сплавов  $\sigma_{ig}$ , которая соответствует проводимости  $\sigma_{crys}$  объемных кристаллов того же состава ( $\sigma_{ig} = \sigma_{crys}$ ).

На рисунке показаны зависимости  $\sigma_{ig}$  от ионного радиуса катионов  $M^{2+}$  для сплавов  $(Ce_{0.5}Pr_{0.5})_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$  (1) и  $(La_{0.6}Nd_{0.4})_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$  (2). Здесь же для сравнения приведены зависимости  $\sigma_{crys}$  для кристаллов  $Ce_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$  (3) и  $Pr_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$  (4) [2,3]. Состав сплава  $(Ce_{0.5}Pr_{0.5})_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$  обладает



максимальной внутризеренной проводимостью  $\sigma_{ig} = 1.3 \times 10^{-3}$  См/см, которая превышает  $\sigma_{cryst}$  наиболее проводящего при комнатной температуре двухкомпонентного электролита  $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  в 3.5 раза.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 23-23-00479).*

1. G. Karkera, M.A. Reddy, M. Fichtner. *J. Power Sources*, 2021, **481**, 228877.
2. Б.П. Соболев, Н.И. Сорокин и др. *Кристаллография*, 2014, **59**, 609-622.
3. Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев и др. *Кристаллография*, 2015, **60**, 123-129.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ Ge-ШПИНЕЛИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Сеткова Т.В.<sup>1</sup>, Балицкий В.С.<sup>1</sup>, Бубликова Т.М.<sup>1</sup>, Спивак А.В.<sup>1</sup>, Искрина А.В.<sup>1,2</sup>,  
Кузьмин А.В.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,  
Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия  
setkova@iem.ac.ru*

Кристаллы шпинели применяются в различных областях науки и техники. Наноразмерные кристаллы  $\text{Fe}_2\text{GeO}_4$  (Ge-шпинели) находят применение в технологиях создания материалов для литиевых и натриево-ионных аккумуляторов [1]. В природе указанному составу соответствует редкий минерал бруногайерит. Его кристаллы имеют небольшие размеры, достаточные для определения только некоторых структурных характеристик. Это определяет актуальность синтеза кристаллов  $\text{Fe}_2\text{GeO}_4$  достаточного размера для определения физических свойств. В данной работе кристаллы Ge-шпинели были впервые получены в сверхкритических условиях при температуре 600/650 °С и давлении 100 МПа в результате взаимодействия раствора борной кислоты с железной проволокой в присутствии гексагонального оксида германия. Для синтеза использовали автоклавы, изготовленные из Cr-Ni сплава с вкладышами с платиновой футеровкой объёмом 5 мл. Полученные кристаллы темно-коричневого цвета имеют размер от 50 до 500 мкм и кристаллизуются преимущественно на поверхности железной проволоки. Самые крупные (рис. 1) образуются в верхней ростовой зоне, где пересыщение относительно оксида германия более высокое. Габитус кристаллов сложен в основном гранями октаэдра {111}, с широким развитием двойникования по шпинелевому закону, реже присутствуют грани ромбододекаэдра {110}.

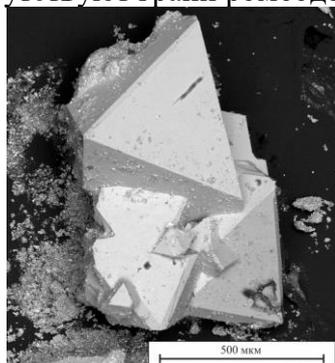


Рис. 1 Кристаллы Ge-шпинели, образованные в растворе борной кислоты при 600/650 °С и давлении 100 МПа.

Структурные характеристики отвечают пространственной группе ( $Fd\bar{3}m$ ) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 8.3783(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 588.12(13) \text{ \AA}^3$  и находятся в соответствии с данными для природного и синтетического поликристаллического бруногайерита [2]. Уточненная заселенность позиций указывает на то, что Ge и Fe полностью упорядочены в позициях А и В соответственно, т.е.  $\text{Fe}_2\text{GeO}_4$  является нормальной шпинелью [2]. Размеры кристаллов и их количество позволяют провести дополнительные исследования физических свойств синтетической Ge-шпинели, изучение которых планируется провести в будущем.

*Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.*

1. J. Han, J. Qin, L. Guo, K. Qin, N. Zhaoa, C. Shi, E. Liua, F. He, L. Ma, C. He. *Applied Surface Science*, 2018, **427**, 670–679.
2. M.D. Welch, M.A. Cooper, F.C. Hawthorne. *Mineral Mag*, 2001, **65**, 441–444.

### ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА «ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ – ЧАСТИЧНО ЗАМЕЩЕННЫЙ β-ЦИКЛОДЕКСТРИН»

Кураева Ю.Г., Капралова Т.С., Онучак Л.А., Пахомова А.Д.

*Самарский национальный исследовательский университет им. ак. С.П. Королева, Самара, Россия*  
*kapralova.ts@ssau.ru*

В последние десятилетия возрастает интерес к исследованию и расширению областей применения новых уникальных химических объектов – ионных жидкостей (ИЖ). Ионные жидкости представляют собой соли со слабо координированными ионами, благодаря чему имеют температуру плавления меньше температуры кипения воды. Ионные жидкости обладают интересными физико-химическими свойствами, такими как низкая летучесть, высокая термическая стабильность, низкое давление насыщенных паров, высокая вариативность структуры, экологичность и хорошая растворяющая способность к большому числу органических соединений и ионов металлов. Поэтому ионные жидкости находят применение в качестве катализаторов, экстрагентов, электролитов в батарейках, теплоносителей и т.д. Также ИЖ являются перспективными материалами для сорбционных и разделительных технологий.

Целью данной работы являлось изучение сорбционных и селективных свойств композиционного сорбента на основе ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий бромида (БМИБ) с добавкой макроциклического компонента гептакис(2,6-ди-О-метил-β-циклодекстрина) ( $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ ) методом газовой хроматографии.

В работе экспериментально определены величины удерживания и термодинамические характеристики сорбции 30 органических соединений, относящихся к разным классам, на композиционном сорбенте «БМИБ –  $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ » в температурном интервале 90-140 °С, а также проведено их сопоставление с исходной ионной жидкостью. Показано, что внесение макроциклического компонента (10 % масс.) в ионную жидкость может приводить как к уменьшению удерживания, так и к возрастанию в зависимости от природы сорбата. Исследованный композиционный сорбент проявил умеренно выраженную *пара/мета*-селективностью к структурным изомерам ксилола ( $\alpha_{\text{П/М}}=1.03\text{-}1.04$ ) и энантиоселективностью к изомерам терпеновых соединений (энантиомеры камфена,

лимонена). Для энантиомеров камфена обнаружена селективность, существенно превышающая селективность коммерческих циклодекстринсодержащих капиллярных колонок. Фактор разделения (+/-)-изомеров камфена составляет 1.6-1.7 во всем исследованном температурном интервале. Полученные данные по селективности композиционного сорбента «БМИБ - Me<sub>2,6</sub>-β-ЦД» косвенно свидетельствуют о реализации инклюзионного комплексообразования «сорбат – макроцикл» при сорбции, что свидетельствует о том, что применение в качестве макроциклической добавки частично замещенного β-циклодекстрина с метильными заместителями малого объема позволяет уменьшить сольватацию ионная жидкость – макроцикл и обеспечить доступность полости макроцикла.

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МОЧЕВИНЫ, КАК ПРЕКУРСОРОВ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ РЗЭ

Беттельс Е.К.<sup>1</sup>, Савинкина Е.В.<sup>1</sup>, Караваев И.А.<sup>1</sup>, Давыдова М.Н.<sup>1</sup>, Бузанов Г.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА–Российский технологический университет, фундаментальная и прикладная химия, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
elizavetabettels@yandex.ru

Комплексные соединения РЗЭ с органическими лигандами, исследование процессов и продуктов их термического поведения продолжают оставаться актуальной областью для изучения из-за возможности их использования в качестве прекурсоров для получения перспективных материалов.

Координационные соединения РЗЭ с карбамидом в соотношениях 1:2 и 1:4, получены, и процессы их термического поведения изучены [1]. Основываясь на результатах [1], принято решение о продолжении поиска новых комплексных соединений с содержанием мочевины в соотношениях 1:1 и 1:6. Также поставлены синтезы с соотношением 1:2 для сравнения полученных результатов.

Синтез координационных соединений РЗЭ проведен путем смешивания навесок нитратов РЗЭ с карбамидом. В качестве растворителя использовалась вода. Синтезы комплексных соединений в ряду РЗЭ проведен двумя путями: первый – кристаллизация проводилась при комнатной температуре (23<sup>±</sup> –), кристаллы выпадали в течение месяца, второй – выпаривание на плитке при температуре около , формирование кристаллов в этом случае занимало от 5 до 25 часов.

Формирование координационных соединений, их состав и чистоту оценивали и подтверждали базовыми методами анализа: элементный анализ, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия. Методом РФА подтверждено образование новых соединений в системе M(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–Ur–H<sub>2</sub>O. Анализ ИК-спектров, показал, что координация в комплексах с карбамидом идет через атом кислорода карбонильной группы: 1653–1645 см<sup>-1</sup> ν(CO), а нитрат-ион координируется как бидентантно-хелатирующий лиганд (полосы поглощения при 1483 ν<sub>2as</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1320 ν<sub>1as</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1156 ν<sub>s</sub>(NO<sub>2</sub>), 816 π(NO<sub>3</sub>), 525 δ<sub>as</sub>(NO<sub>3</sub>)).

Координационные соединения в соотношениях 1 : 2 были выделены во всем ряду РЗЭ. Формирование координационных соединений с более низким содержанием мочевины (1 : 1) также не вызвало затруднений, выделенные соединения имеют состав

$[M(H_2O)_n(Ur)(NO_3)_3]$ , количество воды во внутренней сфере по ряду варьируется. Формирование координационных соединений ряда РЗЭ с карбамидом в соотношениях с 1 : 6 не происходит, выпавшие в двух случаях кристаллы соответствуют составам  $[Y(H_2O)(Ur)_5(NO_3)_3]$ ,  $[Tm(Ur)_4(NO_3)]$ . Анализ результатов ТГА–ДСК подтвердил образование оксидов состава  $M_2O_3$ ,  $SeO_2$  при термическом разложении комплексных соединений.

Различия в составе полученных координационных соединений в зависимости от пути проведения синтеза (выпаривание или формирование при комнатной температуре) в ходе анализа результатов не наблюдается.

1. Караваев, И.А. Координационные соединения нитратов редкоземельных элементов с карбамидом, ацетамидом и N,N-диметилформамидом – прекурсоры при получении наночастиц оксидов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из растворов: дис. ... канд. хим. наук : 1.4.1 / Караваев Игорь Александрович ; науч. рук. Е.В. Савинкина; МИРЭА. – Москва, 2022. – 179 с.

## ТЕРМО- И ОГНЕСТОЙКИЕ ЗАЛИВОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кирилин А.Д., Белова Л.О., Голуб Н.А., Плетнева М.В.

*МИРЭА - Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), Москва, Россия*  
*golub-n.a@mail.ru*

Ранее нами проводились исследования о возможности использования азотсодержащих кремнийорганических соединений в качестве катализаторов отверждения силиконовых каучуков. Получаемые покрытия обладали морозостойкостью, высокими диэлектрическими свойствами, повышенной механической и электрической прочностью, адгезией, однако, оказались горючими, что не всегда позволяло их использовать, особенно для электроизоляции силовой- и радиоаппаратуры.

Нами изучены возможности использования азотсодержащих кремнийорганических соединений при создании термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной, высокочастотной аппаратуры

Основу для создания компаунда составил линейный низкомолекулярный полиорганосилоксановый каучук – «стиросил»: привитой сополимер  $\alpha,\omega$ -полидиметилсилоксандиола, содержащий метилвинилсилоксановые звенья и стирола с вязкостью 80-120 пз.

В качестве вулканизирующего агента использовали смесь этилсиликата или тетраэтоксисилана и диэтилдикаприлатом олова, с добавлением доступных азотсодержащих кремнийорганических соединений: 2,2-диэтокси-1,6,2-оксаазасилепан-7-она; 3-(диэтил-амино)-2-[(триэтоксисилил)окси]пропил-2-метакрилат и триэтоксисилиловый эфир  $\gamma$ -триэтоксисилилпропилкарбаминовой кислоты.

В качестве наполнителя применялись броманты с аэросилом (ГБ) и без него (ДБ).

Оказалось, что огнестойкость наполненных композиций, независимо от количества используемого наполнителя (30-60 в.ч.), достигала величины 1-2 сек., при этом одновременно повышалась их теплостойкость от 150 до 180<sup>0</sup>С.

Полученные данные по пределу прочности, относительному удлинению и модулю сжатия показывают, что введение наполнителя практически не оказывает влияния на механические свойства полимера в равной мере, как и на температуру кристаллизации композиций.

Кроме того, наполнитель ГБ по сравнению с наполнителем ДБ в большей степени повышает вязкость полимерной системы (по-видимому, вследствие наличия аэросила), а степень наполнения значительно влияет на повышение вязкости.

Компаунд с использованием азотсодержащих кремнийорганических соединений в составе отверждающей системы после введения наполнителей сохранял высокие диэлектрические свойства, повышенную электрическую и механическую прочность, морозостойкость характерные для высоковольтных и высокочастотных компаундов и в тоже время приобретает негорючие свойства с одновременным повышением теплостойкости.

Исследованы физико-механические и диэлектрические свойства самозатухающего кремнийорганического компаунда, показывающие, что он технологичен, имеет высокий показатель огнестойкости (не более 10 сек.), повышенную теплостойкость (до 180<sup>0</sup>С), сохраняет высокие диэлектрические свойства ( $\text{tg } \delta$  не более 0.005) и электрическую прочность (не менее 25 кВ/мм), хорошие механические свойства (прочность при разрыве не менее 15 кгс/см<sup>2</sup>) при высокой эластичности (относительное удлинение не менее 140%).

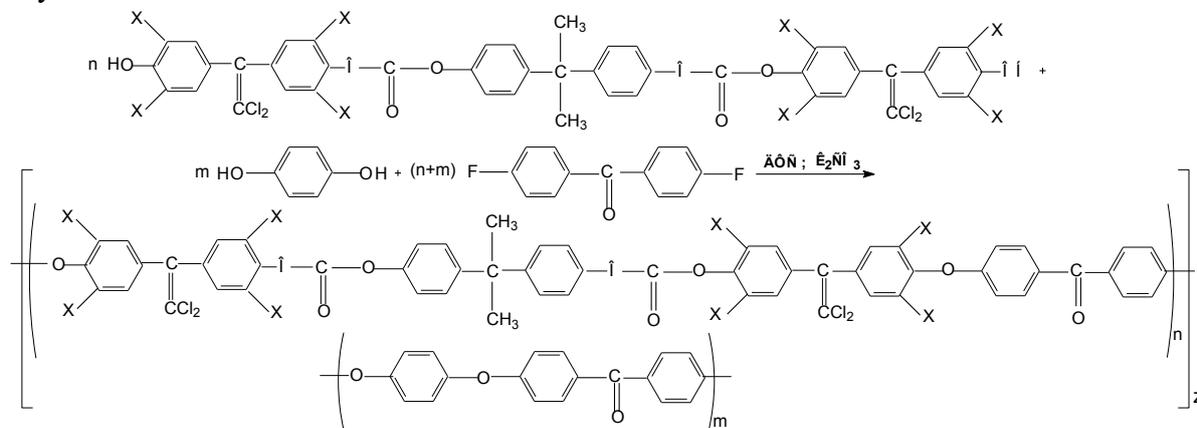
## СОПОЛИЭФИРКЕТОНЫ С ДИХЛОРЭТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ

Хараев А.М.<sup>1</sup>, Бажева Р.Ч.<sup>1</sup>, Парчиева М.М.<sup>2</sup>, Инаркиева З.И.<sup>2</sup>, Карданова Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

<sup>2</sup>Ингушский государственный университет, Магас, Россия  
am\_charaev@mail.ru

Методом высокотемпературной поликонденсации получены сополиэфиркетоны по следующей схеме:



где  $x=H$  в случае использования 2,2-ди-[4,4' {1'1'-дихлор-2'-(4''-оксифенил)-этиленил} фенилкарбонат]пропана (мономер 1);  $x = Br$  в случае использования 2,2-ди-[4,4' {1,1'-дихлор-2'-(4''-окси-3'',5''-дибромфенил)-этиленил} 2',6'-дибром-феноксифенилкарбонат]-пропана (мономер 2).

Сополиэфиркетоны получены в среде дифенилсульфона при соотношении мономера I или II и гидрохинона 100:0; 50:50 и 0:100. При использовании одного только гидрохинона синтез проводился при 200-320<sup>0</sup>С. Полиэфиры, содержащие остатки новых мономеров, во избежание процесса структурирования получали при 180<sup>0</sup>С. Двухэтапно получали сополиэфиркетоны при совместном использовании обоих диоксисоединений: сначала реакцию проводили с гидрохиноном при 200-320<sup>0</sup>С, затем с мономером I (II) при 180<sup>0</sup>С. Общая продолжительность синтеза во всех случаях составляла 6 часов.

Полимеры получены с относительно высокими показателями приведенной вязкости (0,45-0,77дл/г). Сополиэфиркетоны растворимы в хлорированных органических растворителях и дают прозрачные и прочные пленки.

Сополиэфиркетоны, благодаря содержанию атомов галогена, особенно в сочетании хлора и брома, являются негорючими, показывают высокие показатели кислородного индекса (от 34 до 53% в зависимости от состава) сами не горят и не являются вторичными источниками воспламенения. Данное свойство в сочетании с высокой прочностью на разрыв (75-136 Мпа), высокой теплостойкостью (150-195<sup>0</sup>С), термостойкостью (температура начала деструкции лежит выше 400<sup>0</sup>С) дают основание полагать, что синтезированные сополиэфиркетоны могут найти широкое применение в различных областях техники в качестве негорючих конструкционных и пленочных материалов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00370.*

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФИДСУЛЬФОНОВ

Ялхороева М.А.<sup>1</sup>, Инаркиева З.И.<sup>1</sup>, Бесланеева З.Л.<sup>2</sup>, Бажева Р.Ч.<sup>2</sup>, Хараев А.М.<sup>2</sup>

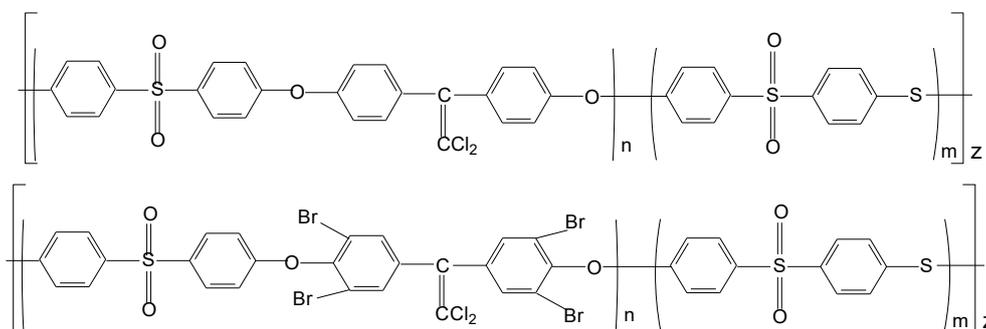
<sup>1</sup>*Ингушский государственный университет, Магас, Россия*

<sup>2</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия  
r.bazheva@mail.ru*

В настоящее время определенный интерес вызвали исследования в области получения полиариленсульфидсульфонов, как перспективных теплостойких конструкционных термопластов, обладающих высокой химической стойкостью, хорошей перерабатываемостью литьем под давлением. По этой характеристике полиариленсульфидсульфоны превосходят полисульфоны [1].

Синтез сополиэфирсульфидсульфонов с различным соотношением звеньев полиэфирсульфона и полифениленсульфидсульфона проводили высокотемпературной поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения в среде N,N-диметилацетамида (ДММА) и использованием карбоната калия в качестве щелочного агента при температуре кипения ДММА (165-167<sup>0</sup> С). Для получения полиариленсульфидсульфонов различного строения в работе использованы бисфенолы 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен (бисфенол С-2) и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен (бисфенол ТБС-2). В

результате получены два ряда полимеров статистического строения с различным соотношением сульфоновых и сульфидных групп:



Синтезированные ПЭСС, в зависимости от состава, хорошо растворимы во многих хлорированных углеводородах и амидных растворителях. Так, ПЭСС при содержании сульфидсульфоновых звеньев до 70 мол. % хорошо растворимы в таких растворителях как 1,2-дихлорэтан, хлороформ, N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон. Растворимость данных ПЭСС сравнима с растворимостью полисульфона. Растворимость ПЭСС с содержанием сульфидсульфоновых групп 90 мол.% и более близка к полифениленсульфиду.

Состав и строение полученных ПЭСС подтверждены методами ИК-спектроскопии, элементного анализа, рентгенофазового анализа, проведен качественный анализ на присутствии атомов галогена. Методом турбидиметрического титрования доказано образования сополимеров, а не смесь гомополимеров. В растворах многих кислот и щелочей данные полимеры проявляют высокую стойкость. Однако концентрированные растворы азотной и серной кислот их разрушают. Хорошая растворимость ПЭСС и высокая химическая стойкость дает основание предположить, что данные полимеры можно перерабатывать методом полива из раствора.

1. Ю.Е. Дорошенко, С.С. Ловков, В.П. Чеботарёв. *Пластические массы*, 2011, 1, 35-39.

## МОНОКРИСТАЛЛЬНЫЙ СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{EuNdCuTe}_3$

Meininger R.<sup>1</sup>, Locke R.J.C.<sup>1</sup>, Григорьев М.В.<sup>2</sup>, Русейкина А.В.<sup>2</sup>, Schleid Th.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Штутгартский университет, Штутгарт, Германия

<sup>2</sup>Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

*a.v.rusejkina@utmn.ru*

Монокристаллы  $\text{EuNdCuTe}_3$  были получены из элементарных Eu, Cu, Nd и Te взятых в стехиометрическом соотношении 1:1:1:3 в присутствии галогенидного флюса. Реакционную смесь нагревали в вакуумной кварцевой ампуле в течение 6 дней при 1070 К. Продукт реакции очищали от остатков флюса деминерализованной водой. Полученные кристаллы были пригодны для монокристаллического рентгеновского исследования. Данные рентгеноструктурного анализа монокристалла  $\text{EuNdCuTe}_3$  собирали при 293(2) К с помощью анализатора Bruker-Nonius. Монокристаллический дифрактометр  $\kappa$ -CCD

(излучение Mo-K $\alpha$ , графитовый монохроматор) оснащен CCD-детектором. Поправки на поглощение применялись с помощью программы HABITUS. Структура была решена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении с использованием SHELX.

Селенид EuNdCuTe<sub>3</sub> ромбической сингонии пр. гр. *Rnma* с параметрами элементарной ячейки:  $a = 11.5634(7) \text{ \AA}$ ;  $b = 4.3792(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 14.3781(9) \text{ \AA}$ ;  $V = 728.08(8) \text{ \AA}^3$ ;  $d = 6.774 \text{ г/см}^3$ . Координаты атомов и тепловые параметры структуры EuNdCuTe<sub>3</sub> приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1. Координаты атомов в кристаллической структуре EuNdCuTe<sub>3</sub>

Атом	x/a	y/b	z/c
Eu	0.27404(6)	1/4	0.50248(5)
Nd	0.01713(6)	1/4	0.74398(5)
Cu	0.23773(14)	1/4	0.22201(13)
Te1	0.05366(7)	1/4	0.10981(6)
Te2	0.41032(7)	1/4	0.10108(6)
Te3	0.26391(7)	1/4	0.83133(6)

Таблица 2. Анизотропные тепловые параметры ( $\text{\AA}^2$ ) в кристаллической структуре EuNdCuTe<sub>3</sub>

Атом	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Eu	0.0308(4)	0.0163(3)	0.0239(4)	0.00000	-0.0003(3)	0.00000
Nd	0.0200(4)	0.0165(4)	0.0249(4)	0.00000	0.0011(3)	0.00000
Cu	0.0289(9)	0.0293(9)	0.0279(10)	0.00000	-0.0010(7)	0.00000
Te1	0.0214(4)	0.0161(4)	0.0195(5)	0.00000	-0.0001(3)	0.00000
Te2	0.0235(5)	0.0161(4)	0.0197(5)	0.00000	-0.0017(3)	0.00000
Te3	0.0186(4)	0.0166(4)	0.0202(5)	0.00000	0.0012(3)	0.00000

## ФОТОХРОМНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА (VI) И МОЛИБДЕНА (VI)

Евдокимова А.В., Шибаета В.Д., Краев А.С., Хлюстова А.В., Алексеева О.В.

*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук,*

*Иваново, Россия*

*anastasia.eudokimova@mail.ru*

Композиты на основе синтетических и натуральных полимеров и оксидов металлов сочетают в себе физико-химические свойства полимерной матрицы и неорганического наполнителя и обладают улучшенными механическими, термическими и оптическими характеристиками. Использование неорганических наполнителей, обладающих фотохромными свойствами, позволяет создавать гибкие и прочные компоненты для фотохромных устройств. Данная работа представляет результаты исследований влияния неорганического наполнителя, обладающего фотохромным эффектом, на механические

свойства полимерной матрицы на примере поливинилового спирта (ПВС) и крахмала. В качестве неорганических наполнителей были использованы оксиды вольфрама (VI) ( $\text{WO}_3$ ) и молибдена (VI) ( $\text{MoO}_3$ ).

$\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  синтезировались по золь-гель технологии. Приготовленные золи добавляли в водные растворы 1% ПВС и 2.5% крахмала. Композиты готовили в виде пленок с концентрацией оксидов 2 масс. %. Пленки облучали 6 Вт УФ-лампой NU-6 KL с фильтрами 256 и 366 нм при комнатной температуре. Длительность облучения составляла 10 мин. Механические свойства облученных композитов исследовали при  $T=25^\circ\text{C}$  с использованием универсальной разрывной машины Criterion C42.

Результаты оптических исследований показали, что в случае  $\text{WO}_3$  фотохромные свойства больше проявляются в матрице на основе крахмала (рис. 1а). В случае с  $\text{MoO}_3$ , при действии УФ-облучения в матрице крахмала происходит образование молибденовой сини, в то время как в матрице ПВС фотохромизм оксида молибдена проявляется в появлении желто-коричневой окраски. Механические испытания показали, что введение фотохромных наполнителей в полимерную матрицу значительно упрочняет получаемые композитные материалы (рис. 1б).

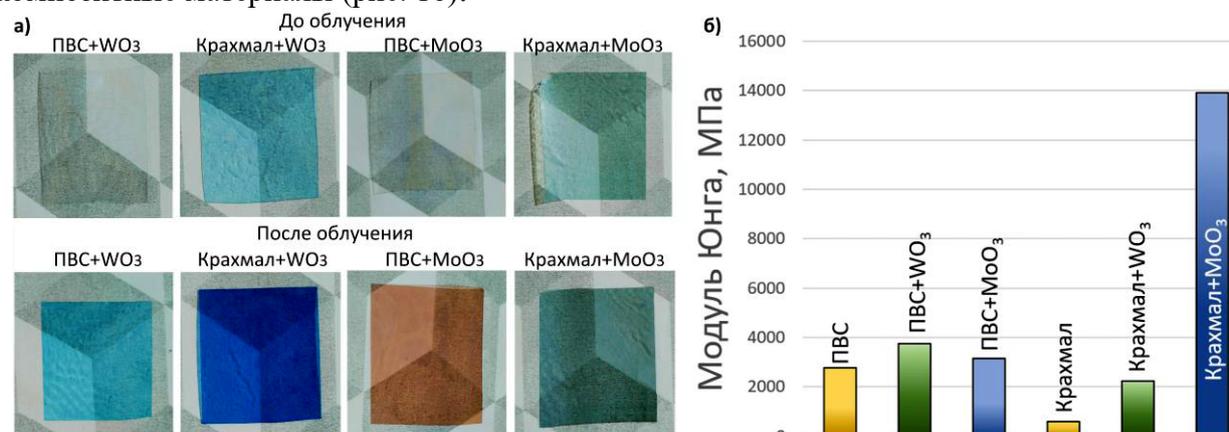


Рис. 1. Фотохромные (а) и механические (б) характеристики композитов

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00051).*

## ПЛАЗМЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЗОЛЕЙ $\text{WO}_3$ И $\text{MoO}_3$ КАК МЕТОД УЛУЧШЕНИЯ ФОТОХРОМНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Шибаета В.Д., Евдокимова А.В., Сироткин Н.А., Хлюстова А.В.

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук,  
Иваново, Россия  
leric2009@yandex.ru

При создании композитов с улучшенными фотохромными характеристиками (интенсивность окрашивания, фотостабильность, широкий диапазон длин волн) используют материалы с повышенным фотохромным эффектом. Усиление фотохромного эффекта можно достичь различными путями: варьированием структуры, созданием допированных или двойных систем, создание металл-органических композитов [1]. Метод

получения структур влияет на характеристики получаемого продукта. Использование золь-гель метода позволяет получить структуры нанометрового диапазона, а последующая обработка низкотемпературной плазмой дает допированные структуры с улучшенными оптическими свойствами [2].

MoO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub> синтезировали по золь-гель методу с использованием стабилизатора поливинилпирролидона с разными молекулярными массами (10000, 55000, 1300000). Золи обрабатывались подводным диафрагменным разрядом от источника переменного тока. В качестве электродов использовались проволоки Mo и W с диаметром 1 мм. Обработанные и необработанные золи облучали УФ светом лампой (NU-6 KL 6 Вт) в течение 30 мин. Динамику окрашивания и обесцвечивания регистрировали спектрофотометрически (СФ 56).

Динамика окрашивания необработанных плазмой золь-гелей показала, что значения интенсивности окраски достигают стационарного значения после 10-15 мин (в случае WO<sub>3</sub>) и после 20 мин (в случае MoO<sub>3</sub>) облучения в зависимости от молекулярной массы стабилизатора. Обработка диафрагменным разрядом приводит к усилению фотохромного эффекта и ускоряет процессы обесцвечивания золь-гелей при малых временах облучения (до 10 мин) в 3-7.5 раз в зависимости от молекулярной массы стабилизатора. Необработанные золи необратимо переходят в окрашенное состояние спустя 5 (в случае WO<sub>3</sub>) и 3 (в случае MoO<sub>3</sub>) цикла, в то время как плазменная обработка позволяет увеличить количество циклов в 2-2.5 раза.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00051).*

1. S. Wang, W. Fan, Z. Liu, A. Yu, X. Jiang. *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 191-212.
2. A. Khlyustova, N. Sirotkin, A. Kraev, T. Kusova, V. Titov, A. Agafonov. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2021, **96**, 1125-1131.

## ГИДРОГЕЛИ КРАХМАЛ-ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Дабижа О.Н.<sup>1,2</sup>, Комогорцева М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия,  
dabiga75@mail.ru*

<sup>2</sup>*Забайкальский государственный университет, Чита, Россия,  
mari.kotogorceva@mail.ru*

Гидрогели на основе крахмала и полиэтиленгликоля привлекают внимание, благодаря доступности, биосовместимости, биоразлагаемости, возможности применения в биомедицинских целях. Известно [1], что добавление полиэтиленгликоля к крахмальным загустителям снижает загустевание. Цель работы – получить физические гидрогели на основе крахмала и полиэтиленгликоля, изучить их устойчивость на воздухе и степень набухания в дистиллированной воде и физиологическом растворе. 20 мас. % водную суспензию смеси крахмала (картофельный или кукурузный) и полиэтиленгликоля (ПЭГ 4000) в соотношении 9:1 мас. % перемешивали, дважды по 10 мин. обрабатывали ультразвуком частотой 35 кГц, помещали суспензию в термостат и выдерживали при 65 °С до растворения полимеров. Далее добавляли сухую соль CaCl<sub>2</sub> или BaCl<sub>2</sub> (ч.д.а.; 44 мас. %

от полимерной смеси), перемешивали и выдерживали 25 мин в термостате при 85 °С. Гели помещали в формы и оставляли на воздухе при 25 °С на 24 часа. Температуру плавления определяли нагреванием геля на термометре с ценой деления 0,2 °С на закрытой плитке. Процесс дегидратации гидрогелей на воздухе при 25 °С и степень набухания ( $\alpha$ ) в воде и физиологическом растворе на протяжении 72 часов (табл. 1) изучали гравиметрически.

Таблица 1 – Температура плавления, изменение массы на воздухе, степень набухания

Образцы	$t_{пл},$ °С	Потеря воды*, %	$\alpha, \%$		Образцы	$t_{пл},$ °С	Потеря воды*, %	$\alpha, \%$	
			H <sub>2</sub> O	0,9%NaCl				H <sub>2</sub> O	0,9%NaCl
Кар-Са	105,8	63	29	22	Кук-Са	106,4	63	5	15
КарП-Са	111,4	65	15	18	КукП-Са	112,8	67	22	25
Кар-Ва	120,2	71	25	29	Кук-Ва	115,2	68	24	17
КарП-Ва	131,6	69	22	44	КукП-Ва	121,2	70	53	19

\* Оценка изменения массы приведена за 14 дней

Выявлено, что физические гидрогели крахмал-полиэтиленгликоль (9:1), сшитые ионами кальция или бария имеют повышенную на 5-10 % термическую устойчивость по сравнению со сшитыми в тех же условиях гидрогелями крахмала. Содержание воды в исследуемых гидрогелях составляет от 63 до 71 мас. %. После обезвоживания твердые образцы могут возвращать в воде форму гидрогелей, что указывает на обратимость процесса дегидратации. Найдено, что применение кукурузного крахмала и полиэтиленгликоля в составе гидрогелей способствует повышению степени набухания в воде на 311 и 118 % и физиологическом растворе на 71 и 12 %, а также на 32 и 23 % выше содержание воды при использовании в качестве сшивателя CaCl<sub>2</sub> и BaCl<sub>2</sub>, соответственно.

1. В.J. Carlisle, G. Craft, Ju.P. Harmon, A. Ilkevitch, J. Nicoghossian, I. Sheyner, J.T. Stewart. PEG and Thickeners: A Critical Interaction Between Polyethylene Glycol Laxative and Starch-Based Thickeners // *JAMDA*, 2016, **17**, 860-861.

## УПРАВЛЕНИЕ ГИДРОФОБНОСТЬЮ СИНТЕЗИРУЕМОГО МАТЕРИАЛА ПУТЕМ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МЕЖФАЗНЫЙ СЛОЙ ЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия  
Elena-Golubina@mail.ru

Как известно, для придания поверхности изделия несмачиваемости водой ее покрывают гидрофобным материалом. Области применения гидрофобных покрытий многообразны: не запотевающие и легко моющиеся стекла, противообледенительные поверхности, непромокаемые материалы и т.п. Необходимы супергидрофобные материалы, получение которых представляет определенные сложности. Вместе с тем, известно, что физические свойства материалов, в том числе и смачиваемость зависят от воздействия силового поля во время их получения. В общем случае возможно воздействие любого по физической природе силового поля, но нередко используют вибрацию.

Реакция, протекающая при межфазном синтезе, является гетерофазной и происходит на поверхности раздела фаз или в приповерхностном слое в зависимости от концентраций реагирующих веществ. Образующееся новое соединение малорастворимое; его молекулы локализованы в межфазном слое. В результате самосборки образуются наночастицы, удерживаемые в межфазном слое. Достаточно быстро формируется конденсационно-кристаллизационная структура. Наблюдается образование межфазной пленки, которая легко извлекается из системы. По данным РФА доля кристалличности в материале межфазных образований достигает 30%.

Если на межфазный слой оказывать внешнее силовое воздействие в процессе межфазного синтеза, то формирующаяся структура отличается по физическим свойствам от таковых для материала, полученного при отсутствии силового воздействия. В условиях наших экспериментов на межфазный слой оказывается механическое колебательное воздействие определенной частоты и небольшой амплитуды посредством виброэлемента, который помещается в начале опыта на межфазную поверхность водный раствор – воздух, и приводится в движение вибратором, питаемым от генератора звуковых сигналов. Материал межфазных образований (ММО) переносится на подложку, высушивается на воздухе и с помощью ОСА-25 измеряется краевой угол модифицированной поверхности. Величина краевого угла зависит от частоты и амплитуды колебаний, природы растворителя и элемента, времени синтеза ММО, а также начальных условий проведения процесса. Варьируя состав системы и условия проведения синтеза, можно получать материал с заданной величиной краевого угла от 30 до 163° [1,2]. Установлена корреляция между долей кристалличности, коэффициентом шероховатости и содержанием воды в составе материала межфазных образований.

Работа поддержана грантом Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/131 от 22.07.2022 г.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта "Лаборатория «умных» материалов и технологий", номер FSSM-2021-0013.*

1. Е.Н. Голубина, Н.Ф. Кизим. *Ж. физ. химии*, 2023, **97**, 75-80.
2. N.F. Kizim, E.N. Golubina. *Surface Review and Letters*, 2023, **30**, 235004 (5 pages).

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРАРИЛАТА

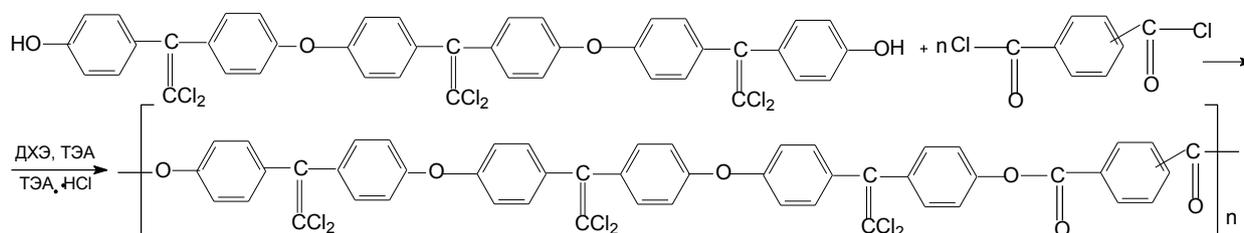
Бажева Р.Ч.<sup>1</sup>, Парчиева М.М.<sup>2</sup>, Ялхороева М.А.<sup>2</sup>, Бесланеева З.Л.<sup>1</sup>, Хараев А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия*

<sup>2</sup>*Ингушский государственный университет, Магас, Россия*  
r.bazheva@mail.ru

Возрастающая потребность в полимерах, обладающих такими свойствами как легкость формирования изделий на стандартном оборудовании, термо- и теплостойкость, устойчивость к воздействию радиации, агрессивных сред и пламени, приводит к необходимости в систематическом наращивании объемов их производства.

Методом акцепторно-каталитической поликонденсации синтезированы новый ароматический полиэфирарилат на основе 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4' {1'1'-дихлор-2'-(4''-оксифенил)этиленил} феноксифенил]этилена и эквимольной смеси дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот по схеме:



Исходный мономер 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4' {1'1'-дихлор-2'-(4''-оксифенил)этиленил} феноксифенил]этилен синтезирован из 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена в среде диметилсульфоксида при температуре 160-165 °С в течение 4 часов.

В результате проведенных исследований были определены оптимальные условия для его получения: растворитель - 1,2-дихлорэтан; температура реакции 20-25<sup>0</sup>С; время синтеза 45-60 минут; количество триэтиламина - двойной избыток по отношению к мономеру.

Полиэфирарилат получен с высоким выходом (больше 90%) и высоким значением приведенной вязкости ( $\eta_{\text{прив.}} = 0,8$  дл/г). Строение полученного полимера подтверждено методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа. В ИК-спектре полимера присутствуют полосы поглощения, соответствующие сложноэфирным связям (1200-1250, 1735, 1740 см<sup>-1</sup>), группе Ar<sub>2</sub> – C = CCl<sub>2</sub> в области 980 см<sup>-1</sup>.

Полиэфирарилат при комнатной температуре хорошо растворяется в таких доступных хлорированных растворителях как хлороформ, дихлорэтан, метилхлорид и другие. Температура стеклования, определенная методом дифференциальной сканирующей калориметрии, показал, что данный показатель составляет 207-208<sup>0</sup>С. Водопоглощение полученного полиарилата при температуре 20 °С в течение 24 ч. составляет не более 0,3%. Данный полиэфирарилаты устойчив в разбавленных растворах кислот и щелочей. Однако он легко разрушается в концентрированных кислотах и щелочах.

Термогравиметрический анализ показал, что синтезированный полиэфирарилат относится к термостойким полимерам. Для образца начало термоокислительных процессов проявляется при температуре порядка 400<sup>0</sup>С, 2%-ная потеря - при температуре 425<sup>0</sup>С, а 50%-ная потеря массы данного образца соответствует интервалу 550 - 580<sup>0</sup>С.

По многим показателям синтезированный полиэфирарилат превосходит промышленные полиарилаты на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана и 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталид)а.

## СИНТЕЗ ОГНЕСТОЙКИХ ПОЛИЭФИРКЕТОНОВ

Парчиева М.М.<sup>1</sup>, Инаркиева З.И.<sup>1</sup>, Коломыльцева К.Н.<sup>2</sup>, Хараев А.М.<sup>2</sup>, Бажева Р.Ч.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ингушский государственный университет, Магас, Россия

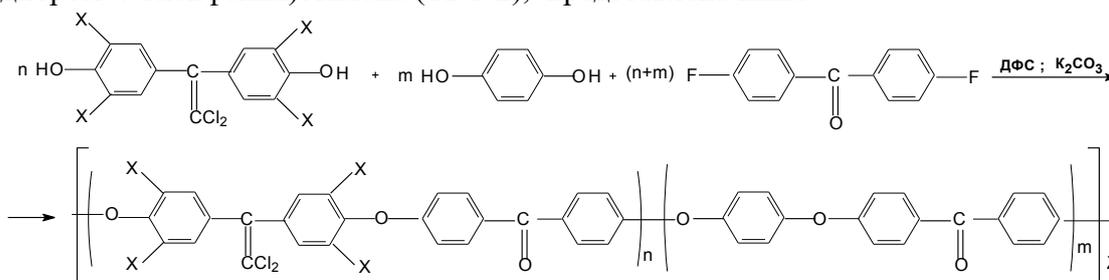
<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,

Нальчик, Россия

r.bazheva@mail.ru

Введением в основную цепь полиэфиркетонов различных группировок можно получить большой ассортимент полимерных материалов с широким спектром физико-химических и эксплуатационных характеристик. Известно, что введение в полимерную цепь дихлорэтиленовых  $>C=CCl_2$  групп или атомов галогена (атомы хлора и брома одновременно в случае использования ТБС-2) существенно увеличивает огнестойкость и термостойкость полимера. Также известно, что полимеры на их основе хорошо растворимы во многих органических растворителях [1].

Схема получения данных сополиэфиркетонов, где  $X=H$  в случае использования 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (С-2) и  $X=Br$  в случае использования 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена (ТБС-2), представлена ниже:



Синтез проводили методом высокотемпературной поликонденсации в среде азота в два этапа. На первой стадии при температуре  $320^{\circ}C$  в течение 3 часов проводили конденсацию между гидрохиноном и 4,4'-дифтордифенилкетон, на второй стадии осуществляли сополиконденсацию между образовавшимся олигомером и С-2 или ТБС-2 при температуре  $180-200^{\circ}C$  в течение 3 часов. В качестве растворителя использован дифенилсульфон. Такой способ синтеза позволил получить полимеры с высокой молекулярной массой и выходом.

Изменяя соотношения  $n$  и  $m$  от 0 до 1 (моль:моль) получены сополиэфиркетоны с различным содержанием исходных мономерных фрагментов. Как и в случае использования 4,4'-диоксидифенилпропана сомономерные единицы статистически распределены вдоль основной цепи. Изменяя соотношения исходных мономеров, получены сополимеры с различным содержанием гидрохиноновых, С-2 или ТБС-2 фрагментов.

Изучение влияния различных факторов, показало, что наилучшие результаты по таким параметрам, как степень завершенности реакции и  $\eta_{пр}$  ( $M_w$ ), были достигнуты при  $S \approx 0,5-0,6$  моль на 1 л растворителя по исходным реагентам.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00370.

1. З.И. Инаркиева, Р.Ч. Бажева, Бокова Л.М. и др. *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*, 2017. 7(1), 27-31.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  $\text{EuRECuTe}_3$  ( $RE = \text{Y, Tb, Dy, Er}$ )Григорьев М.В.<sup>1</sup>, Гармонов А.А.<sup>1</sup>, Русейкина А.В.<sup>1</sup>, Schleid Th.<sup>2</sup><sup>1</sup>Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия<sup>2</sup>Штутгартский университет, Штутгарт, Германия

a.v.rusejkina@utmn.ru

При помощи СКВИД-магнитометра (комплекс MPMS3 фирмы Quantum Design) измерены температурные зависимости магнитных моментов соединений  $\text{EuRECuTe}_3$  ( $RE = \text{Y, Tb, Dy, Er}$ ) в диапазоне 2-300 К во внешнем магнитном поле 500 Э. Измерения проводились в режимах охлаждения: с нулевым и ненулевым полем. Измерены зависимости магнитных моментов от величины внешнего магнитного поля в диапазоне от -50 кЭ до +50 кЭ при 2 К и 300 К. Экспериментальные полевые зависимости моментов всех образцов при 300 К имеют линейный вид, характерный для парамагнетиков. Вычислены константы Кюри  $C_{300\text{K}}$  и эффективные магнитные моменты  $\mu_{300\text{K}}$  (табл. 1). Из аппроксимации температурных зависимостей обратных величин молярных магнитных восприимчивостей в диапазоне 50 - 300 К рассчитаны  $C_{50-300\text{K}}$ ,  $\mu_{50-300\text{K}}$ , константа Вейсса  $\theta_p$ .  $\text{EuYCuTe}_3$  содержит магнитные ионы  $\text{Eu}^{2+}$  и демонстрирует ферромагнитные свойства, а измеренные в парамагнитной области  $\mu$  и  $C$  находятся в хорошем согласии с моделью независимых ионов. Они имеют положительные парамагнитные температуры Кюри, вблизи которых на температурных зависимостях магнитной восприимчивости наблюдаются признаки фазового перехода. Температурные зависимости выше точек фазового перехода хорошо описываются законом Кюри-Вейсса. Графики зависимости намагниченности от величины поля при 2 К имеют вид, типичный для мягких ферромагнетиков. Парамагнитные параметры  $\text{EuRECuTe}_3$  ( $RE = \text{Tb, Dy, Er}$ ) ещё более хорошо соответствуют теоретическим параметрам свободных ионов. Однако парамагнитные температуры Кюри отрицательны, а температурные зависимости обратной восприимчивости в области низких температур имеют вид, характерный для ферромагнитных соединений и описываются формулой Нееля для двухподрешёточных ферромагнетиков, что подтверждается кривыми намагничивания при 2 К.

Таблица 1. Магнитные характеристики соединений  $\text{EuRECuTe}_3$ 

	Y	Tb	Dy	Er
$\chi_{300\text{K}} \cdot 10^3$ ( $\text{emu mol}^{-1}$ )	24.1	53.5	65.7	61.5
$\mu_{300\text{K}}^{\text{эксп.}}$ ( $\mu\text{B}$ )	7.60	11.33	12.56	12.14
$\mu_{50-300\text{K}}^{\text{эксп.}}$ ( $\mu\text{B}$ )	7.78	11.84	13.26	12.38
$\mu_{\text{расч.}}$ ( $\mu\text{B}$ )	7.937	12.550	13.279	12.442
$C_{300\text{K}}^{\text{эксп.}}$ ( $\text{emu K mol}^{-1}$ )	7.22	16.04	19.72	18.44
$C_{50-300\text{K}}^{\text{эксп.}}$ ( $\text{emu K mol}^{-1}$ )	7.59	17.52	22.00	19.18
$C_{\text{расч.}}$ ( $\text{emu K mol}^{-1}$ )	7.878	19.695	22.05	19.358
$\theta_p$ (K)	1.5	-5.8	-3.8	-4.0
Граф. $T_c$ (K)	3.5	6.0	6.5	3.5
$1/\chi_0$ ( $\text{mol emu}^{-1}$ )	-	0.401	0.132	0.183
$\sigma$ ( $\text{mol K emu}^{-1}$ )	-	0.0801	0.0221	0.466
$\theta$ (K)	-	6.30	6.50	3.09
$T_c$ (K)	-	6.04	6.56	4.24

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДРЕВ ФАЗ В  
ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$  И  
 $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ . КВАЗИДВОЙНАЯ СИСТЕМА  $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$**

Лихачева С.С., Гаркушин И.К., Егорова Е.М.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», Самара, Россия  
bytheway927@yandex.ru*

Для подтверждения стабильности симплексов четырехкомпонентных взаимных систем  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  проведено экспериментальное исследование квазидвойной системы  $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$ .

Квазидвойная система  $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$  принадлежит стабильному треугольнику  $\text{D}_1\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$  (рис. 1) входящему в четырехкомпонентную взаимную систему  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ , а также является ребром одного из стабильных треугольников системы  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ . Дифференциальным термическим анализом изучена  $t$ - $x$ -диаграмма системы  $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$ , которая представлена на рис. 2. Определено соотношение компонентов и выявлена температура плавления эвтектической точки:  $e$ 562°C,  $\text{D}_1$ -73.84%,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -26.16%. Фазовые равновесия для системы  $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$  представлены в табл. 1. Соединение  $\text{D}_1\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$ .

Таблица 1 – Фазовые реакции, протекающие в системе  $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
$\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$	точка $e$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4 + \alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4$

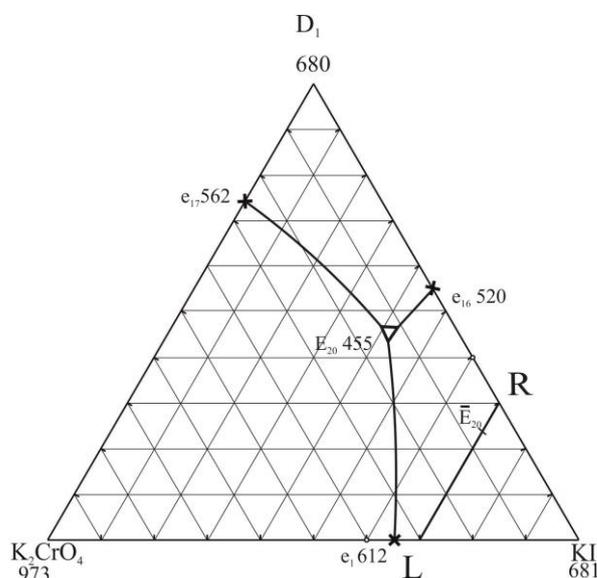


Рисунок 1 – Треугольник составов стабильного  
треугольника  
 $\text{KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-D}_1$

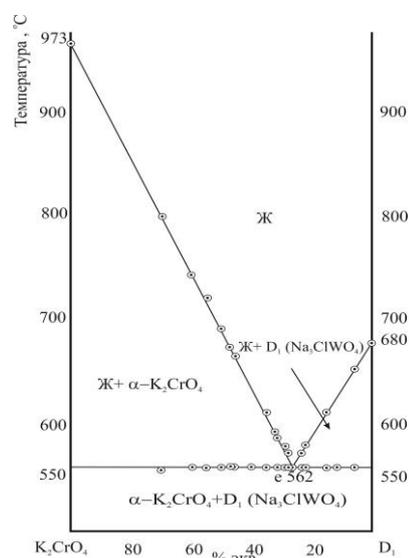


Рисунок 2 –  $T$ - $x$ -диаграмма  
квазидвойной системы  $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$

**НАНОТРУБКИ ГАЛЛУАЗИТА КАК НОСИТЕЛЬ ЛЕКАРСТВЕННОГО  
ПРЕПАРАТА АЦЕТАТ ХЛОРГЕКСИДИНА**

Носков А.В., Алексеева О.В., Смирнова Д.Н.  
 Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия  
 avn@isc-ras.ru

В последние годы наблюдается рост публикаций отечественных и зарубежных исследователей, посвященных созданию и изучению гибридных материалов на основе органико-неорганических систем различной природы для решения экологических задач. Особое внимание уделяется исследованию слоистых алюмосиликатов. К таким минералам относится галлуазит, состоящий из многослойных алюмосиликатных нанотрубок.

В данной работе проведена характеристика порошка галлуазита с использованием ряда физико-химических методов и изучены его адсорбционные свойства по отношению к лекарственному препарату ацетату хлоргексидина (ХА), который применяется в качестве антисептического и дезинфицирующего средства. Гранулометрический анализ галлуазита проводился на основе данных лазерной дифракции. Установлено, что на дифференциальных кривых распределения частиц по размерам наблюдаются пики при 91 и 255 нм. По-видимому, выявленная бимодальность связана с агрегацией нанотрубок, что приводит к появлению значительного количества более крупных частиц. Кинетика адсорбции ацетата хлоргексидина на галлуазите была исследована в статических условиях при 293 К методом распределения вещества в гетерогенной системе адсорбент/водный раствор ХА (Рисунок).

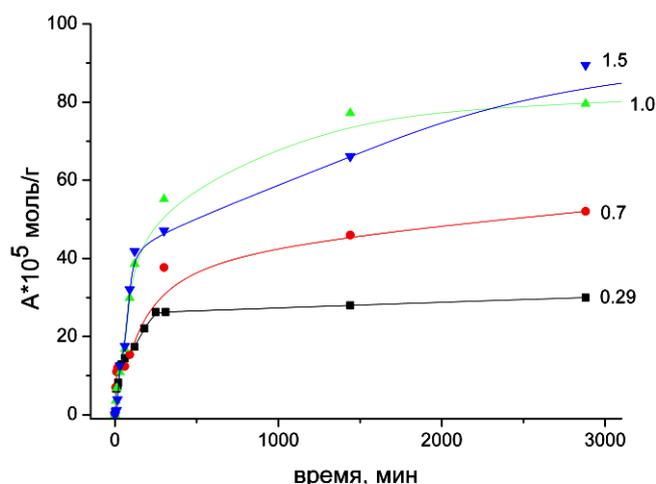


Рисунок. Влияние начальной концентрации СА на количество лекарственного средства, адсорбированного галлуазитом. Значениям  $C_0$  соответствуют подписи кривых:  $0.29 \times 10^{-4}$ ;  $0.7 \times 10^{-4}$ ;  $1.0 \times 10^{-4}$  и  $1.5 \times 10^{-4}$  моль/л.

Установлено, что процесс адсорбции ХА на галлуазите проходит с большой скоростью при высокой степени извлечения ХА (свыше 99 %). Этот эффект может быть обусловлен тем, адсорбция осуществляется за счет адсорбционно-активных центров галлуазита Si–ОН и Si–O–Si. Выявлено, что равновесие процесса адсорбции ацетата хлоргексидина на галлуазите описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Методом ИК-спектроскопии установлен характер взаимодействия глинистого минерала с лекарственным препаратом.

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ/МАГНЕТИТ

Алексеева О.В.<sup>1</sup>, Смирнова Д.Н.<sup>1</sup>, Носков А.В.<sup>1</sup>, Агафонов А.В.<sup>1</sup>, Шипко М.Н.<sup>2</sup>

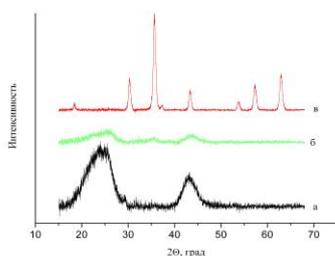
<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,  
Иваново, Россия  
avn@isc-ras.ru

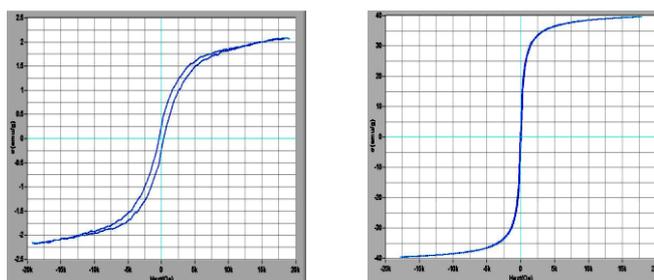
В последние годы значительное внимание уделяется исследованиям свойств функциональных углеродных материалов, модифицированных магнитными наночастицами, в связи с перспективами их использования в биотехнологии, медицине и для решения экологических проблем. Наибольшее практическое применение среди магнитных наночастиц нашли оксиды железа, такие как магнетит  $Fe_3O_4$ , который широко используется для адресной доставки лекарств, в качестве сорбентов, биосенсоров и т.д.

В представленной работе в качестве объектов исследования были использованы активированный уголь марки БАУ (березовый активированный уголь) и магнетит и композиционные материалы уголь/магнетит с различным соотношением компонентов, полученные методом химического соосаждения солей железа на поверхности и в порах угля.

Для характеристики поверхности и исследования физико-химических свойств полученного композита и его составляющих (угля и магнетита) были использованы динамическое светорассеяние, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия, магнитные измерения. Данные анализа рентгеновских дифрактограмм свидетельствуют о модификации углеродного материала наночастицами магнетита (Рис.1), которая приводит к изменению дзэта-потенциала поверхности. На основании ИК спектров исследованных материалов выявлено, что при формировании композитов наблюдаются сдвиги характеристических полос угля и магнетита. Показано, что образцы композита уголь/магнетит с соотношением компонентов 20:80 характеризуются меньшими значениями намагниченности насыщения и остаточной намагниченности по сравнению с образцами с обратным соотношением компонентов (Рис.2).



**Рис. 1.** Дифрактограммы: уголь БАУ (а), композит уголь/магнетит (80:20) (б), композит уголь/магнетит (20:80) (в).



**Рис.2.** Зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля для композитов уголь/магнетит (80:20) (а) и уголь/магнетит (20:80) (б).

Работа выполнена в рамках госзадания №122040500044-4.

# Секция 3

## Фармацевтика. Материалы для медицины.

### Биокристаллизация

- Методология создания материалов медицинского назначения
- Получение растворимых и пролонгированных форм лекарственных соединений на основе инновационных технологий
- Полиморфизм лекарственных соединений и фармацевтических систем. Научные основы улучшения растворимости лекарственных соединений. Проблемы разделения энантиомеров лекарственных веществ
- Новые системы доставки активных фармацевтических ингредиентов
- Проблемы биокристаллизации и биоподобных материалов

## БРОМЗАМЕЩЕННЫЕ BODIPY ЛЮМИНОФОРЫ И СИСТЕМЫ ИХ ДОСТАВКИ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТНЫХ ИМИДАЗОЛЬНЫХ КАРКАСОВ ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ДИАГНОСТИКИ И ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Антина Л.А.<sup>1</sup>, Калягин А.А.<sup>1</sup>, Догадаева С.А.<sup>1,2</sup>, Березин М.Б.<sup>1</sup>, Антина Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

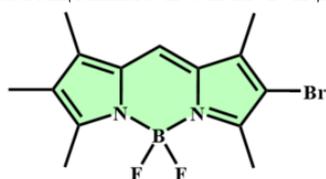
<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

Иваново, Россия

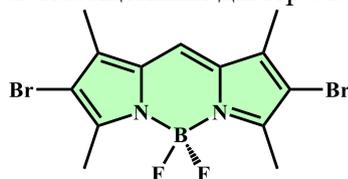
lyubov.antina@mail.ru

Введение в структуру молекул борфторидных комплексов дипиррометенов (BODIPY) тяжелых атомов галогенов является наиболее простым и распространенным приемом запуска перехода синглет-триплет и генерации синглетного кислорода и получения высокоэффективных фотосенсибилизаторов.

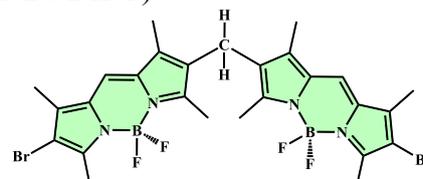
Цель исследования заключалась в получении на основе BODIPY красителей потенциальных тераностических агентов с функциями флуоресцентного маркера и фотосенсибилизатора. Для этого были синтезированы и изучены моно- и дибром бета-замещенные BODIPY и дибром-замещенный димер bis( $\beta$ -Br-BODIPY):



Br-BODIPY



ди-Br-BODIPY



bis(Br-BODIPY)

Проведен анализ эффектов «тяжелого атома», димеризации и природы растворителя на фотофизические свойства красителей в растворах органических растворителей, смеси ТГФ-вода и в составе цеолитных имидазольных каркасов. Дибромирование моноядерного красителя приводит к более эффективному переносу энергии из синглетного в триплетное состояние в ди-Br-BODIPY ( $\Phi_f = 0.20 \div 0.52$ ;  $\Phi \Delta^1O_2 = 0.37 \div 0.70$ ) по сравнению с Br-BODIPY ( $\Phi_f = 0.48 \div 0.63$ ;  $\Phi \Delta^1O_2 = 0.32 \div 0.51$ ) и димером bis(Br-BODIPY) ( $\Phi_f = 0.53 \div 0.72$ ;  $\Phi \Delta^1O_2 = 0.19 \div 0.42$ ). Основное отличие димера bis(Br-BODIPY) от мономеров Br-BODIPY и ди-Br-BODIPY заключается в высокой эффективности флуоресценции и генерации  $^1O_2$  в неполярных и слабополярных растворителях и практически нулевым значениям этих показателей в полярных протон- и электронодонорных средах. Методом «хозяин-гость» получены наноразмерные системы доставки BODIPY@ZIF-8 непосредственно на стадии синтеза каркаса и исследованы их физико-химические характеристики. Размер наночастиц BODIPY@ZIF-8 зависит от исходной концентрации красителя и от природы растворителя. Наибольшая эффективность загрузки красителя достигнута при получении наночастиц BODIPY@ZIF-8 в среде метанола. Наночастицы BODIPY@ZIF-8, полученные в среде ТГФ, демонстрируют интенсивную флуоресценцию в твердом состоянии. Исследовано высвобождение красителя в модельные липидные структуры при значениях pH в диапазоне 5.0  $\div$  7.4.

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

**ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ТРАНСПОРТНЫЕ СИСТЕМЫ BODIPY  
ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ, ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ В МИЦЕЛЛЫ  
ПЛЮРОНИКА F127**

Антина Л.А.<sup>1</sup>, Калягин А.А.<sup>1</sup>, Калинкина В.А.<sup>1,2</sup>, Шерудилло А.С.<sup>1,2</sup>, Березин М.Б.<sup>1</sup>, Антина Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

Иваново, Россия

lyubov.antina@mail.ru

Основная проблема практического использования BODIPY люминофоров в качестве биомаркеров и фотосенсибилизаторов, в том числе флуоресцентных тераностиков с двойной фотоактивностью, заключается в их высокой гидрофобности и склонности к агрегации в водно-органических средах. Наибольшая эффективность солюбилизации высокогидрофобных красителей достигается путем инкапсулирования их в мицеллы синтетических амфифильных блок-сополимеров, обладающих свойствами ПАВ. Последние исследования показали, что трехблочные сополимеры полиэтиленоксида и полипропиленоксида (ПЭО)-(ППО)-(ПЭО) за счет взаимодействия гидрофильных и гидрофобных блоков с компонентами наружной клеточной мембраны, способны оказывать различное воздействие на клетки, в том числе снижать устойчивость раковых клеток к лекарственным средствам. Поэтому разработка водорастворимых транспортных систем BODIPY люминофоров на основе мицелл плюроники представляется оптимальным способом перехода от фундаментальных к доклиническим и клиническим исследованиям. Цель работы заключалась в подборе методики солюбилизации BODIPY люминофоров различного строения плюроники F127, исследовании спектральных и структурных характеристик полученных систем BODIPY@PI. В качестве объектов исследования выбрана серия BODIPY люминофоров, для которых характерно сочетание эффективных показателей флуоресценции и генерации синглетного кислорода в растворах органических растворителей: моно и дибромзамещенные моноядерные BODIPY, дибромзамещенный биядерный bis(BODIPY), а также негалогенированные димеры bis(BODIPY) с различным способом ковалентного присоединения бордипирриновых фрагментов. Наибольшая эффективность солюбилизации (до 80%) получена при инкапсулировании красителей в полимерные мицеллы методом «тонких пленок». Для этого готовили серии растворов с различным соотношением концентраций люминофора и полимера в легколетучем полярном растворителе (тетрагидрофуран, хлороформ, этанол), который в последствие удаляли отгонкой. Проведен подбор исходного растворителя, соотношения концентраций, температуры и выдержки исходных растворов смеси краситель/плюроник. Получены стабильные интенсивно флуоресцирующие пленки BODIPY@PI, которые затем растворяли в фосфатном буфере с различным pH (от 5 до 7.4). Размер полученных частиц BODIPY@PI изменялся от 50 до 400 нм в зависимости от величины загрузки красителя. Эффективность солюбилизации, интенсивности флуоресценции и генерации <sup>1</sup>O<sub>2</sub> зависела от гидрофильности и размера молекул инкапсулируемых BODIPY. При повышении концентрации BODIPY в ряде случаев наблюдается формирование агрегатов Н- или J-типа, что определяется структурной предорганизованностью молекул красителей.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00206.*

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ АССОЦИАТОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЙ ДОСТАВКИ  
ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ В ОРГАНИЗМ**

Гусейнова А.А., Андреева М.А., Тонкушина М.О., Гагарин И.Д., Терзиян Т.В.,  
Остроушко А.А.

*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия  
alexander.ostroushko@urfu.ru*

Лекарственный электрофорез, как способ введения препаратов, обладает многими достоинствами, в том числе позволяет повысить локальность воздействия, обеспечить более пологий профиль концентраций за счёт длительного поступления и создания «депо» препарата в тканях. Нанокластерный полиоксометаллат  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ , существующий в растворе в форме сферического полианиона размером 2,5 нм и зарядом до -22, является перспективным носителем для доставки лекарств методом электрофореза. В опубликованных ранее работах не было обнаружено выраженного токсического действия  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  на лабораторных животных и клеточные культуры.

Ранее нами было показано, что противоопухолевый препарат – доксорубицин (DOX) и антибиотик широкого спектра действия – тетрациклин (ТС) самопроизвольно связываются с  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  в растворах в соотношении 12:1=(DOX)или(ТС): $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ . Ассоциация происходит за счет образования координационной связи между молекулой лекарства и ионом железа в структуре  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ , электростатических сил и водородных связей. DOX в исследуемых растворах существует в форме монокатиона и снижает заряд комплекса с  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  при связывании, тетрациклин – в целом нейтральный цвиттер-ион. Исследования растворов DOX и ТС с  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  в различных соотношениях методом электрофоретического рассеяния света показали, что связывание с тетрациклином не меняет дзета-потенциал частиц. При связывании с DOX, дзета-потенциал постепенно приближается к нулю и затем меняется на положительный. В области устойчивого координационного комплекса заряд образующихся в таком растворе частиц отрицательный, незаряженными частицы становятся при соотношении 24:1, близком к максимальному заряду  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ . Образование положительно заряженных частиц может быть объяснено специфической сорбцией DOX на поверхности  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  за счет водородных связей или пи-стэкинга уже связанного  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  DOX с дополнительными молекулами из раствора. Спектрофотометрическое исследование растворов  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -DOX методом молярных отношений показало 2 ступени комплексообразования: при соотношении DOX: $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  =12:1 и 24:1. Вторая ступень находится в области образования нейтральных частиц. Были проведены эксперименты по электрофоретическому переносу  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}(\text{DOX})_{12}$  через нативные образцы кожи. Оригинальная установка состояла из разделенных кожной мембраной донорной ёмкости с раствором комплексов и приемной – с водой, электродов и источника постоянного тока. Основываясь на полученных экспериментальных данных по количеству перенесенного в приемный раствор DOX, провели расчет коэффициента диффузии по уравнению Нернста-Планка методом последовательных приближений. Коэффициент диффузии  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}(\text{DOX})_{12}$  составил  $7 \times 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с. Количество перенесенного наночастицами DOX во время процедуры превышало в 4 раза таковое при транспорте через мембрану к катоду чистого DOX.

*Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ, проект 123031300049-8.*

## ОСОБЕННОСТИ И ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОГО НОСИТЕЛЯ МЕДИЦИНСКИХ РАДИОНУКЛИДОВ РУТЕНИЯ И ИТТРИЯ

Северин А.В., Гопин А.В., Долгова В.К., Логутенкова Е.А., Лапшин Д.О.  
*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Москва, Россия  
severin@radio.chem.msu.ru*

Современное развитие ядерной медицины невозможно без расширения спектра применяемых в ней радионуклидов как для диагностики, так и для терапии. В связи с этим представляется перспективным использование ряда радионуклидов рутения. Например,  $^{97}\text{Ru}$  может быть использован в позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ), а изотопы  $^{103}\text{Ru}$  и  $^{106}\text{Ru}$  – как терапевтические агенты. Другая сторона проблемы использования изотопов рутения – создание для его доставки адекватного носителя. В качестве такового предлагается использовать гидроксиапатит (ГАП) – основной неорганический матрикс костной ткани человека и животных, обладающий практически полной биосовместимостью с человеческим организмом, а в наносостоянии – также и биологической активностью, что предопределило его широчайшее применение в медицинской практике. Он также давно зарекомендовал себя в качестве перспективного носителя медицинских радионуклидов, таких как  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  и др. В работе рассматриваются два основных направления создания подобных препаратов – сокристаллизационное и сорбционное.

Сорбционное связывание рутения с ГАП сталкивается с проблемами, вызванными особенностями химией самого рутения, который в растворенном виде существует только в сильноокислых средах. В результате несмотря на то, что количество связавшегося рутения оказалось велико – последующая десорбция достигает почти 70-100% [1]. Другая проблема, с которой может столкнуться разработчик радиофармпрепаратов (РФП) – это потенциальная возможность потери радионуклида за счет изотопного обмена. Данное явление было изучено нами на примере сорбционного комплекса ГАП с  $^{90}\text{Y}$ . При практически нулевой десорбции потери за счет изотопного обмена могут быть существенными [2].

В связи с этим мы провели сокристаллизационное связывание ионов рутения с ГАП путем введения раствора хлорида рутения в синтез самого ГАП на различных стадиях формирования данного фосфата по нашей традиционной методике [3]. Показано, что при выбранном соотношении  $\text{Ru}/\text{Ca}=1/10$  рутений не образует собственной фазы, о чем свидетельствуют данные РФА и электронной микроскопии. Более явно введение допирующего катиона, равномерно распределенного по поверхности ГАП, влияет на морфологию нанокристаллов ГАП и на их способность к агрегационному росту.

1. V.K. Dolgova, A.V. Gopin, A.L. Nikolaev, et al. *Mendeleev Communications*, 2022, **32**, 281–282.
2. А.В. Гопин, В.К. Долгова, А.В. Северин, Е.А. Логутенкова *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2023, **72**, 1505–1511.
3. А.В. Северин, Д.А. Панкратов. *Ж. неорг. химии*, 2016, **61**, 279–287.

**ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМОРФНОГО ПЕРЕХОДА В КАРБАМАЗЕПИНЕ ВЫЗВАННОГО МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ**Лосев Е.А.<sup>1,2,3</sup>, Желтикова Д.Я.<sup>1</sup>, Болдырева Е.В.<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия<sup>2</sup> Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>3</sup> Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского, Новосибирск, Россия  
losev.88@mail.ru

Карбамазепин является биологически активным лекарственным веществом, входящим в состав противоэпилептических и противосудорожных лекарственных препаратов, таких как «Тегретол®», «Зептол®», «Финлепсин®» и др. Карбамазепин способен кристаллизоваться в виде различных полиморфных модификаций (5 форм), отличающихся упаковкой молекул в кристаллической структуре и, помимо этого, имеет дигидрат и множество сольватов. Ранее было показано, что физико-химические свойства полиморфов карбамазепина, такие как скорость растворения и биодоступность, могут различаться [1]. Для селективного получения отдельных полиморфных модификаций и управления явлением полиморфизма карбамазепина применяют различные методы: кристаллизация из различных растворителей (в том числе в присутствии добавок полимеров и ПАВ), высокотемпературная распылительная сушка, механическая обработка [2, 3] и др.

Целью данной работы являлось исследование влияния параметров механической обработки на полиморфные переходы в карбамазепине. В ходе работы было продемонстрировано влияние схемы временной обработки, типа вибрационной мельницы и соотношения массы загрузки вещества к массе мелющих тел на полиморфный переход из III в IV форму карбамазепина. Кроме того, демонстрируется значимость контроля чистоты механохимического эксперимента. Обнаружен факт радикального ускорения перехода III→IV при внесении загрязнения с пальцев рук экспериментатора. При попытке выявления ключевого компонента загрязнения, ответственного за наблюдаемый эффект, впервые была показана возможность получения наиболее метастабильной формы карбамазепина (полиморф II) механохимически при внесении незначительных добавок (5 мольных %) насыщенных жирных кислот в систему. Наблюдаемые эффекты объясняются с точки зрения кристаллического строения полиморфов карбамазепина, строения вносимых добавок и процессов, происходящих при механической нагрузке. Полученные данные подчеркивают значимость детального планирования и осуществления механохимических реакций, а также подбора параметров эксперимента для получения воспроизводимых результатов и контроля над получением требуемых полиморфных модификаций.

*Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-29-12026-Мк (ИК СО РАН), а также программы «Приоритет-2030» НГУ на оборудовании кафедры ХТТ ФЕН НГУ и лаборатории «МДЭБТ» ИНХИТ.*

1. Y. Kobayashi, S. Ito, S. Itai, K. Yamamoto. *International journal of pharmaceutics*, 2000, **193**, 137-146.
2. D. Scaramuzza, G. Schneider Rauber, D. Voinovich, D. Hasa *Crystal Growth & Design*, 2018, **18**, 5245-5253.

3. N. Kamali, K. Gniado, P. McArdle, A. Erxleben. *Organic Process Research & Development*, 2018, **22**, 796-802.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НА ПОДЛОЖКАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ В ПРОТОЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Минеев А.М.<sup>1</sup>, Рыбин Д.С.<sup>2</sup>, Болдырева Е.В.<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

<sup>3</sup>Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

*mineev.a.m@yandex.ru*

Исследования в области биомиметической минерализации могут привести к разработке методов получения композитных материалов в мягких условиях и из доступных компонентов. Распространенной основой биоминералов является карбонат кальция, который может находиться в природных системах в виде различных полиморфных модификаций, включая метастабильные фатерит и арагонит [1]. Осаждение карбоната кальция проводится различными методами, как статическими [2], так и проточными [3]. Известно, что при гетерогенной нуклеации важную роль играет природа подложки. Однако, до сих пор не до конца понятно ее влияние в процессе биомиметического осаждения карбоната кальция.

В данной работе с использованием ранее разработанной авторами проточной ячейки проведено осаждение карбоната кальция на подложках различного состава и морфологии. Показано, что варьируя состав и структуру подложки можно изменять фазовый состав и морфологию карбоната кальция. Например, при проточном осаждении  $\text{CaCO}_3$  на мембране яичной скорлупы (рис. 1 слева) образуются кластеры округлых частиц фатерита (метастабильной модификации  $\text{CaCO}_3$ ), тогда как на пленке полистирола (рис. 1 справа) образуются частицы с ромбоэдрической огранкой, характерной для кальцита (стабильной модификации  $\text{CaCO}_3$ ).

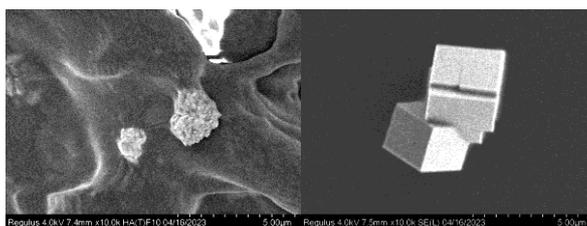


Рисунок 1.  $\text{CaCO}_3$  на мембране яичной скорлупы (слева) и на полистироле (справа)

*Исследование выполнено на кафедре ХТТ ФЕН НГУ и в лаб. МДЭБТ НОЦИНХИТ НГУ за счет средств программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» в Новосибирском государственном университете. Использовано также оборудование ЦКП ИК им. Г.К. Борескова и УдмФИЦ УрО РАН.*

*Авторы благодарят Супруна Евгения Александровича и Бельтюкова Артемия Николаевича за проведение электронно-микроскопических исследований.*

1. S. Weiner, P.M. Dove. *Rev. Mineral. Geochemistry*, 2003, **54** (1), 1-29.

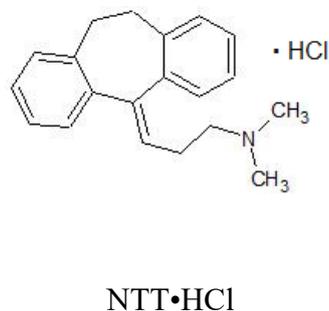
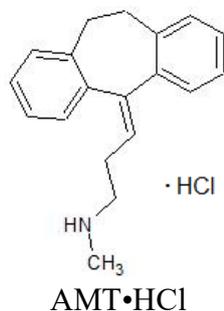
2. M.S. Fernandez, K. Passalacqua, J.I. Arias, J.L. Arias. *J. Struct. Biol.*, 2004, **148** (1), 1-10.
3. X. Gong, Y. Wang, J. Ihli, Y. Kim, S. Li, R. Walshaw, L. Chen, F.C. Meldrum. *Adv. Mater.*, 2015, **27** (45), 7395-7400.

## DISTRIBUTION/PERMEABILITY REGULARITIES EXEMPLIFIED BY ANTIDEPRESSANT DRUGS: IMPACT OF TEMPERATURE AND pH

Volkova T.V., Simonova O.R.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry RAS, Ivanovo, Russia*  
vzv@isc-ras.ru

Depression is one of the most common mental disorders (including depressive and bipolar disorders) that affects millions of people worldwide and is a major public health problem that places a heavy burden on the individual and society [1]. Among others, tricyclic antidepressants (TCAs) have been used for a long time as a pharmacotherapy for major depressive disorder. TCAs are convenient due to their low cost and widespread availability, but have a number of disadvantages, such as the side effects and high toxicity in case of overdose. In order to design the appropriate delivery systems based on these drugs, investigations devoted to examine their main physicochemical properties crucial for pharmaceutical application (solubility, permeability and partitioning in the solvents mimicking the physiological fluids) are highly desirable. Two tricyclic antidepressant drugs: amitriptyline (AMT•HCl) and nortriptyline (NTT•HCl) were studied.



The present work is focused on the investigation of the distribution in the model systems of the immiscible solvents (1-octanol/aqueous buffer and n-hexane/aqueous buffer) and permeability through different artificial membranes: lipophilic PermeaPad barrier and polydimethylsiloxane-polycarbonate membrane, and hydrophilic cellulose based membrane MWCO 12-14 kDa. The experiments were carried out at different values of pH in order to disclose the impact of the ionization state on the outlined processes. Several temperatures were taken for the distribution experiments, the thermodynamic parameters of the distribution between the organic and aqueous phases were determined and the driving forces of the transferring processes were evaluated.

*This work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 22-13-00031.*

1. A.E. Faquih, R.I. Memon, H. Hafeez, M. Zeshan, S. Naveed. *Cureus*, 2019, **11**, e4185.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОИНДУЦИРОВАННОГО ПОЛИМОРФНОГО ПЕРЕХОДА В КАРБАМАЗЕПИНЕ

Желтикова Д.Я.<sup>1</sup>, Лосев Е.А.<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия  
d.zheltikova@g.nsu.ru

Психотропный препарат карбамазепин образует множество полиморфных модификаций (5 типов кристаллических структур), сольватов и молекулярных со-кристаллов. Влияние механической нагрузки на полиморфные превращения карбамазепина исследуется давно [1, 2, 3]. Во многих работах была показана возможность управления полиморфизмом карбамазепина при варьировании условий мехобработки. В данном исследовании демонстрируется эффект влияния параметров мехобработки на полиморфный переход III в IV форму карбамазепина. Обсуждаются возможные пути и механизм данного превращения с учётом полученных экспериментальных данных. Кроме того, продемонстрировано влияние введения загрязнения (которое может быть внесено экспериментатором, в том числе, ненамеренно) на данное полиморфное превращение, приводящее к радикальному ускорению фазового перехода III → IV. Детальный анализ литературы на предмет химического состава вносимого загрязнения показал возможность присутствия насыщенных жирных кислот в его составе. Дополнительные модельные эксперименты по совместной мехобработке карбамазепина с насыщенными жирными кислотами различного строения привели к кристаллизации наименее термодинамически стабильной II формы карбамазепина. Полученные данные подчеркивают значимость детального планирования и осуществления механохимических реакций, а также подбора параметров эксперимента.

*Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-29-12026-Мк, а также программы «Приоритет-2030» Новосибирского Государственного Университета на оборудовании кафедры ХТТ ФЕН НГУ и лаборатории «МДЭБТ» ИНХИТ.*

*Научный руководитель: канд. хим. наук. ст. преп. каф. ХТТ ФЕН НГУ Лосев Е.А.*

1. C. Lefebvre, A.M. Guyot-Hermann, M. Draguet-Brughmans. *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 1986, **12**, 11–13.
2. M. Otsuka, T. Ofusa, Y. Matsuda. *Colloids Surf., B.*, 1999, **13** (5), 263 – 273.
3. N. Kamali, K. Gniado, P. McArdle, A. Erxleben. *Org. Process Res. Dev.*, 2018, **22** (7), 796 – 802.

## ФЕРМЕНТАТИВНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ РАДИОНУКЛИДОВ

Черных И.Н., Гопин А.В., Евдокимов А.А., Николаев А.Л.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
ivanodino@mail.ru

Композитные материалы на основе биополимеров и гидроксиапатита активно исследуются в качестве заместителей костной ткани в регенеративной медицине, а также

как носители различных лекарств. Перспективным является использование гидрогелей на основе биополимеров. К преимуществам гидрогелей относится возможность простого введения их в дефектную область, а также легкость включения в них клеток и биологически активных веществ, таких как факторы роста или ферменты. Так, в гидрогели может быть внедрена щелочная фосфатаза с целью их минерализации при введении подходящего субстрата, например глицерофосфата кальция. Минерализованные таким способом гидрогели представляют интерес как носители радионуклидов для ядерной медицины. Данная работа посвящена альгинатным гидрогелям и их минерализации с целью создания носителей иттрия-90 для радиоэмболизации.

В ходе проведенной работы были синтезированы и охарактеризованы методами оптической и электронной микроскопией альгинатные сферы сшитые  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  и минерализованные фосфатами кальция. Минерализация осуществлялась ферментативным гидролизом. Показано равномерное распределение элементов по образцам методом ЭДС. Исследована кинетика и изотерма сорбции иттрия на альгинатных сферах, сшитых различными ионами. Также изучено влияние минерализации на сорбционные характеристики альгинатных сфер. Показан необратимый характер сорбции Y в физиологическом растворе на минерализованных альгинатных сферах. Исследована кинетика изотопного обмена радиоактивного иттрия в альгинатных сферах, сшитых иттрием, как альтернативного способа введения радионуклидов в альгинатные сферы. Продемонстрирована высокая скорость процесса. Из полученных данных следует, что с помощью предложенного подхода принципиально возможно получить радиоэмболизаторы, содержащие Y-90 с заданным количеством радионуклида.

### **СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ *GLUCONACETOBACTER HANSENI GH-1/2008* И МИКРОКРИСТАЛЛОВ РИБОФЛАВИНА**

Ромашкин И.В.<sup>1,2</sup>, Каримов Д.Н.<sup>1</sup>, Громовых Т.И.<sup>1,2</sup>, Ключковская В.В.<sup>1</sup>, Архарова Н.А.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет», Москва, Россия

*romashk.in@yandex.ru*

Создание новых биоактивных ранозаживляющих покрытий с возможностью контролируемой доставки препаратов является актуальным в развитии современной медицины. Многообещающим направлением в данной области является разработка массива биорезорбируемых микроигл, который способен безболезненно проникать в кожу на заданную глубину и растворяться с высвобождением активных компонентов.

В данной работе в качестве перспективного материала медицинского назначения были получены гибридные материалы на основе бактериальной целлюлозы (БЦ) и микрокристаллов рибофлавина (РФ). Бактериальная целлюлоза обладает высокой степенью чистоты и полимеризации, что делает ее пригодной для использования в качестве биосовместимой матрицы для создания гибридных материалов [1, 2]. Рибофлавин (РФ) представляет собой витамин группы В, обладающий высокой биологической активностью и входящий в состав коферментов ФАД и ФМН. Кристаллы РФ имеют игольчатую форму, что делает его перспективным модельным препаратом для создания покрывных материалов с возможностью регулирования размеров игольчатых кристаллов и

их ориентации [3, 4]. Таким образом, в настоящей работе различными способами впервые были получены опытные образцы БЦ/РФ на основе – биополимера, продуцируемого штаммом бактерий *Glucanacetobacter hansenii* GH-1/2008 [5] – и исследованы их структурные характеристики методами оптической, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Ожидается, что гибридный материал будет сочетать в себе такие свойства как, биосовместимость, биологическую активность в отношении микроорганизмов, механическое повреждение биопленок, стимулирование восстановления тканей человека и выполнять защитную функцию при наложении на рану.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-29-00952 с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

1. F.G. Torres, S. Commeaux, O.P. Troncoso. *Journal of Functional biomaterials*, 2012, **3**, 867-878.
2. Y. Huang, C. Zhu, J. Yang, Y. Nie, D. Sun. *Cellulose*, 2014, **21**, 1-30.
3. А.А. Чиркин, М.В. Горвая. *Ученые записки УО "ВГУ им. П.М. Машерова"*, 2004, **3**, 244-258.
4. R.A. Akasov, N.V. Sholina, D.A. Khochenkov, A.V. Alova, P.V. Gorelkin, A.S. Erofeev, A.N. Generalova, E.V. Khaydukov. *Scientific Reports*, 2019, **9**, 9679.
5. З.Н. Скворцова, Т.И. Громовых, В.С Грачев., В.Ю. Траскин. *Коллоидный журнал*, 2019, **81**, 441-452.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА СЛЮНЫ ДЕТЕЙ ДО 10 ЛЕТ

Ахмадуллина Д.Р., Чиканова Е.С.

*Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия*  
*dasha2879@mail.ru*

В настоящее время остается актуальной проблема высокой распространенности и интенсивности кариеса и зубного камня, особенно среди детского населения [1]. Для изучения образования и разрушения минеральной фазы детских зубов предлагается использование фундаментального подхода к данным кинетики кристаллизации и структурно-фазовых переходов при нуклеации, росте и агрегации фосфатов кальция из модельного раствора смешанной слюны детей [2].

Целью настоящей работы было изучение скорости нуклеации (зародышеобразования), роста кристаллов двуводного гидрофосфата кальция в растворе, моделирующем состав слюны детей до 10 лет. Была приготовлена серия растворов с различным пересыщением  $S=5-50$  и физиологическим значением  $pH=7.0$ . Пересыщение создавалось за счет химической реакции (1), которая реализовалась при смешении в кристаллизаторе растворов легкорастворимых соединений хлорида кальция и гидрофосфатов аммония и калия:  $CaX_2 + M_2HPO_4 + 2H_2O \rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O \downarrow + 2MX$  (1). Корректировку значений  $pH$  до физиологического значения производили путем добавления 20 %-ого раствора  $NaOH$  (КОН) или  $HCl$  (конц.). При определении параметров нуклеации использовался визуальный метод. Скорость роста и агрегации

оценивали турбидиметрическим методом. Все опыты проводили в термостатируемых условиях в суховоздушном термостате при температуре 37°C.

В результате работы установлено, что на первом этапе кристаллизации происходит увеличение числа частиц в объеме раствора (зародышеобразование), на втором этапе их рост, а на третьем – агрегация (рис. 1).

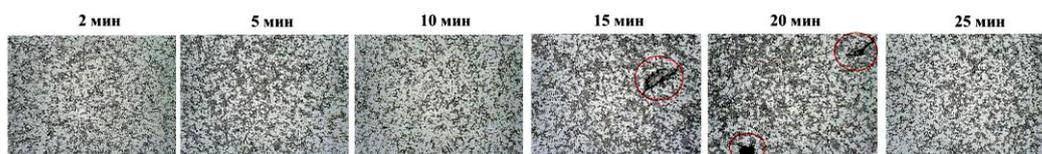


Рис. 1. Микрофотографии капель модельного раствора слюны в разное время кристаллизации

\*Красным обозначены кристаллы  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Определена экспериментальная зависимость скорости зародышеобразования от пересыщения. Получены кинетические кривые стадии роста и агрегации двуводного гидрофосфата кальция, выполнены расчеты констант и относительных скоростей реакции.

1. О.М. Давидян, А.В. Фомина, Е.А. Лукьянова, Е.М. Шимкевич, Д.А. Назарова, А.П. Котельникова, Е.С. Шиляева. *Исследования / Scientific researches*, 2021, **19**, 153-159.
2. Е.С. Чиканова, О.А. Голованова. *Кристаллография*, 2019, **64**, 144-151.

### УЛУЧШЕНИЕ ВОДНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ГИДРОФОБНОГО ТИОАЦЕТАЗОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХОЛИН ХЛОРИДА

Блохина С.В., Шарапова А.В., Ольхович М.В., Перлович Г.Л.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

*svb@isc-ras.ru*

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с традиционными органическими растворителями: менее токсичны, подвергаются биоразложению, их получение отличается простотой и экономичностью. Большой интерес вызывает использование ГЭР в фармацевтике для экстракции, стабилизации, электроосаждения, биотрансформации, улучшения доставки лекарств и повышения биологической активности.

Цель настоящей работы заключалась в получении новых водорастворимых и нетоксичных лекарственных форм гидрофобного тиацетазона (ТА) с использованием систем на основе ГЭР: холин хлорид/карбоновая кислота (малоновая, тартаровая и лимонная) и холин хлорид/мочевина. Методом изотермического насыщения растворимость ТА определена в воде, чистых ГЭР, а также водных смесях эвтектических растворителей в температурной области (298.15 - 313.15) К. Установлено, что во всех изученных системах растворимость лекарства повышается с ростом температуры. Во

время нагревания колебания анионов и катионов в эвтектическом растворителе вызывают молекулярные перестройки, вызванные слабыми взаимодействиями между ионами и, как результат, сольбилизирующая способность растворителя повышается. Напротив, увеличение содержания воды в ГЭР ведет к снижению растворимости ТА, что связано с разрушением водородных связей между компонентами смеси. Максимальная растворимость лекарства наблюдается в ГЭР на основе мочевины, которая превышает его водную растворимость на два порядка при стандартной температуре. В смесях холин хлорида с карбоновыми кислотами растворимость ТА также увеличивается: в 52 раза при использовании малоновой кислоты, в 37 раз – тартаровой и в 36 - лимонной. Более высокая растворимость ТА в ГЭР по сравнению с водой объясняется существованием в растворах с ГЭР не только водородных связей и диполь-дипольных взаимодействий, но также сильных ион-дипольных взаимодействий с растворенным соединением. Для всех использованных эвтектических растворителей установлена корреляция между растворимостью лекарства и плотностью смесей ГЭР. Замена карбоновых кислот в составе ГЭР в соответствии с увеличением количества активных функциональных групп: малоновая, тартаровая, лимонная, приводит к увеличению плотности смесей, но при этом их сольватирующая способность по отношению к лекарству снижается. Показано, что экспериментальные данные по растворимости ТА находятся в согласии с рассчитанными параметрами растворимости Хансена. Сделано заключение, что ГЭР с более сильным межмолекулярным взаимодействием компонентов смеси значительно слабее взаимодействует с ТА. Температурные зависимости растворимости изученного лекарства использованы для расчета термодинамических функций растворения соединения. Из полученных результатов следует, что общая для всех растворов тенденция уменьшения энтальпийного вклада и повышения энтропийного вклада в энергию Гиббса растворения ТА при увеличении концентрации ГЭР в водных растворах благоприятствует увеличению растворимости лекарства.

### **ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ КАРБАМАЗЕПИНА С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

Бойцов Д.Е., Дрозд К.В., Манин А.Н., Перлович Г.Л.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
denboycov11@gmail.com*

Получение многокомпонентный кристаллов является одним из наиболее перспективных методов изменения физико-химических свойств соединений за счёт модификации сетки водородных связей и кристаллической упаковки при использовании подходящего коформера. В фармацевтической области применение многокомпонентных кристаллов позволяет улучшать такие важные характеристики лекарственных соединений как растворимость, скорость растворения, мембранная проницаемость, стабильность и др. [1].

В настоящей работе объектом исследования стал противоэпилептический препарат карбамазепин. Карбамазепин относится ко II классу биофармацевтической классификационной системы и характеризуется низкой растворимостью из-за быстрого перехода этого соединения в водной среде в плохо растворимую гидратированную форму.

Для улучшения растворимости карбамазепина получено более 50 многокомпонентных кристаллов с фармацевтическими коформерами, однако для ряда коформеров образование сокристаллов не было проверено.

С целью получения новых многокомпонентных форм карбамазепина, ряд гидроксизамещённых производных бензойной кислоты был использован в качестве коформеров для скрининга. Большинство гидроксизамещённых кислот являются природными антиоксидантами, присутствующими в плодах фруктовых растений, что позволяет рассматривать их как коформеры для скрининга фармацевтических сокристаллов [2]. В результате скрининга было подтверждено образование пяти новых сокристаллов карбамазепина с 3-гидроксизамещённой кислотой, 2,3- и 3,5-дигидроксизамещёнными кислотами, а также 2,3,4- и 3,4,5-тригидроксизамещёнными кислотами. Для сокристаллов были выращены монокристаллы и расшифрована кристаллическая структура. Установлено, что все сокристаллы, за исключением формы с 2,3-дигидроксизамещённой кислотой, образуют структуры «канального» типа, схожие с кристаллической структурой дигидрата карбамазепина. Проведённый для полученных сокристаллов термический анализ позволил доказать, что сокристаллы с ди- и тригидроксизамещёнными кислотами содержат в структуре молекулы воды, причём в процессе дегидратации происходит диссоциация гидратов сокристаллов до исходных компонентов. Для сокристаллов с тригидроксизамещёнными кислотами измерены растворимости в широком диапазоне pH в эвтектических точках при 37°C, определены значения произведений растворимостей и эвтектических констант. На основании полученных значений было обнаружено, что гидрат сокристалла карбамазепина с 2,3,4-тригидроксизамещённой кислотой обладает повышенной растворимостью в воде относительно гидрата карбамазепина при значениях pH выше 6.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-13-00031.*

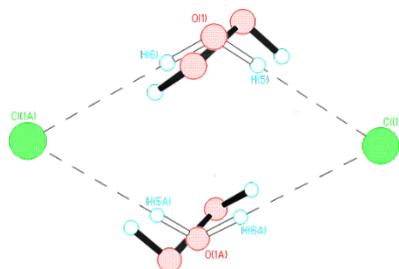
1. G. Bolla, B. Sarma, A.K. Nangia. *Chemical reviews*. 2022, **122**, 11514-11603.
2. B. Schuster, K. Herrmann. *Photochemistry*, 1985, **24**, 2761-2764.

### ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ МОЛЕКУЛ $\text{H}_2\text{O}_2$ НА ВОДУ В ПЕРОКСОСОЛЬВАТАХ: ПРИЧИНЫ И ПОСЛЕДСТВИЯ

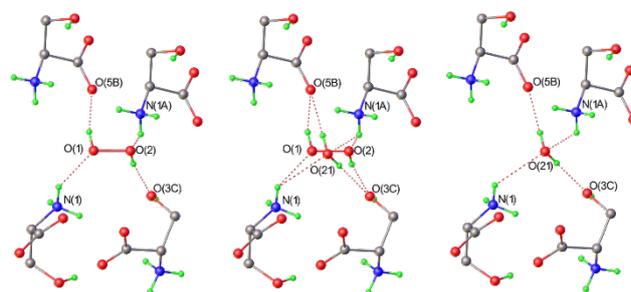
Чураков А.В., Приходченко П.В., Медведев А.Г., Венер М.В.  
*Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия*  
*churakov@igic.ras.ru*

Пероксосольваты – твердые соединения, содержащие кристаллизационную перекись водорода таким же образом, как кристаллогидраты включают сольватную воду. Они были открыты в начале 20-го века на примере аддуктов мочевины и карбоната натрия с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и именно эти два соединения быстро нашли широчайшее применение. Во второй половине предыдущего века усилия исследователей сосредоточились на попытках получения стабильных и дешевых пероксосольватов с еще более высоким содержанием активного кислорода. Было обнаружено, что некоторых структурах наблюдаются очень короткие расстояния O-O для сольватных молекул перекиси, вплоть до 1.25 Å (vs 1.461 Å для кристаллической  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). В 1972 г. Pedersen предположил, и успешно доказал, что эти случаи связаны с изоморфным замещением молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  на воду [1]. Однако, длительное время считалось, что это редкий кристаллохимический казус.

В ходе наших исследований пероксосолеватов обнаружилось, что, наоборот, данное явление носит общий характер, и примерно для половины пероксосолеватов, получаемых из не очень концентрированных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$ , позиции пероксида частично заняты примесными молекулами воды, расположенными вблизи центров связей O-O. Выяснилось, что характерной особенностью такого взаимного неупорядочения является то, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  образуют совершенно идентичные системы водородных связей с одними и теми же протонодорными и протоноакцепторными центрами соседних молекул коформеров [2].



- 1) Изоморфное замещение наблюдается всегда, когда соответствующие гидрат и пероксосолеват изоструктурны [3].
2. Изоморфное замещение возможно только тогда, когда молекулы перекиси образуют не более 4 водородных связей.
3. Геометрический анализ показывает, что такое замещение возможно только когда торсионный угол Н-О-О-Н меньше  $140^\circ$ .



Для пероксосолеватов, в которых наблюдается эффект изоморфного замещения:

А) Низкая стабильность во влажной атмосфере. В) Невозможность получения из растворов пероксида низких концентраций. С) Проблемы с получением соединений в виде весовых форм.

Однако, данное явление, возможно, ответственно за высокую проницаемость клеточных мембран для молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ , выполняющих сигнальные функции.

1. B.F. Pedersen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1972, **28**, 746.
2. A.V.Churakov, P.V.Prikhodchenko, J.A.K.Howard *CrystEngComm*, 2005, **7**, 664.
3. 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.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВАТЕРИТА ИЗ РАСТВОРА ЖЕЛЧИ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОКИСЛОТ

Голованова О.А.

«Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», Омск, Россия  
golovanoa2000@mail.ru

Известно, что карбонат кальция может играть важную роль в формировании желчных камней, по мнению ряда авторов [1, 2], что предполагает исследование физико-химических условий его кристаллизации актуальным вопросом науки, и по сей день, так как, несмотря на многолетние исследования, истинные причины возникновения желчнокаменной болезни до сих пор не известны.

Ряд авторов предполагают, что перенасыщение желчи холестерином, недостаточно для формирования «чистых» холестериновых зародышей кристаллизации: спонтанная нуклеация холестерина требует очень перенасыщенных растворов с перенасыщением порядка 300%. Такая концентрация холестерина в желчи физиологически невозможна для человека. Поэтому образование ядер холестериновых камней происходит в результате гетерогенной кристаллизации с участием солей кальция, билирубина и др. [3, 4]

При анализе фазового состава желчных камней выявлено, что при патологии происходит образование в большей степени метастабильных модификаций  $\text{CaCO}_3$  – ватерита и арагонита. Таким образом, возникновение локальных высоких пересыщений осадкообразующих ионов в желчи, может привести к формированию зародышей твердой фазы  $\text{CaCO}_3$  и дальнейшей кристаллизации желчных камней. Был осуществлен синтез карбоната кальция при варьировании условий: при варьировании концентраций лецитина в различных используемых растворителях (вода, консервированная медицинская желчь и водный раствор сухой желчи) [5].

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2023).*

1. Д. Г. Тихонов. Патогенез желчнокаменной болезни // Якутский медицинский журнал. 2015. С. 91-96.
2. О. А. Голованова. Желчные камни: монография. – Омск: Издат. Дом «Наука», 2012. – 126 с.
3. В.Д. Франке, А.Э. Гликин, Е.Н. Котельникова, Ю.В. Плоткина, А.И. Шугаев, А.В. Козлов. Кристаллогенезис желчных камней // СпБГУ, МАПО. СПб, 2008. С. 323-325.
4. G.E. Njeze. Gallstones // Nigerian journal of surgery. 2013. Vol. 19, No. 2. P. 49-55.
5. О. А. Голованова, С. С. Леончук. Синтез карбоната кальция в присутствии желчи, альбумина и аминокислот // Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 1-9.

## **СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРИМОЙ ФОРМЫ КАРБАМАЗЕПИНА**

Дрозд К.В., Рамазанова А.Г., Суров А.О.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,  
Иваново, Россия  
ksdrozd@yandex.ru*

Карbamазепин – противосудорожное лекарственное средство из группы производных карбоксамида, которое в основном применяется в качестве противосудорожного препарата при больших судорожных припадках и при фокальной психомоторной эпилепсии. Согласно Биофармацевтической классификационной системе, карbamазепин относится ко II классу лекарственных препаратов, для которого характерна низкая растворимость в воде. Одним из перспективных подходов для повышения растворимости лекарственных препаратов в воде является сокристаллизация. На сегодняшний день известно свыше 60 сокристаллов на основе карbamазебина, тем не менее, лишь некоторые из них можно классифицировать, как фармацевтические, и потенциально использовать для дальнейшего развития в качестве новых лекарственных форм препарата.

В настоящей работе мы представляем результаты исследования фармацевтического сокристалла карбамазепина с метилпарабеном, который имеет GRAS статус, то есть общепризнан безопасным. Ранее об этом сокристалле уже сообщалось, однако все исследования по данной системе были ограничены только анализом кристаллической структуры [1]. Это побудило нас продолжить работы, в результате чего был получен новый полиморф этого сокристалла с соотношением компонентов 1:1, а также сокристалла со стехиометрией 1:0.25. Кристаллические структуры новых твердых форм были исследованы при помощи монокристалльного рентгеновского анализа и рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения. На основании результатов дифференциальной сканирующей калориметрии, конкурентных реакций и расчетов было установлено, что из двух полиморфов сокристалла карбамазепина с метилпарабеном наиболее термодинамически стабильным является полиморф, полученный нашей группой. В ходе экспериментов по растворению в воде было обнаружено, что различия в кристаллической структуре полиморфов исследуемого сокристалла оказывает значительное влияние на их поведение, особенно в присутствии ингибитора осаждения. Для термодинамически стабильного полиморфа сокристалла при использовании гидроксипропилметилцеллюлозы наблюдалось конгруэнтное растворение сокристалла. В отличие от этого, для метастабильного и более растворимого полиморфа сокристалла наблюдалось фазовое превращение, опосредованное раствором, и неконгруэнтное растворение. С учетом превосходной термодинамической стабильности и улучшенной растворимости, полученный нами полиморф сокристалла карбамазепина с метилпарабеном является наиболее перспективной твердой формой для дальнейших фармакологических исследований.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-13-00031.*

1. I.J. Sugden, D.E. Braun, D.H. Bowskill, C.S. Adjiman, C.C. Pantelides. *Cryst. Growth Des.*, 2022, **22**, 4513-4527.

### **МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ НАНОПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗУБА И ИЗУЧЕНИЕ ЕЕ РАЗРУШЕНИЯ В МОДЕЛЬНОМ РАСТВОРЕ СЛЮНЫ IN VITRO В ПРИСУТСТВИИ ФЕРМЕНТА ДЕКСТРАНАЗЫ**

Гапеев К.В.<sup>1</sup>, Чиканова Е.С.<sup>1</sup>, Волков П.В.<sup>1</sup>, Романова Ю.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Омский государственный медицинский университет, Омск, Россия*  
*gapeev638@gmail.ru*

В настоящее время остается актуальной проблемой высокая распространенность и интенсивность кариеса и зубного камня. По статистике The Lancet в России на 2017 год кариесом постоянных зубов страдают от 41% до 50% людей [1]. Одной из основных причин возникновения кариеса являются биологические нанопленки («biofilms»), остающиеся на поверхности зубов после механической чистки зубного налета.

Цель исследования - разработать способ моделирования биологической нанопленки на поверхности зуба, симулируя условия внутри полости рта с помощью модельного

раствора слюны; изучить механизм разрушения нанопленки *in vitro* под действием фермента декстраназы [2].

Материалы и методы. Коллекция зубов предоставлена кафедрой детской стоматологии ФГБОУ ВО ОмГМУ Минздрава России. Оценка накопления глюкозы, образовавшейся вследствие биодegradации нанопленки, проводилась детекцией восстанавливающих сахаров (ВС) модифицированным методом Шомоди-Нельсона и глюкозы глюкозооксидазным методом (GOD-PAР). Для проведения эксперимента *in vitro* были приготовлены модельные растворы слюны с пересыщением по двуводному гидрофосфату кальция S=3 и 5 [3].



Рис. 1. Схема модельного *in vitro* эксперимента гидролиза модифицированного декстрана

Результаты и обсуждения. В результате работы разработан способ нанесения на поверхность зубов субстрата модифицированного декстрана и определена его оптимальная концентрация – 5%. Подобрана схема проведения гидролиза субстрата *in vitro* в модельном ионно-электролитном растворе слюны человека при физиологическом значении рН и температуре (рис. 1). Определена кинетика накопления глюкозы и ВС, получены данные, позволяющие определить оптимальную концентрацию фермента декстраназы, для максимально-эффективного катализа в качестве компонента отечественных зубных паст.

Определена кинетика накопления глюкозы и ВС, получены данные, позволяющие определить оптимальную концентрацию фермента декстраназы, для максимально-эффективного катализа в качестве компонента отечественных зубных паст.

1. M.A. Peres, L.M.D. Macpherson, R.J. Weyant, B. Daly, R. Venturelli, M.R. Mathur, S. Listl, R. Keller Celeste, C.C. Guarnizo-Herreño, C. Kearns, H. Benzian, P. Allison, R.G. Watt. *Lancet*, 2019, **394**, 249-260.
2. P.V. Volkov, A.V. Gusakov, E.A. Rubtsova, A.M. Rozhkova, V.Yu. Matys, V.A. Nemashkalov, A.P. Sinitsyn. *Biochimie*, 2019, **157**, 123-130.
3. О.А. Голованова, Е.С. Чиканова, Ю.О. Пунин. *Кристаллография*, 2015, **60**, 488-495.

## РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА, ВОЛЛАСТОНИТА И ХИТОЗАНА

Короткова А.В.<sup>1</sup>, Чиканова Е.С.<sup>1</sup>, Солоненко А.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия

<sup>2</sup>Омский государственный медицинский университет, Омск, Россия  
arina04nk@mail.ru

Современные синтетические остеопластические материалы состоят из полимерного органического матрикса и неорганической компоненты, чаще всего солей кальция [1]. Разработка и создание подобных композитов является одним из интенсивно развивающихся направлений биомедицинского материаловедения и актуальной проблемой

биоинженерии [1]. Препараты на основе смесей фосфатов и силикатов кальция перспективны с точки зрения увеличения скорости остеогенеза в регенеративной медицине [2].

В данной работе в качестве неорганической составляющей использованы порошки из смеси синтетического гидроксиапатита (ГА,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) и волластонита (ВТ,  $\beta\text{-CaSiO}_3$ ) в различных массовых соотношениях ГА/ВТ (0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 100/0) [2]. В качестве органического полимерного связующего выбран хитозан (молярная масса 200 кДа, степень деацелирования 90%).

Для получения композитных материалов готовили раствор хитозана в 0.5%-ой уксусной кислоте (1, 1.5, 2 и 2.5 масс. %) и смешивали с неорганическим составом до состояния пасты. После этого помещали в специальные формы (полусферические и сферические) диаметром 4-5 мм и высушивали при температуре 100°C в течение часа.

В результате работы получены пористые образцы разного состава в форме сфер и полусфер (рис. 1). Для каждого состава порошка подобраны оптимальные соотношения и концентрации хитозана до требуемой вязкости. Физико-химическими методами изучен фазовый, функционально-групповой состав и морфология новых материалов.



Рис. 1. Фотографии образцов: *а* – ГА/ВТ 100/0 1.1 г/мл 2.5% хитозана, *б* – ГА/ВТ 20/80 0.9 г/мл 1.5% хитозана

1. У.Ф. Мухаметов, С.В. Люлин, Д.Ю. Борзунов, И.Ф. Гареев, О.А. Бейлерли, Guang Yang. *Креативная хирургия и онкология*, 2021, 4, 343–353.
2. А.А. Рождественский, Г.Г. Дзюба, С.А. Ерофеев, А.П. Солоненко, А.Е. Шевченко, А.Н. Кузовкин, Д.И. Ештокин, С.В. Чернигова, Е.С. Дочилова, А.С. Рождественский. *Современные проблемы науки и образования*, 2022, 3, 31828.

### ВЛИЯНИЕ УПАКОВКИ МОЛЕКУЛ В СОКРИСТАЛЛАХ КАРБАМАЗЕПИНА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ

Манин А.Н., Бойцов Д.Е., Дрозд К.В., Симонова О.Р., Волкова Т.В., Перлович Г.Л.  
*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*  
[alexmanin@gmail.com](mailto:alexmanin@gmail.com)

Фармацевтические сокристаллы вызывают значительный интерес в научном сообществе как новый метод корректировки фармацевтически-значимых свойств активных фармацевтических ингредиентов. Основным принципом дизайна сокристаллов

является выбор компонентов с набором функциональных групп, способных образовывать супрамолекулярные гетеросинтоны. Гетеросинтоны – это водородные связи, образующиеся между функциональными группами различной природы. Предсказуемость гетеросинтонов, образующихся при сокристаллизации, объясняется иерархией, существующей в супрамолекулярных синтонах [1]. Например, доказано, что гетеросинтоны, образованные кислотно-амидной или кислотно-пиридиновой функциональными группами, энергетически более выгодны по сравнению с амидно-амидным гомосинтоном [2]. Однако этот принцип дизайна не всегда приводит к надежному результату, так как он не учитывает компромисс между всеми внутри- и межмолекулярными взаимодействиями [3]. Компромиссные принципы дизайна сокристаллов могут быть количественно определены термодинамическими параметрами процесса образования сокристаллов.

Целью настоящей работы было экспериментальное определение стандартных термодинамических параметров образования сокристаллов карбамазепина и исследование влияния на них особенностей упаковки молекул в кристаллических структурах этих сокристаллов.

Экспериментально определены термодинамические параметры процесса образования сокристаллов карбамазепина с салициловой, 2,4-дигидроксibenзойной, 2,6-дигидроксibenзойной, коричной кислотами, а также с бензамидом, изоникотинамидом и 4-гидроксibenзамидом. Анализ топологии сеток водородных связей показал, что молекулы сокристаллов карбамазепина, процессы образования которых энтропийно-определяемы, располагаются по принципу «голова к голове». Такое расположение молекул приводит к увеличению разупорядоченности систем. Отсутствие альтернативных центров водородных связей в структурах коформеров ограничивает изменчивость молекулярной упаковки в кристаллической решетке, что, вероятно, приводит к увеличению энтропийного вклада в энергию Гиббса образования сокристаллов.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№22-13-00031)*

1. P. Kavuru, D. Aboarayas, K.K. Arora, H.D. Clarke, A. Kennedy, L. Marshall, T.T. Ong, J. Perman, T. Pujari, Ł. Wojtas and M.J. Zaworotko, *Crystal Growth & Design*, 2010, **10**, 3568-3584
2. M.V. Vener, E. O. Levina, O.A. Koloskov, A.A. Rykounov, A.P. Voronin and V.G. Tsirelson, *Crystal Growth & Design*, 2014, **14**, 4997-5003
3. L.K. Mapp, S. J. Coles and S. Aitipamula, *Crystal Growth & Design*, 2017, **17**, 163-174

### **MULTICOMPONENT CRYSTALS OF AMITRIPTYLINE WITH MODIFIED RELEASE KINETICS: SYNTHESIS, CRYSTAL PACKING ANALYSIS AND DISSOLUTION STUDY**

Voronin A.P., Ramazanova A.G., Perlovich G.L.

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

Major depressive disorder and associated psychiatric conditions are among the most common mental problems, characterized by feelings of negativity and anhedonia that cause significant impairment in daily life. [1] Episodes of major depressive disorder affect about 6% of

the human population and are ranked fourth in the global list of causes with the greatest impact on the length of productive life in the age group of 10-24 years and sixth in the age group of 25-49 years.

Amitriptyline (AMT) is a tricyclic antidepressant that was for long considered a standard medication for depression treatment and is still frequently used as a second-line treatment of mental disorders [1], including major depressive disorder, insomnia, obsessive-compulsive disorder, panic disorder, attention deficit/hyperactivity disorder, bulimia, etc. The reports demonstrate its higher efficiency compared to other tricyclic and selective serotonin reuptake inhibitors at the cost of inferior tolerability [2]. The prolonged forms of AMT demonstrate better patient compliance and less pronounced side effects compared to the regular formulations. Multicomponent crystals provide a reliable basis for modifying the dissolution characteristics and pharmacokinetic profile of drug compounds, making them of potential use in extended-release formulation development along with other formulation technologies.

In the present work, a crystal engineering approach was used for the first time to systematically explore the solid-state landscape of AMT and aim to modify the aqueous dissolution kinetics of the drug. Six new multicomponent crystals, including three salts with dicarboxylic acid counterions, two salt cocrystals, and a salt hydrate, were obtained and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction analysis. The structural analysis revealed that all of the investigated crystals contain 2D bilayers of AMT cations separated by organic counterions; however, the packing arrangements of AMT cations within the bilayers were found to differ significantly. The structure-directing role of 2D bilayers of AMT was investigated based on insights from periodic DFT computations and non-covalent interaction analysis. The dissolution performance of the obtained solid forms was studied in the FaSSGF buffer solution under sink conditions and compared to that of the commercial form (AMT-HCl). The effect of the salt formation on the AMT release profile was assessed using five different dissolution models. The potential of the AMT maleate and AMT oxalate salts as a basis for the design of controlled release forms was discussed.

*The work was supported by Russian Science Foundation (project no. 22-13-00031).*

1. P. Fangmann, H.-J. Assion, G. Juckel, C. Á. González and F. López-Muñoz, *Journal of Clinical Psychopharmacology*, 2008, 28, 1-4.
2. C. Barbui and M. Hotopf, *The British Journal of Psychiatry*, 2001, 178, 129-144.

## ПОЛИМОРФИЗМ ИПРОНИАЗИДА: СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Дрозд К.В., Манин А.Н., Суров А.О.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,  
Иваново, Россия  
ksdrozd@yandex.ru*

Полиморфизм лекарственных веществ распространенное явление, привлекающее все большее внимание в отечественной и зарубежной фармации. В настоящее время полиморфизм выявлен более чем для 70% лекарственных веществ самых различных фармакологических групп и от того, в какой полиморфной модификации вещество содержится в лекарственном препарате, зависит его эффективность и стабильность.

Ипрониазид (Рисунок 1) – первый синтетический антидепрессант из группы ингибиторов моноаминоксидазы, обладающий также противотуберкулезной активностью подобно изониазиду. Несмотря на то, что история существования ипрониазида насчитывает уже более 70 лет, исследование по скринингу возможных полиморфов лекарственного вещества было проведено только в 2020 году [1]. Согласно Кэмбриджской базе структурных данных, ипрониазид может существовать в виде трех полиморфных форм (I, II и III).

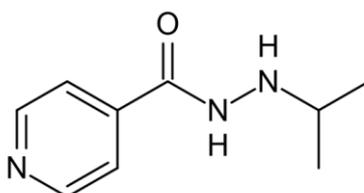


Рисунок 1. Молекулярная структура ипрониазида.

В докладе представлены результаты исследований полиморфизма ипрониазида с использованием широкого набора экспериментальных и теоретических подходов. В частности дифференциальная сканирующая калориметрия и рамановская спектроскопия были использованы для твердотельной характеристики полиморфов лекарственного вещества. Было установлено, что полиморф I является коммерческой и термодинамически стабильной при комнатной температуре формой лекарственного вещества. При помощи экспериментальных и вычислительных методов были оценены энергии кристаллической решетки, а также термодинамическая стабильность полиморфных форм ипрониазида.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-13-00031.*

1. C.R. Taylor, M.T. Mulvee, D.S. Perenyi, M.R. Probert, G.M. Day, J.W. Steed. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 16668-16680.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ И ХАЛЬКОГЕНИДОВ Р-ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИХ ЗОЛЕЙ

Медведев А.Г.<sup>1</sup>, Приходченко П.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Москва, Россия  
*medvedev.chem@gmail.com*

Золь-гель метод в пероксидных системах основан на ряде уникальных свойств пероксида водорода. Во-первых, пероксид водорода обладает кислотными свойствами. Во-вторых, пероксид водорода в молекулярном виде является слабым лигандом, и не образует соответствующие координационные соединения в присутствии полярных растворителей. В основных средах  $H_2O_2$  депротонируется и образует пероксо- и гидропероксо комплексы [1,2]. Кроме того, пероксид водорода способен образовывать прочные водородные связи, при этом молекула  $H_2O_2$  всегда участвует в образовании двух Н-связей в качестве донора протона, которые за счет кислотных свойств пероксида водорода выше по энергии, чем таковые молекул воды в изоструктурных гидратах [3,4].

При добавлении  $H_2O_2$  в системы гидроксосоединений р-элементов одновременно протекают конкурирующие реакции поликонденсации и координации пероксо лигандов, что при определенных концентрационных условиях позволяет получить и стабилизировать частицы золя с высокой активностью к поверхности материала подложки за счет наличия концевых гидропероксогрупп, способных образовывать прочные Н-связи. Такие частицы золя являются строительным блоком для получения композиционных материалов различной морфологии. Осаждение золя на поверхности позволяет получать композиционные 2D-материалы, в которых наночастицы оксида соответствующего элемента образует сплошные тонкие пленки [5].

Кроме того, наличие пероксогрупп в частицах золя позволяет легко модифицировать пленки за счет взаимодействия с различными окислителями либо восстановителями. Так, обработка пленки наночастиц пероксокомплексов олова, сурьмы, цинка и других элементов газообразным сероводородом с последующей термообработкой позволяет получать сульфиды соответствующих элементов в виде сплошных равномерных нанокристаллических покрытий на поверхности материала подложки [6].

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00583, <https://rscf.ru/project/23-23-00583/>).*

1. A.G. Medvedev, A.A. Mikhaylov, A.I. Shames, A.B. Ilyukhin, A.V. Churakov, D.A. Grishanov, E.A. Mel'nik, T.A. Tripol'skaya, O. Lev, P.V. Prikhodchenko. *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 18358-18365.
2. D.A. Grishanov, A.V. Churakov, A.G. Medvedev, A.A. Mikhaylov, O. Lev, P.V. Prikhodchenko. *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 1905-1911.
3. I.Yu. Chernyshov, M.V. Vener, P.V. Prikhodchenko, A.G. Medvedev, O. Lev, A.V. Churakov. *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 214–220.
4. M.V. Vener, A.G. Medvedev, A.V. Churakov, P.V. Prikhodchenko, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. *H. J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 13657-13663.
5. S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, P.V. Prikhodchenko, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49 (20), 9110–9112.
6. D.Y.W. Yu, P.V. Prikhodchenko, C.W. Mason, S.K. Batabyal, J. Gun, S. Sladkevich, A.G. Medvedev, O. Lev. *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2922.

## МЕТОДЫ ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК КОНФОРМЕРОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ $CO_2$

Ходов И.А.

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

Известно, что многие лекарственные соединения могут существовать в различных кристаллических (полиморфных) модификациях, которые, в свою очередь, проявляют различные физико-химические и фармацевтические свойства. Поиск и характеристика возможных полиморфных форм является неотъемлемым этапом создания новых и модификации имеющихся лекарственных соединений. В связи с этим, развитие экспериментальных подходов, направленных на понимание путей и механизмов

кристаллизации является актуальной научной задачей. Для таких соединений как фенаматы, ибупрофен, карбамазепин и многие другие, свойственен конформационно-определяемый полиморфизм. При этом, кристаллическая форма во многом зависит от наиболее вероятной конформации молекул лекарственного соединения в преднуклеационном состоянии. Таким образом, определение и контроль конформации молекул в растворе может стать ключом к получению лекарственных форм с заданными свойствами. Спектроскопия ЯМР зарекомендовала себя в качестве эффективного инструмента для решения такого рода задач. При помощи спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера может быть получена прямая информация о характеристиках пространственной структуры объекта исследования (межъядерных расстояниях) и, следовательно, наиболее вероятной конформации молекул в растворе с твердой фазой.

В рамках доклада будут отмечены теоретические и экспериментальные аспекты реализации задач, связанных с определением конформационных характеристик малых молекул в растворах, флюидах и пористых средах с использованием спектроскопии ЯМР. Будут представлены результаты конформационного анализа как плохо, так и хорошо растворимых лекарственных соединений в растворе сверхкритического диоксида углерода, как перспективной среды для создания новых форм. Кроме того, будет показана эффективность комплексного подхода на основе ЯМР спектроскопии для понимания конформационных особенностей малых молекул в присутствии пористых сред, как перспективных средств доставки лекарственных соединений. Полученные результаты будут полезны для поиска путей создания новых лекарственных форм.

*ЯМР эксперименты проведены на уникальной научной установке (<http://www.ckrf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (ИХР РАН).*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257, 2022-2024).*

## **ФЕРМЕНТ – ИНДУЦИРОВАННЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХОД В БЕЛКОВЫХ СИСТЕМАХ**

Мягконос Д.С., Смыков И.Т., Абрамов Д.В., Делицкая И.Н., Краюшкина В.Н.  
*Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия,  
 - филиал Федерального научного центра пищевых систем РАН, Углич, Россия  
 i\_smykov@mail.ru*

Переход белковой коллоидной дисперсии в состояние геля является основой технологий производства многих пищевых систем. Фермент – индуцированный переход энергетически является наиболее эффективным среди других применяемых способов. Однако ферментные препараты различного происхождения (животного, микробного или рекомбинантные) имеют свои особенности, влияющие на характеристики получаемого геля. В этой работе рассмотрено влияние трёх видов ферментного препарата на продолжительность гелеобразования, а также на протеолиз белков. Рис. 1 иллюстрирует изменение модуля упругости системы при золь-гель переходе. Молекулярно-массовое распределение водорастворимых белковых веществ в исследуемых образцах при протеолизе различными ферментами приведено на рис. 2.

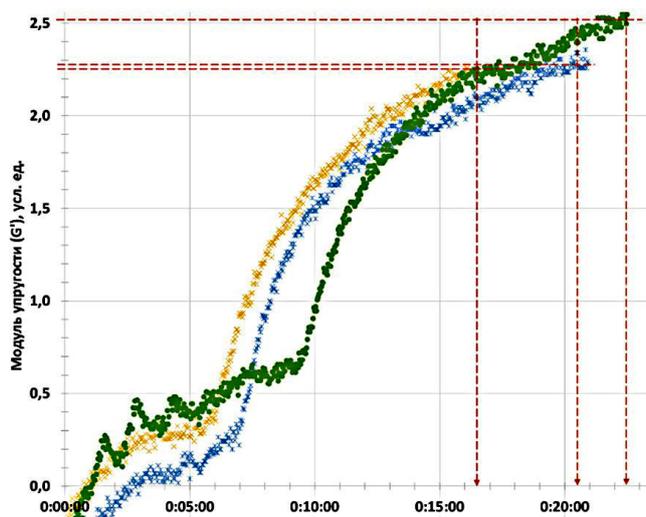


Рис. 1. Изменение модуля упругости системы.

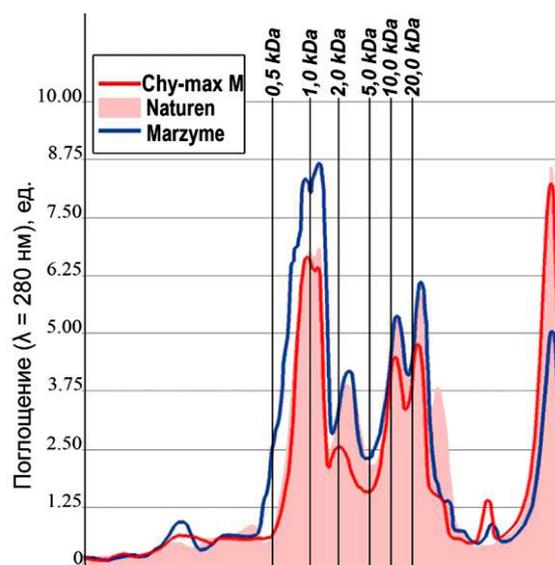


Рис. 2. Распределение белков при протеолизе.

Исходя из полученных результатов, можно констатировать, что ферменты различного происхождения обладают разным уровнем гелеобразующей и протеолитической активностями и отличаются по специфике протеолитического действия, что приводит к получению разной степени протеолиза и отличиям в качественном составе продуктов протеолиза.

1. Myagkonosov, D. S., Smykov, I. T., Abramov, D. V., Delitskaya, I. N., Krayushkina, V. N. Influence of different milk-coating enzymes on the process of producing soft cheeses. *Food systems*, (2021). 4(3), 204-212.
2. Myagkonosov, D. S., Smykov, I. T., Abramov, D. V., Delitskaya, I. N., Krayushkina, V. N. Effect of the recombinant chymosins of different origins on production process of soft cheese. *Food systems*, (2022). 5(2), 164-171.

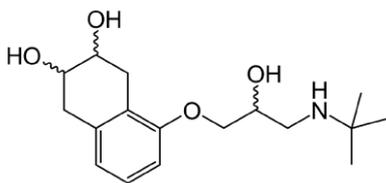
## THERMODYNAMICS OF SOLUBILITY, DISTRIBUTION AND PERMEABILITY PROCESSES EXEMPLIFIED BY NADOLOL - A BETA-BLOCKER DRUG WITH ANTIANXIETY POTENTIAL

Simonova O.R., Volkova T.V.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry RAS, Ivanovo, Russia  
ors@isc-ras.ru*

Beta-adrenergic blocking drugs having an effect upon  $\beta$ -adrenoreceptor in a human body are widely used for the treatment of heart failure and high blood pressure. For example, nadolol (Corgard) is a long duration non-selective  $\beta$ -blocker with antianginal activity usually used to treat coronary heart disease and hypertension, often in combination therapy. At the same time, beta-adrenoreceptor-blocking drugs such as nadolol were shown to have an important role in the correction of anxiety-induced disturbances [1]. Notably, the beta-blocking drugs have a number

of advantages, they are well tolerated, have little effect on cognitive functioning, are relatively safe as compared to benzodiazepines and other famous antidepressants. Beta-blockers are useful in anxiety and panic attacks. Besides this, psychic anxiety, for example, apprehension, fearfulness, irritability may also be treated by the beta-blocking drugs.



The growing interest in nadolol (NDL) as a multifunctional drug of simultaneous action on cardiovascular and depression-like disorders (especially in case of coronavirus infection) it seemed reasonable to make up a deficiency in NDL pharmacologically important physicochemical properties.

The overall thermodynamic investigation of the pharmacologically important physicochemical properties (solubility, distribution, permeation) for NDL BCS Class III drug with antianxiety potential was carried out. The following order of the solvents according to the compound solubility was estimated: 1-octanol>buffer pH 7.4>n-hexane. The measurements performed in buffer solutions with different pH revealed the pH-independent NDL solubility. The experiments on the partition in the 1-octanol/buffer pH 7.4 system showed that at 298.15 K the compound is approximately equally distributed between the two phases. As opposed, the equilibrium was strongly shifted to the aqueous phase in the n-hexane/buffer pH 7.4 system. The apparent permeability of NDL was measured through the PermeaPad barrier and was demonstrated to increase exponentially with the temperature growth. The energy of activation ( $\Delta E_A$ ) was determined from the Arrhenius-like plot as  $40.2 (\pm 0.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The permeability enhancement factor was calculated to be  $EF=2.16$  upon  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  temperature rise. A good linear correlation ( $R=0.9988$ ,  $F=831.66$ ) between the distribution and permeability coefficients at different temperatures was disclosed which can be applied to the permeability prediction from the distribution at a specific temperature. Very close enthalpy factors were revealed due to the similarity of the processes occurring upon the distribution and permeation: adsorption of the solute at the lipid membrane (or 1-octanol)/water interphase, re-solvation of the compound, diffusion in the hydrocarbon chains of phospholipids or 1-octanol.

*This work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 22-13-00031.*

1. I. James, I. Savage. *Amer. Heart J.*, 1984, **108**, 1150-1155.

## СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{SeO}_3$ -ГА/ХИТОЗАН

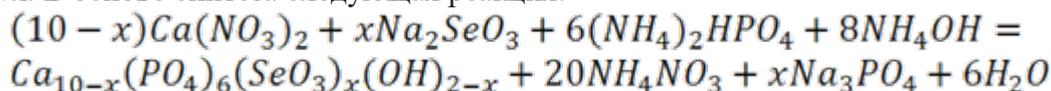
Голованова О.А., Карпова А.И.

Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского, Омск, Россия  
Golovanoa2000@mail.ru

В настоящее время для замещения костных дефектов различного происхождения широко используются материалы на основе гидроксиапатита (ГА), содержащие в своем составе ионы различных элементов. Известно, что анионные и катионные замещения в структуре ГА оказывают значительное влияние на его биологическое поведение и являются одним из известных способов повышения биорезорбируемости материалов на его основе. Такие замещения способны изменять его термическую стабильность, растворимость и текстурные свойства, а также реакционную способность поверхности.

Селен — это микроэлемент, который естественным образом присутствует во многих продуктах питания, и доступен в качестве пищевой добавки. Селен, который необходим для питания человека, входит в состав более двух десятков селенопротеинов, которые играют решающую роль в репродукции, метаболизме гормонов щитовидной железы, синтезе ДНК и защите от окислительного повреждения и инфекции.

Способ получения гидроксиапатита, легированного селеном, включает добавление по каплям смешанного раствора фосфата и селенита к смешанному раствору соли кальция и диспергирующего агента и взаимодействие в течение 1,5-2,5 часов при контролируемой температуре 80-90°C, варьируя концентрацию селенит-иона в исходном растворе: 1,5; 3,0 и 5,0 г/л. В основе синтеза следующая реакция:



Для получения гранулированного гидроксиапатита в матрице хитозана 1г гидроксиапатита, смешивают с 10 мл 2%-ого геля на основе хитозана. Полученную суспензию гидроксиапатит / гель на основе хитозана диспергируют в раствор 5% NaOH, используя шприц. Полученные гранулы сферической формы извлекаются из щелочного раствора и высушиваются на воздухе.

Осуществлен синтез композитов SeO<sub>3</sub>-ГА/хитозан и получены гранулы гидроксиапатит/хитозан с концентрацией селенит-ионом, 1,5г/л. На основании РФА и ИК доказано получение композита SeO<sub>3</sub>-ГА/хитозан. При исследовании морфологии композитов и гранул установлено: все композиты имеют пластинчатую форму. Средний размер кристаллита SeO<sub>3</sub>-ГА/хитозан возрастает с увеличением концентрации модифицированного ионов. Поверхность гранул представлена пористой шероховатой структурой, при данных условиях получения преобладает доля гранул с размером 2 мм.

При исследовании термических характеристик композитов и гранул установлено: наибольшее уменьшение массы у композитов с максимальным содержанием иона в исходном растворе: селенита (5,0г/л) – 54,98%, масса гранул SeO<sub>3</sub>-ГА/хитозан после термической обработки изменяется незначительно.

При изучении растворения композитов и гранул установлено, что для композитов SeO<sub>3</sub>-ГА/хитозан скорости растворения имеют близкие значения и не зависят от концентрации модифицированного иона. При использовании синтезируемых композитов в медицине для быстрой доставки ионов кальция рекомендуем использовать композиты на основе селенит-ионов.

## DETERMINATION OF CONFORMATIONS BY NOESY-SPECTROSCOPY TO PREDICT THE CRYSTALLIZATION FEATURES OF UMIFENOVIR

Eventova V.A.<sup>1,2</sup>, Belov K.V.<sup>2</sup>, Kiselev M.G.<sup>2</sup>, Khodov I.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

<sup>2</sup>Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia  
vae@isc-ras.ru

Arbidol (umifenovir) in the solid phase is in the form of a variety of crystalline solvates existing in various crystalline forms, which may vary depending on the medium and conditions of synthesis. It exhibits a conformation-dependent pseudopolymorphism [1]. Thus, the

dependence between the conformational state of a molecule in a saturated solution and the molecular structure in the solid phase makes it possible to determine the probability of obtaining the necessary solvate form [2].

In the present study, the distribution of conformers in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{DMSO-d}_6$  was calculated based on experimental interatomic distances. In condensed matter, the distances were obtained as a result of X-ray studies, and in dissolved molecules, the distances were determined by experimental cross-relaxation rates obtained by analyzing NOESY spectra [3] at 25 °C. (Fig. 1).

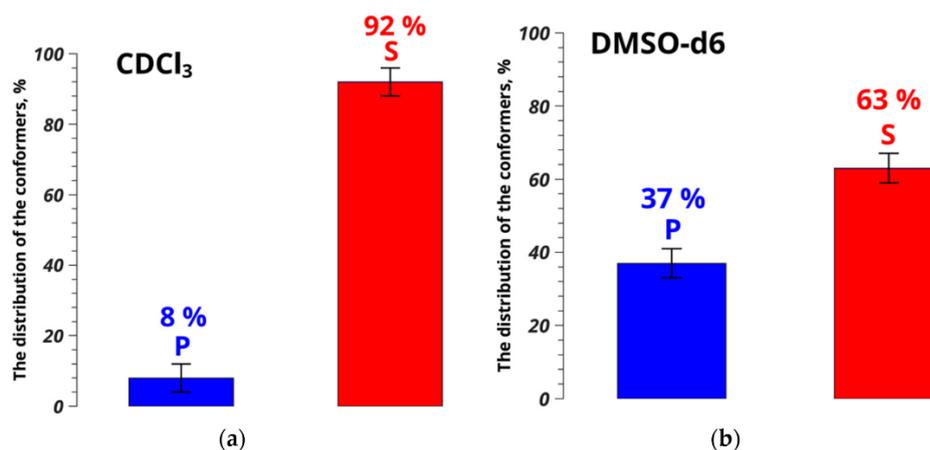


Fig. 1. Conformational preferences of umifenovir in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{DMSO-d}_6$

Thus, the combined use of X-ray data and NMR methods allows an analysis to determine the dominant conformers of the molecule under study. This can be used to predict the crystallization features of the studied compound, which is undoubtedly important in the synthesis of new and reprofiling of existing pharmaceuticals.

*The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (No. 22-13-00257)*

1. R.D. Oparin, Y.A. Vaksler, M.A. Krestyaninov, A. Idrissi, S.V. Shishkina, M.G. Kiselev. *J. Supercrit. Fluids*, 2019, **152**, 104547.
- 2 I.A. Khodov, S.V. Efimov, M.Y. Nikiforov, V.V. Klochkov, N. Georgi. *J. Pharm. Sci.*, 2014, **103**, 392-394.
3. V.A. Eventova, K.V. Belov, S.V. Efimov, I.A. Khodov. *J. Pharmaceutics*, 2023, **15**, 226.

## ПОВЫШЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КАРВЕДИЛОЛА ПУТЕМ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Липатова Л.С.<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

avs@isc-ras.ru

Одной из главных задач фармацевтики является разработка новых и улучшение существующих препаратов. Для улучшения фармакокинетических показателей имеющихся на рынке лекарственных соединений часто используются многокомпонентные

кристаллы – фармацевтические сокристаллы и соли, отличающиеся друг от друга положением атома водорода между молекулами компонентов в кристалле. [1] Сердечно-сосудистые заболевания – одни из самых распространенных среди населения. Карведилол (CVD) – антагонист  $\beta$ -адренорецепторов с активностью антагониста  $\alpha_1$ -адренорецепторов, используемый при артериальной гипертензии, ишемической болезни сердца, стенокардии и сердечной недостаточности. [2] (Рис. 1) Системная биодоступность CVD составляет 25–35%. Одной из основных причин низкой биодоступности является низкая растворимость в воде, что относит его к 2 классу Биофармацевтической классификационной системы. [3] Именно поэтому в качестве объектов был выбран ряд многокомпонентных кристаллов карведилола.

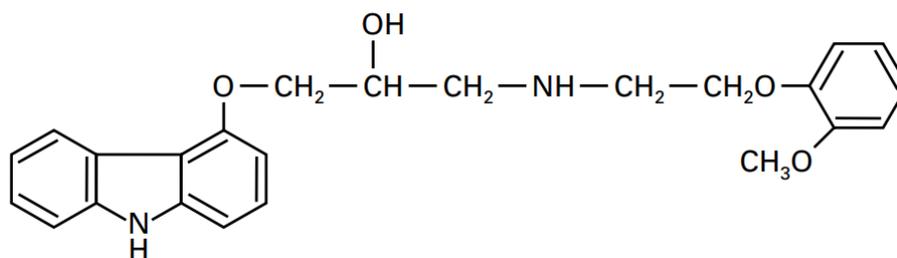


Рисунок 2 Структурная формула карведилола

В данной работе был проведен поиск новых многокомпонентных кристаллов неселективного адреноблокатора карведилола с широким рядом коформеров, относящихся к классам карбоновых кислот, алифатических и ароматических амидов, а также аминокислот. Обработка исходных физических смесей проводилась методами механоактивации, ультразвуковой обработки суспензии и кристаллизации испарением растворителя. Было установлено образование сокристалла в системах с 4-аминобензойной и терефталевой кислотами, а также 2- и 4-гидроксибензамидом. Показано, что природа растворителя оказывает большое влияние на результат экспериментов по сокристаллизации

*Работа поддержана РНФ (грант №23-23-00193).*

1. D. P. Elder, R. Holm, H.L. de Diego. *Int. J. Pharm.*, 2013, **453(1)**, 88-100.
2. T. Loftsson, S.B. Vogensen, C.Desbos, P. Jansook. *AAPS PharmSciTech*, 2008, **9(2)**, 425-430.
3. M. Vieth, M.G. Siegel, R.E. Higgs, et al. *J Med Chem.*, 2004, **47**, 224–232.

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИДИЙ БРОМИДА С ПОЛИ[d(AT)<sub>2</sub>] И ПОЛИ[d(GC)<sub>2</sub>]

Ведерникова И.А.<sup>1,2</sup>, Гусейнов С.С.<sup>1</sup>, Юрина Е.С.<sup>1</sup>, Лебедева Н.Ш.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

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

*irusik.vedernikova@mail.ru*

ДНК является полинуклеотидом, макромолекула которого состоит из двух цепей, ориентированных друг к другу комплементарно Н-связанными азотистыми основаниями (А-Т/Г-С), закрученных по винтовой линии. Расшифровка генетических последовательностей, начиная от патогенов (вирусов, бактерий) и заканчивая геномом

человека создает потенциальную возможность для создания лигандов, способных связываться со специфическими генами и выключать их экспрессию. Известно, что некоторые лиганды при интеркаляции вызывают нарушение в одной из спиралей ДНК и приводят к выдавливанию одного из азотистых оснований на внешнюю сторону спирали. Это открывает новые возможности нацеливания лиганда на ДНК для изменения структуры и функции генома с высокой специфичностью.

В работе [1] моделировалось взаимодействие ДНК с типичным классическим интеркалятором - этидием бромидом и в ходе вычислений был продемонстрирован механизм, который включает выворачивание азотистого основания. Для понимания этого процесса нами было проведено спектральное и термодимическое исследование взаимодействия этидия бромидом с синтетическими репрезентативными олигонуклеотидами: поли[d(AT)<sub>2</sub>] и поли[d(GC)<sub>2</sub>].

Наличие изобестических точек на ЭСП EtBr при титровании поли[d(GC)<sub>2</sub>] и поли[d(AT)<sub>2</sub>] говорит о том, что хромофор существует в двух формах (несвязанной и в составе комплекса). Титрование олигонуклеотидами вызывает разгорание флуоресценции. Причем увеличение флуоресценции EtBr в большей степени вызывает поли[d(GC)<sub>2</sub>] по сравнению с поли[d(AT)<sub>2</sub>]. Полученные спектральные зависимости были обработаны в приближении Скетчарда. Для системы EtBr - поли[d(GC)<sub>2</sub>] константы Скетчарда, вычисленные из спектров флуоресценции и электронных спектров поглощения в пределах погрешности совпадают и численно равны  $3.1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ . В случае системы EtBr - поли[d(AT)<sub>2</sub>] вычисленная по спектрам флуоресценции константа Скетчарда получилась равной  $3.2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ , а вычисленная из ЭСП EtBr -  $5.2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ . Данный факт говорит о том, что связывание EtBr с поли[d(AT)<sub>2</sub>] – мультимодальное, т.е. одновременно образуется два типа комплекса (флуоресцирующий и не флуоресцирующий). Для системы EtBr - поли[d(GC)<sub>2</sub>] не флуоресцирующий комплекс обнаружен не был. Не флуоресцирующий комплекс был обнаружен только в составе с поли[d(AT)<sub>2</sub>], поэтому его можно расценивать, как AT- специфический.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-13-00235.*

1. Galindo-Murillo R., Cheatham III T. E. Nucleic acids research, 2021, **49**, 3735-3747.

### **СОЛЮБИЛИЗИРОВАННЫЕ ВОДИРУ ЛЮМИНОФОРЫ В МИЦЕЛЛАХ ПЛЮРОНИКА F-127 КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО БИОИМИДЖИНГА**

Калинкина В.А.<sup>1,3</sup>, Антина Л.А.<sup>1</sup>, Калягин А.А.<sup>1</sup>, Березин М.Б.<sup>1</sup>, Антина Е.В.<sup>1</sup>, Семенов К.Н.<sup>2</sup>, Шаройко В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
valekalinkina@yandex.ru

Люминесцентные красители применяют в медицине для диагностики и лечения различных заболеваний, в том числе рака. Они используются для визуальной диагностики

опухолей: накапливаются в злокачественной опухоли, что позволяет определить ее точное местонахождение и размеры. Борфторидные комплексы дипирометенов (BODIPY), поглощающие и излучающие в области фототерапевтического окна, являются перспективными люминесцентными красителями медицинского назначения благодаря легкости настройки практически значимых свойств под конкретные задачи. Однако, несмотря на свою эффективность, BODIPY вследствие высокой гидрофобности склонны к агрегации в средах с высоким содержанием воды, что затрудняет их использование в биомедицине. Одним из способов повышения растворимости BODIPY в водных средах является солюбилизация мицеллами амфифильных плуроников.

Цель исследования состояла в изучении спектральных характеристик серии BODIPY люминофоров в растворах органических растворителей различной полярности, в мицеллах плуроника F-127 в водных средах, излучающих в области фототерапевтического окна, а также исследование их биологической активности и биосовместимости посредством:

- 1) изучения спектральных характеристик в растворителях различной природы;
- 2) инкапсулирования люминофоров в мицеллы амфифильного блок-сополимера Pluogonic® F127;
- 3) получения водорастворимых стабильных систем BODIPY-PI;
- 4) изучения влияния наноразмерных частиц BODIPY-PI на гемолиз, захват NO, взаимодействие с сывороточным альбумином крови и его эстеразную активность, а также проникновение через мембраны клеток.

Были изучены спектральные характеристики люминофоров, поглощающих и излучающих в области фототерапевтического окна, в растворах органических растворителей различной полярности, в мицеллах плуроника F127 в водных средах. Проанализировано влияние состава мицеллярного коллоидного раствора на спектральные характеристики и особенности солюбилизации BODIPY красителей плуроником. Подобрана оптимальная загрузка красителя для предотвращения его нежелательной агрегации. Получены новые данные о биологической активности и биосовместимости наноразмерных частиц BODIPY-PI.

## **РАЗРАБОТКА ТВЕРДЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ БАРИЦИТИНИБА С ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ДЕЙСТВИЕМ**

Делягина Е.С.<sup>1,2</sup>, Гарибян А.А.<sup>2</sup>, Терехова И.В.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,  
Иваново, Россия  
gaa@isc-ras.ru*

Барицитиниб (BCN) представляет собой ингибитор Янус-киназ, используемый в терапевтических целях для лечения ревматоидного артрита. BCN является сильнодействующим препаратом со значительным распределением в тканях. Для достижения терапевтических концентраций требуется введение достаточно высоких доз препарата, что вызывает серьезные побочные эффекты. Повышение эффективности лекарства при одновременном снижении нежелательных последствий может быть достигнуто за счет использования различных вспомогательных веществ и систем доставки.

Циклодекстрины (CD) представляют собой природные циклические олигосахариды, которые благодаря наличию макроциклической полости способны инкапсулировать молекулы лекарственных соединений и, таким образом, значительно повышать их растворимость и биологическую доступность. Поэтому цель данного исследования заключалась в разработке твердых лекарственных форм барицитиниба с  $\beta$ -циклодекстрином и исследование их биофармацевтических свойств.

Твердые дисперсии барицитиниба с  $\beta$ -циклодекстрином были приготовлены методами кристаллизации из раствора (вода-этанол и вода-ацетон), а также методом замешивания из пастообразного состояния. Твердые дисперсии BCN с  $\beta$ -CD были охарактеризованы методами РФА, ДСК, СЭМ и ИК-спектроскопии. Проанализировано влияние способа получения твердых дисперсий на их характеристики. Проведено кинетическое исследование процессов высвобождения барицитиниба в стандартных буферных растворах с физиологическим значением pH (pH 1.6 и 6.8). Установлено, что растворимость и скорость высвобождения BCN в составе твердых дисперсий повышаются. Эксперименты, проведенные *in vivo*, показали, что применение барицитиниба в виде твердой дисперсии с  $\beta$ -CD приводит к повышению биодоступности и пролонгированию действия лекарственного средства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №21-73-00119.*

### **КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИН / НАПРОКСЕН В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА. ВЛИЯНИЕ СОРАСТВОРИТЕЛЯ НА ИНКАПСУЛЯЦИЮ НАПРОКСЕНА**

Антипова М.Л.<sup>1</sup>, Одинцова Е.Г.<sup>1</sup>, Болвинова Д.А.<sup>1,2</sup>, Петренко В.Е.<sup>1</sup>

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

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

*oeg@isc-ras.ru*

Напроксен – широко используемый нестероидный препарат, обладающий обезболивающими и противовоспалительными свойствами. Его комплексообразование с циклодекстринами улучшает скорость и степень растворения лекарственного средства, увеличивает скорость его всасывания и может уменьшить побочные эффекты.

Циклодекстрины благодаря своей способности образовывать комплексы включения широко используются в фармацевтике для повышения биодоступности лекарств. Они представляют собой циклические олигосахариды, имеющие форму усеченного конуса с центральной полостью. Внешняя поверхность гидрофильна, а центральная полость гидрофобна и может вмещать гостевые молекулы подходящего размера.

Обычные методы получения комплексов включения циклодекстрин/лекарственное средство имеют множество недостатков, таких как высокое остаточное содержание токсичных растворителей в препаратах, разложение термолабильных лекарственных средств и трудности контроля размера и морфологии частиц продукта. Эти недостатки можно преодолеть с помощью сверхкритических (СК) флюидных технологий. Основное преимущество СК флюидной технологии заключается в возможности достижения идеального разделения СК растворителя и продуктов переработки, поскольку простой сброс давления позволяет извлекать и рециркулировать газ без какой-либо дополнительной очистки. Низкая критическая температура диоксида углерода  $T=304$  К

позволяет проводить в условиях СК флюида инкапсуляцию циклодекстринами даже термолабильных препаратов. Эффективность образования комплексов включения зависит от условий: давления, температуры, времени выдержки, присутствия соразтворителя, молярного соотношения.

С использованием метода молекулярной динамики проведено моделирование комплекса включения  $\beta$ -циклодекстрин/напроксен в СК  $\text{CO}_2$  при добавлении в качестве соразтворителя этанола в двух концентрациях: 2.4 мол.% (2.5 масс.%) и 3.8 мол.% (4.0 масс.%). Необходимость использования соразтворителя обусловлена низкой растворимостью напроксена и  $\beta$ -циклодекстрина в чистом СК  $\text{CO}_2$ .

Исследование роли соразтворителя в процессе сольватации комплекса важно по следующей причине. Экспериментально установлено, что и комплексы включения, и сами по себе  $\beta$ -циклодекстрин и напроксен хорошо растворимы в СК  $\text{CO}_2$  в присутствии соразтворителя [1–3]. Следовательно, может происходить как инкапсуляция, так и обратная экстракция напроксена. Задача настоящего исследования – рассмотреть в динамике поведение комплекса  $\beta$ -циклодекстрин/напроксен в среде СК растворителя и установить, в какой мере стабильность комплекса и вероятность его существования зависят от концентрации соразтворителя (этанола).

1. M. Banchero. *Pharmaceuticals*, 2021, **14**, 562.
2. S. Junco, T. Casimiro, N. Ribeiro, et al. *J. Inclusion Phen. Macr. Chem.*, 2002, **44**, 69–73.
3. S. Junco, T. Casimiro, N. Ribeiro, et al. *J. Inclusion Phen. Macr. Chem.*, 2002, **44**, 117–121.

### **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПЛОТНОСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПЛЕКСА ВКЛЮЧЕНИЯ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИН / НАПРОКСЕН. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Антипова М.Л.<sup>1</sup>, Одинцова Е.Г.<sup>1</sup>, Болвинова Д.А.<sup>1,2</sup>, Петренко В.Е.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

*oeg@isc-ras.ru*

Циклодекстрины – циклические соединения природного характера, которые применяются в качестве молекулярного носителя при изготовлении лекарств. Проведение инкапсуляции циклодекстринами в среде сверхкритического (СК) флюида имеет особое преимущество: оно позволяет достичь идеального разделения СК растворителя и продуктов переработки. Напроксен – широко используемое противовоспалительное средство. Комплексообразование с циклодекстринами улучшает скорость и степень его растворения и увеличивает скорость всасывания.

Установлено, что эффективность инкапсуляции биологически активных веществ циклодекстринами в среде СК  $\text{CO}_2$  зависит от условий: давления, температуры. Также важен такой фактор, как присутствие соразтворителя. Природные циклодекстрины плохо растворимы в чистом СК  $\text{CO}_2$ . Для повышения их растворимости добавляют полярный соразтворитель (как правило, воду или этанол).

Задача исследования состояла в построении молекулярной модели комплекса включения  $\beta$ -циклодекстрин / напроксен, а также в моделировании поведения комплекса

включения в смеси СК CO<sub>2</sub> – этанол (3.8 мол.%) при T=313 К, ρ=0.84 г/см<sup>3</sup> и при T=338 К, ρ=0.79 г/см<sup>3</sup>.

Оптимизация геометрии и расчет распределения зарядов на атомах проводились квантовохимическим методом DFT-B3LYP/6-31G. Поиск оптимального расположения напроксена в полости β-циклодекстрина выполнен методом молекулярного докинга. Методом молекулярной динамики проведено моделирование СК раствора, содержащего комплекс включения.

В течение моделирования (500 нс после выхода на равновесие) комплекс включения не являлся стабильным. Он существовал определенное время, после чего молекула напроксена (лиганд) покидала полость β-ЦД и уходила в объем флюида, а ее место занимали молекулы этанола. Затем через некоторое время напроксен вновь вытеснял этанол и образовывал с ЦД комплекс включения, который существовал некоторое время и потом вновь разрушался. Эпизоды существования/несуществования комплекса (инкапсуляции/обратной экстракции), в течение которых этанол и напроксен попеременно вытесняли друг друга из полости циклодекстрина, наблюдались в течение всего моделирования.

Такое поведение объясняет тот факт, что в экспериментальных исследованиях не была достигнута полная инкапсуляция напроксена β-циклодекстрином в среде СК CO<sub>2</sub>–этанол, хотя, регулируя условия, удалось увеличить выход продукта [8, 9]. Протекают два противоположных процесса: с одной стороны, происходит инкапсуляция, с другой, напроксен может опять экстрагироваться из полости циклодекстрина в раствор, т. к. он хорошо растворим в СК CO<sub>2</sub>, смешанном с этанолом.

Мы установили, что частота образования комплекса включения и продолжительность его существования возрастают с понижением температуры и увеличением плотности флюида. Максимальная суммарная продолжительность эпизодов инкапсуляции составила около 37% времени при 313 К и 25% времени – при 338 К.

1. S. Junco, T. Casimiro, N. Ribeiro, et al. *J. Inclusion Phen. Macr. Chem.*, 2002, **44**, 69–73.
2. S. Junco, T. Casimiro, N. Ribeiro, et al. *J. Inclusion Phen. Macr. Chem.*, 2002, **44**, 117–121.

### **МНОГОСТУПЕНЧАТОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ТРИЦИКЛИЧЕСКОГО АНТИДЕПРЕССАНТА АМИТРИПТИЛИНА ПУТЕМ ЗАМЕНЫ ПРОТИВОИОНА**

Иванов А.М.<sup>1,2</sup>, Воронин А.П.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

*apv@isc-ras.ru*

Амитриптилин (АМТ) – трициклический антидепрессант, используемый при лечении широкого спектра психических заболеваний. Чистый амитриптилин представляет собой нестабильную маслянистую жидкость, которая в растворе окисляется с образованием кетонового продукта, поэтому коммерческой формой амитриптилина является гидрохлорид (АМТ-НСl) с биодоступностью 30–60%. [1] Трициклические антидепрессанты, к которым относится АМТ, имеют узкое терапевтическое окно, и

токсические побочные эффекты наступают уже при низкой концентрации АМТ в крови. В связи с этим существует потребность в лекарственных формах АМТ с замедленным высвобождением. Одним из способов решения данной проблемы могло бы стать изменение кристаллической формы амитриптилина. Цель нашей работы – получить новые кристаллические формы АМТ путём замены противоиона HCl на органические кислоты.

В данной работе были предприняты попытки получить новые соли амитриптилина, используя в качестве противоионов карбоновые, сульфоновые и аминокислоты. Для этого применялись методы механохимической и суспензионной обработки. Было обнаружено, что при механохимической обработке АМТ-HCl во всех случаях переходит в аморфный продукт, а ультразвуковая обработка суспензии не приводит к образованию новой формы. Поскольку традиционные методы не дали нужного результата, для замены противоиона в АМТ-HCl были адаптированы технологии многоступенчатого органического синтеза. На первой стадии проводилась нейтрализация гидрохлорида NaOH в изопропанол, и нерастворимый NaCl удалялся центрифугированием и фильтрацией. К прозрачному раствору основания АМТ добавлялось стехиометрическое количество противоиона, и смесь обрабатывалась ультразвуком до полного растворения. Спустя несколько часов или дней начиналось осаждение солевой формы в виде белых хлопьев. Внесение в раствор зародышей солевой формы из предыдущих экспериментов существенно повышало скорость осаждения и выход получаемого продукта. Выращивание пригодных для РСА монокристаллов органических солей АМТ проводилось методом перекристаллизации в безводных спиртах в присутствии 50-100% избытка второго компонента. Из полученных дифрактограмм было установлено образование восьми новых солевых форм амитриптилина.

*Работа поддержана РФФ (проект №22-13-00031).*

1. С. Barbui, М. Hotopf. *The British Journal of Psychiatry*, 2001, **178(2)**, 129-144.

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СУБЛИМАЦИИ КОФОРМЕРОВ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СОКРИСТАЛЛОВ**

Вигурская Т.А.<sup>1</sup>, Волкова Т.В.<sup>2</sup>, Симонова О.Р.<sup>2</sup>

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

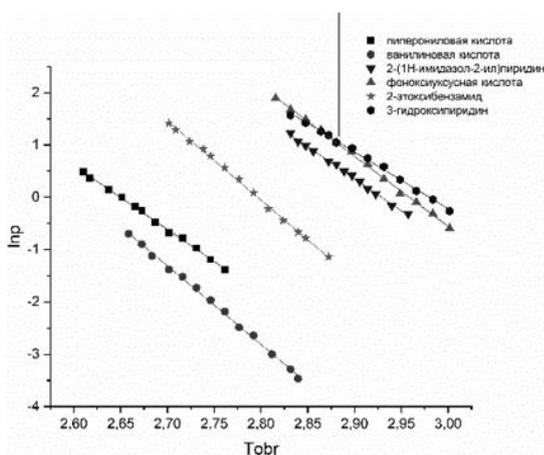
<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,*

*Иваново, Россия*

*vigurskaya4@gmail.com*

Сокристалл - это многокомпонентный кристалл, состоящий из молекул двух или более различных веществ. Лекарственные препараты на основе сокристаллов находят широкое применение в фармацевтике. Методом переноса впервые получены давления насыщенного пара для соединений - потенциальных коформеров для получения фармацевтических сокристаллов: 2-(1H-имидазол-2-ил) пиридина, 2-этоксibenзамида, 3-гидроксипиридина, феноксиуксусной кислоты, пиперониловой кислоты, ванилиновой кислоты. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии получены температуры и термодинамические характеристики плавления веществ. Из температурных зависимостей давления насыщенного пара рассчитаны термодинамические параметры процесса сублимации: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса.

Процессы сольватации играют важную роль на каждой стадии переноса и доставки лекарственного средства; они определяют биофармацевтические свойства, такие как растворимость, пассивная абсорбция, распределение, мембранную проницаемость и выведение из организма. Известно, что сольватационные параметры не могут быть измерены непосредственно, но могут быть получены из экспериментов по сублимации и растворению. Энтальпия и энтропия процесса сублимации относятся к числу важнейших характеристик органических соединений в твердом виде и позволяют оценивать термодинамические свойства вещества в различных его состояниях.



Максимальная энергия кристаллической решетки в ряду исследуемых соединений была выявлена для 2-этоксibenзамида, а минимальная для 3-гидроксипиридина. При этом было показано, что для всех веществ больший вклад в энергию Гиббса сублимации вносит энтальпия (максимальный - 2-этоксibenзамид, минимальный - феноксиуксусная кислота). Полученные данные открывают возможность не только исследовать сольватационные свойства веществ в индивидуальном состоянии, но и прогнозировать их для сокристаллов с

участием различных активных фармацевтических ингредиентов.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-13-00031.*

1. W. Zielenkiewicz, G. Perlovich, M. Wszelaka-Rylik. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 1999, **57**, 225.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ В СКСО<sub>2</sub> ПО ДАННЫМ 2D NOESY

Соборнова В.В.<sup>1</sup>, Белов К.В.<sup>1</sup>, Ходов И.А.<sup>1</sup>, Киселев М.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
vvs@isc-ras.ru

Разработка новых лекарственных соединений является перспективной задачей современной фармацевтической промышленности. Однако создание новой лекарственной формы представляет собой крайне трудоемкий и, что более важно, дорогостоящий процесс. В связи с этим перспективным является перепрофилирование лекарственных форм за счет модификации уже известных активных фармацевтических ингредиентов (АФИ). Перспективным путем к перепрофилированию лекарственного соединения является поиск и стабилизация новых полиморфных форм, которые могут обладать совершенно отличной биологической активностью и улучшенной растворимостью. Известно, что для ряда лекарственных соединений полиморфная форма кристалла зависит от конформации молекулы в насыщенном растворе, данное явление называется конформационно-определяемым полиморфизмом [1]. Поэтому важным этапом при

модификации имеющихся и/или создании новых лекарственных соединений является определение преобладающей конформации молекулы в растворе, в том числе при сверхкритических параметрах состояния растворителя.

Методы спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) зарекомендовали себя как эффективный инструмент для определения конформационного состояния молекул в растворе. В проведенной работе в качестве объекта исследования был выбран представитель фармакологической группы фенаматов – мефенамовая кислота (МК), которая является перспективным кандидатом для модификации и перепрофилирования. В связи с низкой растворимостью МК в  $\text{scCO}_2$  ( $\gamma=1 \cdot 10^{-4}$  М) был использован диметилсульфоксид (ДМСО) в качестве соразтворителя, как было показано, такое добавление существенно не влияет на конформационное состояние фенаматов [2]. Для установления отношения долей групп конформеров был применен комплексный подход ЯМР, включающий в себя спектроскопию ядерного эффекта Оверхаузера (2D NOESY) и квантово-химические расчеты. Анализ данных позволил определить соотношения долей групп конформеров МК в ДМСО и в  $\text{scCO}_2$  с добавлением 2 мол. % ДМСО. Результаты работы свидетельствуют о значительном изменении соотношения долей групп конформеров МК в рассматриваемых системах относительно органических сред. Данная информация будет полезна для получения новых кристаллических форм мефенамовой кислоты с необходимыми свойствами.

*Эксперименты ЯМР проводились на уникальной научной установке (<http://www.ckrp-rf.ru/usu/503933/>) института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-23-00793).*

1. Khodov I.A., Dyshin A.A., Efimov S.V., Ivlev D.V., Kiselev M.G. *J. Mol. Liq.*, 2020, **309**, art.no. 113113.
2. Khodov I.A., Belov K.V., Krestyaninov M.A., Sobornova V.V., Dyshin A.A., Kiselev M.G. *J. Mol. Liq.*, 2023, art.no. 122230.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ, ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК

Киселев В.М., Голованова О.А.

*«Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», Омск, Россия  
golovanoa2000@mail.ru*

Выбор объектов исследования определялся по принципу наибольшей распространенности соединений среди минералообразований патогенного характера. Осаждение оксалатов проводили в слабокислой среде ( $\text{pH} = 5.5-6.5$ ) из растворов солей  $\text{CaCl}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в условиях встречной диффузии веществ при пересыщении по оксалату кальция  $S = 5 \div 25$  [1].

Для исследования кинетических характеристик и стадийности процесса кристаллизации оксалатов кальция по данным кондуктометрического анализа определялась степень полноты протекания реакции ( $\alpha$ ) и скорость осаждения как функция текущего абсолютного пересыщения.

Известно, что значение степени превращения  $\alpha$  непрерывно увеличивается в течение процесса кристаллизации и выходит на плато при достижении максимума ( $\alpha = 0.25 \div 0.30$ , в зависимости от пересыщения  $S$ , рис. 1,2). Изучено, что фрагмент зависимости I соответствует стадии нуклеации (образование зародышей кристаллизации), элемент II отвечает за рост образовавшихся частиц оксалата кальция без увеличения их количества, участок III описывает зависимость вторичных процессов перекристаллизации и агрегации частиц.

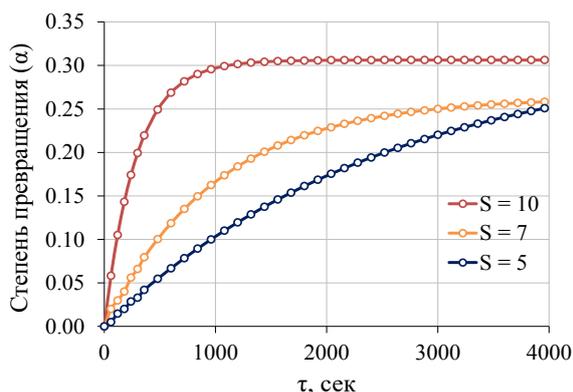


Рис. 1. Изменение кинетических кривых кристаллизации оксалата кальция при варьировании ( $S$ ).

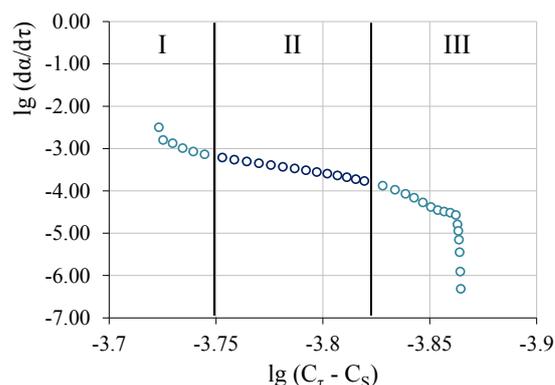


Рис. 2. Определение кинетических параметров кристаллизации оксалата кальция ( $k$ ,  $n$ ).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2023).

1. Kiselev, V.M. The fractal analysis method for the study of hydroxylapatite crystallization process / V.M. Kiselev, O.A. Golovanova, V.B. Fedoseev // Applied Solid State Chemistry. 2018. V. 3(4). – P 46-51.

## КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ С АМИНОКИСЛОТАМИ

Томашевский И.А., Голованова О.А.

«Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», Омск, Россия

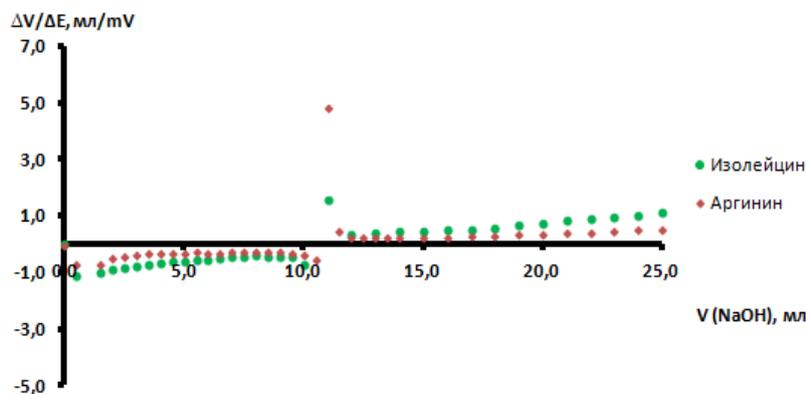
golovanoa2000@mail.ru

Определение сущности взаимодействия ионов кальция и аминокислот является одной из важных научных задач. Это обусловлено образованием органоминеральных агрегатов (ОМА) в организме человека при влиянии факторов, нарушающих их физиологическое существование в норме [1].

Объектом исследования выступали несколько аминокислот (изолейцин - Ile, аспарагиновая кислота - Asp, аргинин - Arg, аланин - Ala, глицин - Gly). Из приготовленных по исходным навескам растворов данных аминокислот ( $C_{AK} = 10^{-2}$  моль/л) и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ( $C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 10^{-3}$  моль/л) отбирали аликвоты по 10,0 мл и переносили в мерную колбу на 100 мл. Далее отбиралось 20 мл рабочего раствора смеси для титрования, этот

объем подкислялся до  $\text{pH}=3$  и титровался свежеприготовленным раствором  $0,10\text{M NaOH}$  с измерением ЭДС.

Полученные кривые титрования были построены по методу Грана (пример - рис. 1):



**Рис. 1.** Кривые потенциометрического титрования по методу Грана смесей  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 10^{-3}$  моль/л и ряда аминокислот ( $\text{C}_{\text{AK}} = 10^{-2}$  моль/л).

Полученные экспериментальные и расчетные данные представляют собой научный интерес и могут служить теоретической базой и опорным материалом при дальнейшем изучении данных комплексов, диагностике и лечении болезней, связанных с влиянием данных комплексов на процессы биогенной кристаллизации в организме человека, а также служить руководством при создании и/или разработке медицинских препаратов направленного спектра действия.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации).*

1. Голованова О.А. Патогенные минералы в организме человека, 2007, 395.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ НА ИСКУССТВЕННЫХ СОСУДАХ ЧЕЛОВЕКА

Шершнева А.Е., Голованова О.А.

*«Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», Омск, Россия  
golovanoa2000@mail.ru*

В основе большинства сердечно-сосудистых заболеваний, которые остро развивают такие состояния, как инфаркт миокарда, мозговой инсульт, внезапная смерть, лежит атеросклеротическое поражение сосудов. Однако ни одна из теорий, которая объясняет причины возникновения отложений на стенках кровеносных сосудов не универсальна, поэтому эффективной профилактики и лечения атеросклероза пока не существует. На сегодняшний день один из вариантов лечения – это протезирование кровеносных сосудов, но при их использовании в организме человека на стенках сосудов происходят отложения, которые приводят к повторному протезированию сосудов и их замене.

Для осаждения фосфатов кальция на поверхности сосудистых протезов марок «Витафлон», «Intergard Silver» и «Intergard Synergy», были подготовлены образцы

размером 10мм\*10мм. Далее приливали модельный раствор плазмы крови человека и полученную систему выдерживали в течение 1 и 2 месяцев в шкафу БИАТРОН при температуре 36,6° С.

Для изучения морфологии поверхности применялись оптическая и сканирующая электронная микроскопия. Использовались оптические микроскопы Neophot-2.

Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлено, что твердые фазы на сосудистых имплантах марок «Витафлон», «Intergard Silver» и «Intergard Synergy» в присутствии глицина состоят из карбонатгидроксилапатита В-типа и витлокита, где витлокит является преобладающей фазой.

Получено, что наименьшее значение значения Са/Р коэффициента сосуда марки «Intergard Silver» за 1 и 2 месяц синтеза, а в присутствии глицина состоят из карбонатгидроксилапатита В- типа и витлокита, с преобладанием КГА.

По результатам проведения оптической микроскопии сосудов всех марок выявлено, что глутаминовая кислота вызывает появление наиболее интенсивных отложений на сосудах марке «Витафлон», а на сосудистом импланте марки «Intergard Silver» наиболее видимые отложения наблюдаются при введении добавки глицина.

Наибольшую скорость растворения имеют осадки на сосудах марки «Витафлон», синтезированные в присутствии добавки глутаминовой кислоты, а также осадок на сосудистом импланте «Intergard Silver» в присутствии добавки глицина.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2023).*

## **СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ПОЛИСАХАРИДОВ**

Цыганова А.А., Голованова О.А.

*«Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», Омск, Россия  
golovanoa2000@mail.ru*

Материалам для костной регенерации посвящено достаточно большое число исследований, в последние годы оформилась четкая тенденция к композиционным материалам и многофазным системам [1].

Синтез смеси ортофосфатов кальция проводился при концентрации осадкообразующих ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HPO}_4^{3-}$  0,0375 и 0.050 моль/л соответственно, температуре 40°С, рН=6.5 и введении добавки ионов магния в концентрации 12.5 ммоль/л. Для получения композиционных материалов в качестве биополимеров были использованы: альгинат-гиалуроновый гель - смесь 1:1 2% водной суспензии альгината натрия и 2% водного геля высокомолекулярной гиалуроновой кислоты. В суспензию вводили порошок материал в количестве 10, 30, 50 масс.% и подвергали интенсивному перемешиванию. Пену помещали в тигель и высушивали при температуре 25 °С, 200°С и 400°С.

Методами РФА и ИК-спектроскопии установелено, что внедрение порошкового материала в матрицу альгината натрия не изменяет его состав, вне зависимости от соотношения наполнитель/матрица. А ИК-спектры образцов содержат весь набор характерных для фосфатов кальция и альгината натрия.

Известно, что альгиновые кислоты способны связывать двухвалентные катионы металлов, таких как  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Кроме того взаимодействие с такими катионами приводит к быстрому связыванию друг с другом разных макромолекул полимера с образованием инотропных гелей.

Методом БЭТ установлено, что удельная поверхность композиционного материала, характеризующегося соотношением наполнитель/матрица 20/80 и температурой сушки 25°C, возрастает по сравнению с порошковым материалом от 23 м<sup>2</sup>/г до 39 м<sup>2</sup>/г, а увеличение температуры сушки образца до 200°C и 400°C уменьшает удельную поверхность до 37 м<sup>2</sup>/г и 33 м<sup>2</sup>/г соответственно, что связано с уплотнением композиционных материалов.

При изучении биорезорбируемости полученных материалов установлено, что резорбируемость композитов выше, чем у соответствующего образца без биополимера, но при увеличении соотношения наполнитель/матрица и увеличении температуры сушки композита резорбируемость снижается.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2023).*

1. A. Tsyganova and O. A. Golovanova. Synthesis of a composite material based on a mixture of calcium phosphates and sodium alginate. *Inorganic Materials*, 2019, Vol. 55, No. 11, pp. 1156–1161.

## VITAMIN B12 DERIVATIVE AS AN EFFECTIVE OXIDIZER OF ISONIAZID

Salnikov D.S.<sup>1</sup>, Maiorova L.A.<sup>1,2</sup>, Koifman O.I.<sup>1,3</sup>, Gromov A.N.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Macrocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

<sup>2</sup>*Federal Research Center "Computer Science and Control" of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia  
maiorova.larissa@gmail.com*

Antidotes are chemicals that alter the action of a poison in the body to prevent, reverse, or mitigate the toxic effects. Examples of mechanisms by which antidotes work include competition at a receptor site, alteration of a metabolic process, engaging a counter-regulatory physiologic process, or hastening the excretion or detoxification of a toxin [1]. The interaction mechanisms between vitamin B12 derivatives in aqueous media and the toxicant molecules might be very complex. In addition, the activity of the derivatives can be affected by physical modifications of the molecules associated with formation of the assemblies at the interfaces [2].

Compared to vitamin B<sub>12</sub>, in the structure of heptamethyl ester of aquacyanocobyrinic acid (ACm), there is no nucleotide base, and seven amide side chains are replaced by the ester groups (Fig.1a). It was found that ACm can act as an effective oxidizer of isoniazid (IZ). During the reaction,  $\text{Co}^{3+}$  ion of ACm is reduced to  $\text{Co}^{2+}$ . Figure 1a shows the spectrum changes corresponding to this process. A typical kinetic curve for this reaction is shown in Figure 1b.

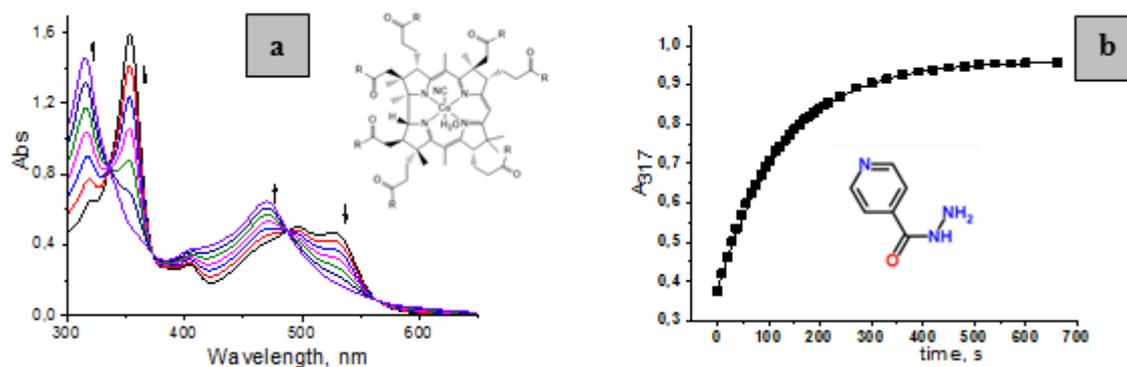


Figure 1. (a) Spectral changes for the interaction of IZ with ACm in water under anaerobic conditions. (b) Kinetic curve for the reduction of  $\text{Co}^{3+}$  to  $\text{Co}^{2+}$  in ACm with IZ within aqueous solution.  $[\text{ACm}]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{IZ}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 7.4$ ;  $25^\circ \text{ C}$ . The inserts show ACm,  $\text{R} = \text{OCH}_3$  (a) and IZ (b).

The work was supported by the grant of the RSF (20-12-00175-p), ISUCT (all studies) and by the Ministry of Science and Higher Education (ISUCT, FZZW-2023-0009 in part of compound synthesis).

1. Nekoukar, Z. et al. *Ann med surgery* 2021, **66**, 102445; Maiorova L. *BioNanoScience* 2018, **8**, 81; Gromova O. *BioNanoScience* 2022, **12**, 74.
2. Maiorova L. et al. *Langmuir* 2023; Kharitonova N. *JPP* 2018, **22**, 509; Petrova M. *MHC* 2014, **7**, 267; Topchieva I. *DAN* 1998, **308**, 910; Erokhin V. *Appl Surf Science* 2005, **245**, 369; Maiorova L. *Biochem.* 2011, **8**, 656; Maiorova L. *Prot Met.* 2015, **51**, 85.

## INTERACTION OF AQUA FORM OF VITAMIN B12 WITH THIOSEMICARBAZIDE IN AQUEOUS MEDIA

Salnikov D.S.<sup>1</sup>, Maiorova L.A.<sup>1,2</sup>, Koifman O.I.<sup>1,3</sup>, Gromova O.A.<sup>2</sup>, Torshin I.Yu.<sup>2</sup>, Gromov A.N.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Macrocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

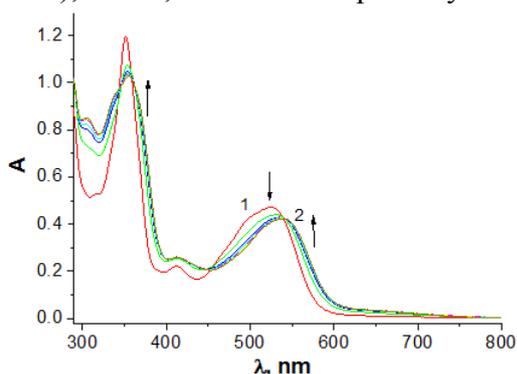
<sup>2</sup>*Federal Research Center "Computer Science and Control" of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

*maiorova.larissa@gmail.com*

The development of new effective pharmacological preparations based on vitamin B12, including its synthetic derivatives, and their study, including in carriers, is a promising and popular area of modern pharmacology and biomedicine [1]. At present, much attention is paid to the study of the properties and expansion of the areas of practical application of derivatives of vitamin B<sub>12</sub>. Aquacobinamide can act as an antidote for poisoning with cyanide, hydrogen sulfide and methyl mercaptan. It has been hypothesized that the derivatives of vitamin B<sub>12</sub> may act as antidotes for thiosemicarbazide (TH).

The interaction mechanisms between vitamin B<sub>12</sub> derivatives in aqueous media and the toxicant molecules might be very complex. In addition, the activity of the derivatives can be affected by physical modifications of the molecules associated with formation of the assemblies at the interfaces [2]. Analysis of changes in the electronic absorption spectra recorded during the interaction of aquacobalamin with thiosemicarbazide showed the possibility of partial binding of thiosemicarbazide by aquacobalamin (Fig. 1). The complex between aquacobalamin and thiosemicarbazide is reversible. At the same time, the binding constant is low ( $K = 1000 \pm 100 \text{ M}^{-1}$ ), that is, TH is able to partially bind to aquacobalamin in animal experiments.



**Figure 1.** Changes in the electronic absorption spectrum ("A" along the ordinate at, pH = 6.86, t = 15 °C) recorded upon the interaction of 50 μM aquacobalamin with 2.7 mM thiosemicarbazide. The arrows show the direction of the change in optical density during the reaction, the reaction time is 10 minutes.

The work was supported by the grant of the RSF (20-12-00175-p), ISUCT (studies) and by the Ministry of Science and Higher Education (ISUCT, FZZW-2023-0009 in part of compound synthesis).

1. Salnikov D. et al. *New J. Chem.* 2021, **45**, 535; Maiorova L. *Colloids Surf.B* 2019, **182**, 110366; Gromova O. *BioNanoScience* 2022, **12**, 74.
2. Maiorova L. et al. *Langmuir* 2023; Kharitonova N. *JPP* 2018, **22**, 509; Topchieva I.N. *DAN* 1998, **308**, 910; Maiorova L. *J Incl Phen* 2009, **35**, 243; Valkova L. *Bulletin RUS* 2007, **61**, 631; Maiorova L. *Prot Met.* 2015, **51**, 85; Maiorova L. *BioNanoScience* 2018, **8**, 81; Petrova M. *MHC* 2014, **7**, 267.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО БОРА С ЦЕЛЬЮ СИНТЕЗА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГОРЮЧЕГО ПОВЫШЕННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Красильников В.Н., Конюкова А.В.  
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
shevchenko@ihim.uran.ru

Бор и его соединения рассматриваются как возможные высокоэффективные горючие компоненты топлив для ракетных и воздушно-реактивных двигателей. Однако, из-за низкой температуры плавления, жидкий оксид на поверхности частиц затрудняет процесс окисления и воспламенения. Другой причиной неполного сгорания дисперсного бора является то, что температура кипения металла выше температуры кипения оксида. В связи с этим, для бора характерна смена механизма горения в зависимости от сегрегатного состояния оксидной пленки. Таким образом, решение проблемы активизации окисления бора может быть осуществлено за счет увеличения проницаемости оксидной оболочки на поверхности частиц.

Ранее, при решении проблемы повышения реакционной активности дисперсного алюминия, нами разработан способ модификации защитного оксидного слоя на

поверхности частиц за счет нанесения геля пентоксида ванадия и формиатов некоторых переходных металлов [1, 2]. Предложенные способы показали свою эффективность при разработке активных металлических горючих для энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения.

В настоящей работе, разработанные подходы, в направлении инжиниринга поверхности дисперсных систем рассмотрены на примере активизации дисперсного бора, поверхность которого модифицирована гидро- или сольвогелем пентоксида ванадия (рис. 1).

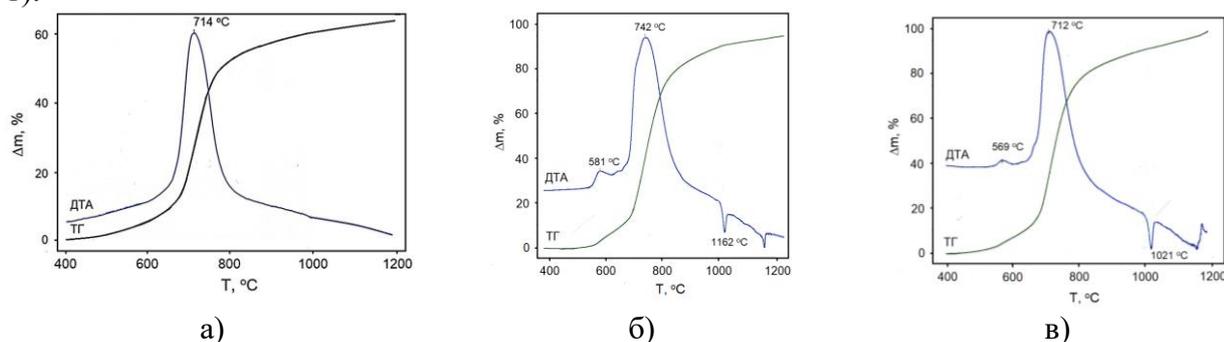


Рис. 1. ТГ и ДСК кривые бора: а) – исходного; б) – модифицированного гидрогелем пентоксида ванадия; в) – модифицированного сольвогелем формиата ванадия

Предложенное решение проблемы окисления и горения порошкообразного бора расширяет возможности его использования в ЭКС различного назначения, поскольку позволяют устранить причину неполного сгорания энергоемкого металла.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0*

1. Пат. РФ № 2509790. Способ активации порошка алюминия / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова, В.Н. Красильников. Опубл. 20.03.2014. Бюл. № 8.

2. Пат. РФ № 2679156. Способ модифицирования порошка алюминия / В.Г. Шевченко, В.Н. Красильников, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова. Опубл. 06.02.2018

## ВАРИАТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АІ МАТРИЦЫ С ПОВЫШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Бакланов М.В.  
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
*shevchenko@ihim.uran.ru*

Алюминиевые сплавы и композиты на его основе широко применяются в различных областях машиностроения, авиапромышленности, оборонной техники и судостроения для изготовления деталей с малым весом и повышенными эксплуатационными характеристиками. В этой связи большой интерес представляют сплавы Al-V, методы их получения и синтеза многофункциональных композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы. В работе приведены результаты исследования материалов, полученных, с одной стороны, путем прессования и спекания

алюминиевых порошков, на поверхность которых нанесен в виде гидрогеля пентоксид ванадия, а с другой – в ходе переработки отходов от сплавов Al-V при промышленном производстве ванадиевых лигатур на АО «Уралредмет». Лигатура ВнАл-65 (V = 60-65%, ост. Al) и ВнАл-1 (V = 70-75%, ост. Al) является основным продуктом для получения титанового сплава марки Ti-6Al-4V.

Изучение влияния характера среды (инертной и окислительной) и зависимости от концентрации  $V_2O_5$  на процесс спекания спрессованных модифицированных порошков показал, что пленка  $V_2O_5$  на поверхности частиц, в процессе нагрева алюминия, вступает в термитное взаимодействие с алюминием, образуя металлический ванадий и оксид алюминия. При этом оксид ванадия и оксид алюминия, при температурах близких к температуре плавления алюминия, взаимодействуют с образованием двойного оксида  $AlVO_4$ , что приводит к разрушению защитного слоя оксида алюминия на поверхности частиц ниже температуры плавления и их консолидации [1]. В результате процессов, протекающих непосредственно в спрессованном образце, образуется композиционный материал с межфазными границами, формирующимися непосредственно в ходе взаимодействия, что исключает влияние исходной поверхности порошка при традиционных методах спекания.

В случае ванадиевых лигатур, аттестованы продукты дробемётной зачистки (пыль дробемётная, ПД) от слитков системы Al-V. На основе полученных данных по фазовому и химическому анализу, морфологии и распределения по размерам, изготовлены спрессованные образцы смеси порошков алюминия и ПД состава: 30 масс. % Al + 70 масс. % ПД и 95 масс. % Al + 5 масс. % ПД. Осуществлен их отжиг в среде аргона при температурах 750 °С и 1050 °С, проведен электронномикроскопический и рентгеновский фазовый анализ. Установлено, что после отжига (при 1050 °С) таблетки с малым содержанием ПД в своём составе имеет только металлические фазы: 49.9% Al; 31.9%  $Al_4V_7$ ; 14.3%  $Al_3V$  и 3.9%  $Fe_4Al_{13}$ , что говорит о перспективности использования ПД для отработки режимов получения композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0*

1. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А. Влияние  $V_2O_5$  на механизм окисления порошка АСД-4 / В.Г. Шевченко, В.Н. Красильников, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова, А.И. Анчаров, Б.П. Толочко // Физика горения и взрыва. - 2015. – Т. 51. - № 5. – С. 70-76.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ВАЛИНА

Волкова Т.Г.<sup>1</sup>, Таланова И.О.<sup>2</sup>, Аликулова И.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановская государственная медицинская академия, Иваново, Россия

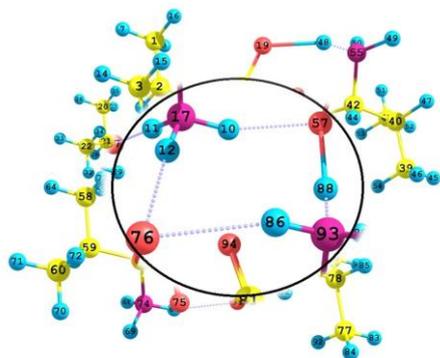
*i75@list.ru*

Перспективы возможного применения материалов на основе биомолекул вызывают интерес к всестороннему изучению таких систем, в том числе и к трехмерной организации

молекулярных кристаллов аминокислот (АК), что может быть связано с наличием в них подвижной сети водородных связей (Н-связей).

В настоящей работе исследована природа Н-связей в молекулярных кристаллах, которую образуют аминокислоты валина. Модель фрагмента молекулярного кристалла валина, включающая 5 молекул, построена на основе результатов рентгеноструктурных исследований, содержащихся в Кембриджской кристаллографической базе данных [1]. Расчеты проведены с помощью метода DFT с использованием функционала B97D с базисом 6-31++G<sup>\*\*</sup>. Выполнен NBO анализ и определены характеристики водородных связей (энергия стабилизации Н-связи (E<sub>СТАБ</sub>) и величина перенесенного заряда (q<sub>СТ</sub>)), которые образует аминокислота. Визуализация результатов расчета проведена в программе ChemCraft [2].

Полученные результаты показывают, аминокислота валина образует три Н-связи с разной E<sub>СТАБ</sub> водородной связи O<sup>⋯</sup>H–N (16.33, 10.38 и 5.62 ккал/моль) и величиной q<sub>СТ</sub> (0.041, 0.028 и 0.015). Если первые две можно отнести к водородным связям средней силы, то третья является слабой. Наблюдается согласие между значением E<sub>СТАБ</sub> и величиной угла O–H–N.



Интересным мотивом в структуре валина является восьмичленный цикл (рис.), образованный четырьмя молекулами и содержащий чередующиеся две средние и две слабые Н-связи. Атомы кислорода карбоксильных групп представляют своеобразный мостик.

По данным NBO анализа водородные связи O<sup>⋯</sup>H–N в исследуемой аминокислоте образованы одинаково – при взаимодействии гибридной NBO неподеленной пары атома кислорода и разрыхляющей σ<sup>\*</sup>-NBO связи

O–H.

Таким образом, водородные связи аминокислоты валина в молекулярных кристаллах имеют одинаковый механизм образования, но значительно отличаются по энергии и геометрии.

1. Кембриджская кристаллографическая база данных, Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC): <http://www.ccdc.com.ac.uk>.

2. G.A.Zhurko, D.A.Zhurko Chemcraft v. 1.4 beta. Available at: <http://www.chemcraftprog.com>

## К ВОПРОСУ РАДИОАКТИВНОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД

Байрамова С.С.<sup>1</sup>, Рафиева Х.Л.<sup>2</sup>, Ильасова Х.Н.<sup>1</sup>, Ахмедова Г.Н.<sup>1</sup>, Агаева З.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Катализа и Неорганической химии имени М.Нагиева, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Бакинский государственный университет Баку, Азербайджан

*hicran.rafiyeva@mail.ru*

Одним из основных факторов неблагоприятного антропогенного воздействия на окружающую среду является - химическое загрязнение, которому подвержены такие среды обитания как водная, наземно-воздушная, почва и живые организмы. По оценке ВОЗ около 40 тыс. химических веществ вредных для человека, а 12 тыс. являются особо

токсичными. Большая часть радиоактивности окружающей среды связана с естественными радионуклидами и приводит к радиоактивному загрязнению окружающей среды. Формами нахождения химических элементов являются горные породы, минералы, магма, рассеянные элементы и все живое. Повышение уровня ионизирующей радиации оказывает негативное действие на жизнедеятельность человека. Большие концентрации радиоактивных элементов вызывают негативные последствия для здоровья, зависящие от количества токсичного вещества и от длительности его воздействия. Радионуклиды, при проникновении в организм, разносятся по телу с кровью и лимфой и, оседая в легких и накапливаясь в лимфатических узлах, становятся источником облучения. Учитывая факт широкого использования природных алюмосиликатов, в частности бентонитовых глин, в промышленности и быту, представлял научно-практический интерес изучения распределения радиоактивных элементов в них. Бентонитовые глины относятся к категории природных полезных ископаемых. Лекарства, приготовленные на их основе, способствуют обезболиванию и скорейшему заживлению ран и т.д.

В ходе геолого-литологических исследований установлено, что повышенная зона радиоактивности расположена в верхней части Сумгаитской свиты палеоцена, вблизи контакта с бентонитами. На основании вышеизложенного представлял научный и практический интерес изучения степени радиационной активности бентонитовых пород различных месторождений Азербайджана, отобранных из различных месторождений Азербайджанской Республики: Гызылдаре, Агдере, Дашсалахлы, Алибайрамлы, Абшерон. Активность радионуклидов в образцах бентонитовых пород определяли при помощи гамма-спектрометра (Canberra) с германиевым детектором HPGe, активность изотопов урана определяли  $\alpha$ -спектрометром (Canberra) марки «Alfa Analyst». Совместное присутствие изотопов урана и радия определяли на жидкостном хроматографе (Perkin Elmer) марки TriCarb 3100 TR. Радиационный фон экосферы создает предпосылки возникновения различных заболеваний [1]. Также были проведены исследования в области десорбции обнаруженных в них, радиоактивных элементов на клиноптилолите в статических и динамических условиях. Этому способствовала кристаллическая структура природных цеолитов, образованная тетраэдрическими группами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , размером  $2^0$ - $15^0$ . Был исследован механизмы адсорбции радиоактивных элементов на модифицированной форме клиноптилолита в статических и динамических условиях. Показано, что характерным механизмом сорбции является мономолекулярная адсорбция, т.е. происходит формирование смешанных слоев адсорбата на поверхности адсорбента.

1.Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков. *Радиоактивность окружающей среды*. М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.

### **СФЕРИЧЕСКИЕ ВОЛЛАСТОНИТОВЫЕ ГРАНУЛЫ С ПОКРЫТИЕМ ИЗ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА ЦИНКА**

Солоненко А.П., Шевченко А.Е., Жуковская А.А.  
Омский государственный медицинский университет, Омск, Россия  
*alisa\_shevchenko@list.ru*

Современные материалы, предназначенные для восстановления дефектов твердых тканей, должны обладать не только свойствами биоактивности и биосовместимости.

Важное значение имеют их механические характеристики, структура и пористость. Также в ряде клинических случаев полезно наличие у биоматериала антибактериальных свойств. Причем, ввиду того, что подавление болезнетворной микрофлоры, как правило, требуется на начальных этапах имплантации, перспективно создание материалов, различные функции которых проявляются стадийно.

В данной работе получены гранулированные керамические материалы в форме сфер различного диаметра с ядром из волластонита ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>) и внешнего покрытия из основного карбоната цинка ( $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ). Методом СЭМ определено, что соль цинка образует на поверхности гранул сплошной слой, средняя толщина которого составляет 10 мкм (рис. 1).

В эксперименте по выдерживанию гранул с покрытием в Трис-буфере установлено, что концентрация ионов цинка в растворе нарастает в течение первых 14 суток контакта фаз, после чего снижается ввиду истощения покрытия, и начинается резорбция ядра гранул, фиксируемая по увеличению концентрации ионов кальция в системе.

Таким образом, продемонстрирована возможность получения гранулированного материала с биоактивным ядром и покрытием из вещества с антибактериальными свойствами.

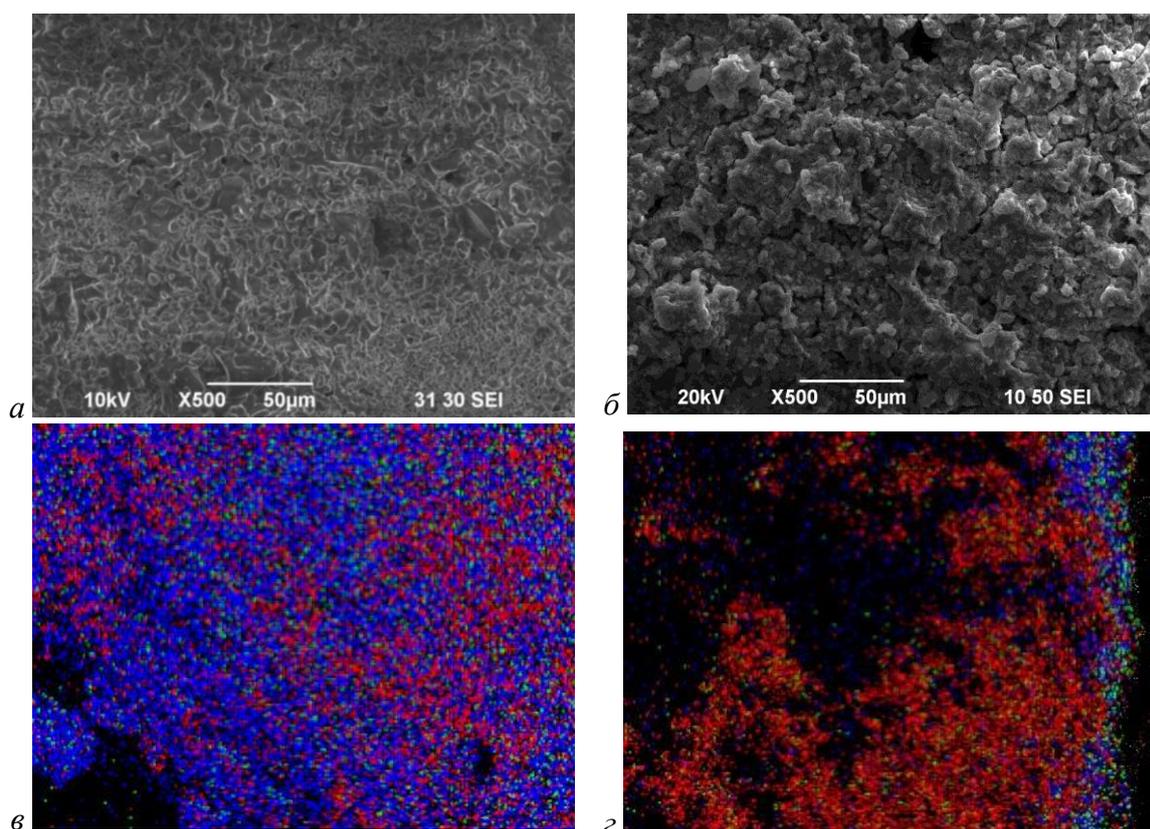


Рис. 1. Микрофотографии поверхности гранул из волластонита без покрытия (а), с покрытием из основного карбоната цинка (б) и карты распределения по внешней поверхности гранулы (в) и сколу (г) цинка (синий), кальция (красный) и кремния (зеленый)

## ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ БЕЛКОВ В УСЛОВИЯХ КОНВЕКЦИИ

Сафронов В.В., Кривоногова Н.В., Безбах И.Ж., Стрелов В.И.

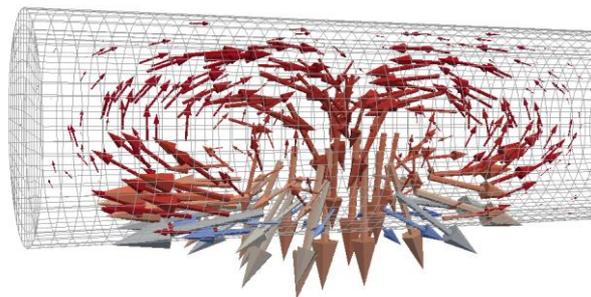
*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»  
РАН, Москва, Россия  
victor\_safronov@yahoo.com*

Выращивание кристаллов белков необходимо для установления их пространственной молекулярной организации методами рентгеноструктурного анализа. Биологические макромолекулы являются чрезвычайно сложным объектом для кристаллизации. Во-первых, трудности представляет подбор кристаллизационных условий, включая химический состав среды, способствующей образованию между молекулами «правильных» взаимодействий, т.е. таких, при которых образуются зародыши, дающие начало кристаллической решетке. Во-вторых, чтобы воспользоваться преимуществами метода температурного управления, найденные условия должны обеспечивать температурную зависимость растворимости.

Зародышеобразование кристаллов является сложным процессом, включающим термодинамические (равновесие жидкость/кристалл), кинетические (конвекция, диффузия) и стохастические (образование кластеров молекул) параметры. При выращивании белковых кристаллов методом температурного управления на первый план выходит взаимодействие кинетики, т.е. переноса вещества и стохастики, т.е. образования минимальных структурированных кластеров молекул, могущих дать начало кристаллу. Зародыши белковых кристаллов зачастую образуются на гетерогенных включениях, таких как дефекты стенки капилляра (царапины и неоднородности стекла) или даже загрязнения раствора (частицы пыли, ворсинки).

Получить представление о движении жидкости в кристаллизационной пробе можно с помощью моделирования термогравитационной конвекции. Как правило, это делается в приближении Обербека-Буссинеска.

Типичная картина течения раствора в кристаллизационном эксперименте вблизи охлаждаемой точки капилляра диаметром 0.7 мм показана на рисунке. Температуры в объеме и холодной точке составляют 25° и 7°С соответственно. Максимальная скорость потока в этих условиях приблизительно равна 45 мкм/с (наибольшие стрелки). Как было



продемонстрировано в наших расчетах, наиболее «спокойной» зоной капилляра является кольцевая область, расположенная над холодным клином. Этот результат объясняет эмпирические наблюдения, свидетельствующие, что кристалл зачастую появляется в области не самой низкой температуры, но там, где скорость потока ниже, что позволяет ему закрепиться на стенке капилляра и не быть вынесенным в еще более теплую область и раствориться.

1. V. Safronov, N.V. Krivonogova, I.Zh. Bezbakh, V.I. Strelov. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **284**, 353–356.

## ВЛИЯНИЕ ФИБРОИНА ШЕЛКА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Захаров Н.А.<sup>1</sup>, Коваль Е.М.<sup>1</sup>, Гоева Л.В.<sup>1</sup>, Шелехов Е.В.<sup>2</sup>, Алиев А.Д.<sup>3</sup>,  
Киселев М.Р.<sup>3</sup>, Матвеев В.В.<sup>3</sup>, Захарова Т.В.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup> Российский университет транспорта «МИИТ», Москва, Россия  
zakharov@igic.ras.ru

Биосовместимые электронные устройства (БЭУ), обладающие свойством гибкости и способностью к растяжению представляют значительный интерес для использования в качестве электронных устройств в медицине: сенсоры, передающие устройства, источники энергии и пр. В последние годы достигнут значительный прогресс в создании новых материалов и технологий устройств на гибких элементах для БЭУ.

Целью работы являлась разработка синтеза органоминеральных композиционных материалов (ОМК) на основе биосовместимого гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) и природного биополимера фиброина шелка (ФШ). Источником ФШ служили натуральные коконы тутового шелкопряда *Bombyx mori*, подвергавшиеся кипячению в дистиллированной воде в продолжение 1 ч и сушке на воздухе ( $80^\circ\text{C}$ ). Из оболочки коконов вычленили отдельные нити, которые разрезали на возможно мелкие отрезки (~1мм).

Синтез ОКМ ГА/ФШ с содержанием 2; 5 и 10 масс. % ФШ проводили в системе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - $\text{NH}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ -ФШ в ходе совместного осаждения солей кальция, фосфора и ФШ, при температуре  $50$ - $65^\circ\text{C}$  и содержании реагентов, соответствующем образованию стехиометрического ( $\text{Ca}/\text{P}=1.67$ ) ГА. ФШ вводился в состав реагирующих смесей в виде водной суспензии волокон, подготовленных описанным выше способом.

После высыхания на воздухе ОКМ ГА/ФШ с содержанием 2 и 5 масс. % ФШ представляли собой ломкий объемный материал с плотностью, сопоставимой с плотностью кости и спеченной керамики. ОКМ ГА/ФШ с содержанием 10 масс. % ФШ после высушивания и отделения от фильтра образовывали гибкий пористый материал, подобный ткани, и рвущийся аналогично бумаге.

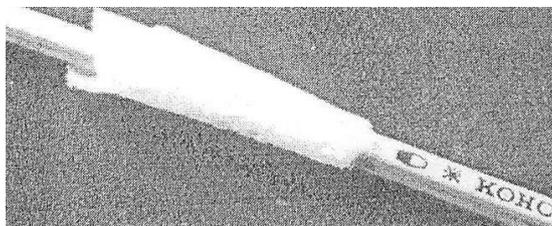


Рис. 1. Высушенные гибкие образцы ОКМ ГА/ФШ с содержанием 10 масс. % ФШ.

Установленные характеристики ОКМ ГА/ФШ свидетельствуют о перспективности их использования в медицинской практике, а также в качестве элементов (включая гибкие) биоэлектронных устройств (датчики, диэлектрические подложки, элементы связи и пр.).

Работа поддержана финансированием в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

## ВХОДНОЙ КОНТРОЛЬ РОДЕНТИЦИДНОЙ СУБСТАНЦИИ ХЛОРОФАЦИНОН С ЦЕЛЬЮ УСТАНОВЛЕНИЯ МАКСИМАЛЬНО ТОКСИЧНОЙ ПОЛИМОРФНОЙ ФОРМЫ

Кудряшова З.А.<sup>1,2</sup>, Носикова Л.А.<sup>1,2</sup>, Кочетов А.Н.<sup>1,2</sup>, Чернышев В.В.<sup>2,3</sup>, Тафеенко В.А.<sup>3</sup>,  
Сергеенкова А.А.<sup>1</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>РТУ-МИРЭА Российский технологический университет Институт тонких химических технологий, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
kochchem@mail.ru

Хлорофацинон (2-[(4-хлорфенил)фенилацетил]-1Н-инден-1,3(2Н)-дион (ХФ)) в качестве родентицидной субстанции с антикоагулянтным механизмом воздействия на организм млекопитающих находит применение в практике медицинской дератизации («pest control»), ветеринарии и сельском хозяйстве.

Было установлено, что ХФ способен существовать в двух полиморфных модификациях, одна из которых представлена в «кетон» таутомерной форме [1] с параметрами элементарной ячейки:  $P2_1/c$ :  $a = 9.874(4)$ ,  $b = 9.049(4)$ ,  $c = 20.522(9)$  Å,  $\beta = 97.35(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ . Техническая субстанция, как правило, содержит смесь полиморфов [1]. Позднее были представлены методы получения двух полиморфных модификаций в «енольной» форме с параметрами  $P2_1/c$ :  $a = 9.8525(4)$ ,  $b = 9.0413(4)$ ,  $c = 20.274(1)$  Å,  $\beta = 97.322(1)^\circ$ ,  $Z = 4$  [2] и  $P2_1/c$ :  $a = 16.698(1)$ ,  $b = 5.632(1)$ ,  $c = 20.253(2)$  Å,  $\beta = 109.65(1)^\circ$ ,  $Z = 4$  [3]. Сравнительные испытания эффективности «енольных» таутомеров продемонстрировали как большую токсичность одной из форм ( $DL_{50}$  (серые крысы)  $0.47 \pm 0.06$  мг/кг [2] против  $2.74 \pm 0.83$  мг/кг [3]), так и больший временной интервал достижения 100% эффективности (с 4 по 10 [3] и с 4 по 6 сутки [2]), что позволяет варьировать дозировку и тактику применения отравленных приманок на объектах.

Проведенные нами дополнительные исследования методами ИК-спектроскопии субстанций и кристаллических образцов ХФ (таблетки в КВг) демонстрируют исключительно «енольные» формы, на что указывают отсутствие в области  $1750-1720$  см<sup>-1</sup> групп сигналов на спектрах, характерной для  $\nu(C=O)$  индандионатного фрагмента, а также их низкочастотный сдвиг до значений  $1711-1660$  см<sup>-1</sup>, подтверждающий реализацию внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) [4]. Различия в параметрах ВМВС иллюстрирующиеся разными наборами полос поглощения  $\nu(C=O)$   $1711$  и  $1646$  см<sup>-1</sup> [3], относительно  $\nu(C=O)$   $1706$  и  $1653$  см<sup>-1</sup> [2], позволяют констатировать более прочное взаимодействие О-Н...О в последнем случае, однако это не приводит к минимизации объема ячейки (увеличению плотности). Тем не менее, смещение полосы  $\nu(C=O)$  внутри диапазона  $1711-1706$  см<sup>-1</sup> в сторону  $1706$  см<sup>-1</sup> будет маркером содержания более токсичного полиморфа в техническом продукте. Таким образом метод ИКС может использоваться для оценки ХФ невзирая на аморфность технических продуктов.

1. A. Dolmella, S. Gatto, E. Girardi, G. Bandoli. *J. Molecular Struct.*, 1999, **513**, 177-199.
2. Патент RU 2748259 C07, опубли. 21.05.2021.
3. Патент RU 2748131 C07, опубли. 19.05.2021.

4. К.К. Палкина, А.Н. Кочетов, Е.В. Савинкина, Л.Ю. Аликберова. *Ж. неорганической химии*, 2006, **51**, 1852-1858.

### **КОНТРОЛЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ФТАЛОЦИАНИНААКВАЦИНКА С ПОМОЩЬЮ СОЛЬВАТНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Федонин А.П., Ившин К.А., Метлушка К.Е., Латыпов Ш.К., Катаева О.Н.  
*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова,  
ФИЦ КазРАН, Казань, Россия  
anton.fedonin@mail.ru*

Получен ряд сольватных кристаллов фталоцианинааквацинка с полярными апротонными растворителями. Проведен их рентгеноструктурный анализ в сочетании с DFT расчетами модельных супрамолекулярных фрагментов. Показано, что сильные водородные связи молекул воды с сольватными растворителями определяют кристаллическую структуру, при этом образуются три принципиально различных структурных мотива: супрамолекулярный синтон, в котором два фталоцианинааквацинковых фрагмента взаимодействуют посредством двух Н-связей, данный синтон чередуется с супрамолекулярным димером, в котором фталоцианиновые фрагменты связаны  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями. Третий супрамолекулярный мотив образуется за счет бифуркатных водородных связей с участием растворителя, при этом  $\pi$ - $\pi$  межмолекулярные взаимодействия пренебрежимо малы. Н-связанные димеры во всех сокристаллах имеют жесткую геометрию из-за направленности водородных связей и их относительно высокой энергии, в то время как геометрия  $\pi$ - $\pi$ -фрагментов зависит от объема и свойств растворителей и меняется в данной серии кристаллов с вариацией их смещения от 1.5 до 4.7 Å. Зависимая от растворителя супрамолекулярная организация оказывает большое влияние на молекулярную структуру фталоцианинааквацинка и оптические свойства кристаллов.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-13-00220.*

### **ПРИМЕНЕНИЕ МАРГАНЦЕВОЙ СОЛИ БРОМБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА В ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ НАФТЕН- ПАРАФИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ МАСЛЯНОГО ДИСТИЛЛЯТА НЕФТИ**

Аббасов В.М., Эфендиева Л.М., Насибова Г.Г., Мамедова Х.Р., Чингиз Ф.Ч.  
*Институт Нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева, Министерства  
Науки и Образования Азербайджанской Республики, Баку, Азербайджан  
nasibovag@inbox.ru*

При окислении нефтяных фракций образуются различные кислородсодержащие продукты, среди которых особое место занимают синтетические нефтяные кислоты. Уже много лет проводились работы по жидкофазному окислению нефтяных фракций в

присутствии нафтенатов металлов переменной валентности [1], графена [2] и т.д., характеризующихся как положительные системы процесса.

Авторы работы [3] синтезировали дибромбензоаты Mn, Co, Cr и использовали в качестве катализатора процесса окисления нафтен-парафинового концентрата выделенных из различных фракций смеси азербайджанских нефтей, где было обнаружено, что синтезированные соединения проявляют высокую каталитическую активность.

Нами было синтезировано марганцевое соединение на основе бензойной кислоты (дибромбензоат Mn) и был использован в качестве катализатора при варьировании его количества в окислении нафтен-парафинового концентрата выделенных из масляного дистиллята нефти Т-1500 смеси Азербайджанских нефтей.

Таблица

Результаты реакции окисления нафтен-парафиновых углеводородов в присутствии катализатора Mn – дибромбензоата (Т=135-140°C, скорость подачи воздуха 300 л/кг·ч, продолжительность реакции 5 часов)

Катализатор, %	Оксидат		СНК		ОНК	
	Кислотное число, мгКОН/г	Выход, %	Кислотное число, мгКОН/г	Выход, %	Кислотное число, мгКОН/г	Выход, %
0,3	32,5	95	99,8	26,3	95,7	5,52
0,5	45,24	98	107,05	26,4	105	10
1	48,8	97	105	29,4	100	17
1,5	48	96,6	102,5	28,2	99,2	16,5

СНК- синтетическая нефтяная кислота

ОНК- окисинтетическая нефтяная кислота

В итоге исследований было выявлено, что наибольший выход смеси кислот наблюдается при количестве катализатора 1% на сырье, где выход кислот приравнивается к 46,4%.

1. Б.К. Зейналов, В.М. Аббасов, Л.М. Эфендиева, З.З. Агамалиев, Л.Г. Нуриев, Л.И. Алиева, Г.Г. Насибова. *Мир Нефтепродуктов. Вестник Нефтяных Компаний*, 2012, №2, 23 – 26.
2. L.M. Afandiyeva, L.I. Aliyeva, E.G. Ismailov, L.G. Nuriev, S.A. Suleimanova, V.M. Abbasov. *Petroleum Chemistry*, 2018, Vol. 58, Issue 7, 542–547.
3. Г.Г. Насибова, П.М. Печорин, Л.Г. Нуриев, А.З. Алиева, Э.А. Гасымзаде, Э.Б.Зейналов. *Патент* 2019 0003.

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

<b>А</b>		Балицкий В.С.	54, 161
Аббасов В.М.	230	Балмасова О.В.	115
Абдуллаева Л.А.	151	Баранов Е.В.	52
Абдурагимов Б.А.	82	Баскакова С.С.	25
Абрамов Д.В.	202	Баско А.В.	93, 116
Абрамова В.Д.	94	Батракова А.А.	46
Агаева З.Р.	151, 224	Бахадур А.	94
Агафонов А.В.	178	Безбах И.Ж.	50, 227
Агрба А.И.	79	Бекпулатов И.Р.	88
Акопова О.Б.	105, 113	Беликов А.А.	52
Акулинин П.В.	41,	Белов К.В.	98, 214
Акулинин П.Г.	72	Белова Л.О.	164
Алвердиев И.Дж.	59, 62	Березин М.Б.	180, 181, 208
Александрийский В.В.	46	Бесланеева З.Л.	166, 172
Александров А.А.	35	Беттельс Е.К.	163
Алексеева О.В.	168, 177, 178	Блохина С.В.	190
Алиев А.Д.	228	Бобров А.В.	135
Алиев И.И.	61	Богдан В.И.	21, 37
Алиева А.З.	44	Богдан Т.В.	21, 37
Алиева Н.М.	44	Бойцов Д.Е.	191, 197
Аликулова И.М.	223	Болвинова Д.А.	210, 211
Амирасланов И.Р.	63	Болгова А.Л.	95
Амирасланова А.Дж.	61	Болдырева Е.В.	6, 184, 185
Андреева М.А.	182	Боровикова Л.Н.	138, 139
Анисимов С.С.	104	Борщев О.В.	33, 42, 76, 124
Антина Е.В.	180, 181, 208	Бубликова Т.М.	54, 161
Антина Л.А.	180, 181, 208	Бузанов Г.А.	77, 95, 111, 130, 131, 163
Антипова М.Л.	210, 211	Бузник В.М.	6
Арбанас Л.А.	31	Бумбина Н.В.	113
Артамонова О.В.	75	Бурмистров В.А.	46
Архарова Н.А.	95, 114, 129, 188	Бутман М.Ф.	103, 158
Асланлы С.Р.	60	Бучинская И.И.	143, 144
Ахмадуллина Д.Р.	189	<b>В</b>	
Ахмедова Г.Н.	224	Вавилова С.Ю.	101
<b>Б</b>		Васильева А.А.	70
Бабанлы К.Н.	58, 59, 60, 61, 62	Васильева Н.А.	26
Бабанлы М.Б.	58, 62, 63	Валуева С.В.	138, 139
Бажева Р.Ч.	165, 166, 172, 174	Ведерникова И.А.	207
Базулев А.Н.	141	Велиева Н.В.	151
Байрамова С.С.	224	Венер М.В.	192
Байрамова У.Р.	58	Весесов С.А.	141
Бакланов М.В.	222	Весновский Д.В.	30
		Вигурская Т.А.	213
		Викулова М.А.	69, 70

Вильченко С.А.	112	Грибко В.В.	112
Виноградов Н.М.	103, 158	Григорьев М.В.	167, 175
Власов В.А.	51	Григорьев М.С.	41, 77, 96, 130
Влезко В.А.	29	Гринвальд И.И.	79
Вовкотруб Э.Г.	45	Гришаков К.С.	126
Волков А.Я.	139, 153	Гришина Е.П.	133, 134
Волков П.В.	195	Громовых Т.И.	95, 129, 188
Волкова Т.В.	197, 213	Губанова Г.Н.	153
Волкова Т.Г.	223	Гудыменко А.В.	89
Волошин А.Э.	20, 23, 25, 26, 27, 83, 104	Гулина Л.Б.	84
Воробей А.М.	36	Гусаров В.В.	9
Воронин А.П.	212	Гусейнов С.С.	207
Воронов В.В.	35	Гусейнова А.А.	182
Воронцов Д.А.	43	Гусейнова И.Ф.	63
Воротынцев А.В.	79	Гусейнова М.Э.	43
<b>Г</b>		<b>Д</b>	
Габдулхаев М.Н.	8	Дабижа О.Н.	170
Гагарин И.Д.	12, 182	Давыдова М.Н.	72, 163
Галанкина О.Л.	48	Делицкая И.Н.	202
Галыбин С.Д.	38	Деягина Е.С.	209
Галышев С.Н.	87	Джабаров Э.Э.	151
Гапеев К.В.	195	Догадаева С.А.	180
Гарибян А.А.	92, 209	Долгова В.К.	183
Гаркушин И.К.	176	Дрозд К.В.	191, 194, 197, 199
Гармашов С.И.	53	Дубинина Т.В.	132
Гармонов А.А.	175	Дышин А.А.	98, 128
Гатаулина К.В.	8	<b>Е</b>	
Гатиатулин А.К.	8	Евдокимов А.А.	187
Герусова А.Е.	72	Евдокимова А.В.	168, 169
Глушак А.А.	121	Егорова Е.М.	176
Гоева Л.В.	228	Елисеева Е.А.	157
Голованова О.А.	193, 204, 215, 216, 217, 218	Ершов П.С.	141
Головин Ю.И.	6	Еселевич Д.А.	221, 222
Голодухин Н.А.	108	<b>Ж</b>	
Голуб Н.А.	164	Жамус А.Я.	127
Голубев В.А.	38	Жарникова Н.В.	105, 113
Голубина Е.Н.	171	Желтикова Д.Я.	184, 187
Гопин А.В.	183, 187	Жуковская А.А.	225
Горбачук В.В.	8	Жуланова Т.Ю.	12
Гордина Н.Е.	103, 158	<b>З</b>	
Гороховский А.В.	69, 70	Забелин В.С.	47
Гребенев В.В.	19, 99, 104, 107	Зайцева С.В.	106
Грехова Е.Ю.	148	Заманова Л.С.	43
		Захаров Б.Г.	50

Захаров Н.А.	228	Кизим Н.Ф.	171
Захарова Т.В.	228	Кийко А.В.	152
Захарьевич Д.А.	69	Кийко С.А.	152
Звездина С.В.	49	Ким Е.Л.	43, 108
Зданович С.А.	106	Кирилин А.Д.	164
Зиганшин М.А.	8	Киселев В.М.	215
Золотов Н.А.	48	Киселев М.Г.	34, 40, 98, 128, 214
Зуев Я.И.	36	Киселев М.Р.	228
<b>И</b>		Клечковская В.В.	88, 95, 129, 188
Ивакин Ю.Д.	21, 37	Климов А.О.	94
Иванов А.М.	119, 212	Коваль Е.М.	228
Иванов В.К.	103	Козлова Н.Н.	23
Иванов И.В.	139	Койфман О.И.	46, 106
Ивлев Д.В.	40	Коклин А.Е.	21
Ившин К.А.	230	Колдаева М.В.	23
Игамов Б.Д.	88	Колкер А.М.	38, 117, 118
Ильясова А.Н.	93, 116	Коломыльцева К.Н.	174
Ильясова Х.Н.	224	Комогорцева М.В.	170
Имамалиева С.З.	60, 61, 63	Коморников В.А.	19, 20, 23, 24, 26, 89
Инаркиева З.И.	165, 166, 174	Конон М.Ю.	48
Исаева И.Ю.	157	Кононова Н.Г.	29
Искрина А.В.	161	Кононова С.В.	153
Ищук Д.Л.	109	Конюкова А.В.	221, 222
<b>К</b>		Коробейникова Е.Н.	149
Казак А.В.	132	Королев В.В.	115
Кайгородова Е.Ю.	81	Короткова А.В.	196
Калиничев А.Г.	121	Косенко Н.Ф.	136, 137
Калинкина В.А.	181, 208	Котова К.С.	75
Калягин А.А.	180, 181, 208	Кох А.Е.	29, 127
Каманина Н.В.	78, 123	Кох Д.А.	29
Камилов Т.С.	88	Кох К.А.	94, 127
Капралова Т.С.	162	Кочетов А.Н.	229
Капустин Р.В.	79	Кочкина Н.Е.	125
Караваев И.А.	77, 96, 111, 130, 131, 163	Кошелев А.В.	114
Каракаш А.И.	83	Краев А.С.	168
Каримов Д.Н.	95, 114, 129, 143, 160, 188	Красильников В.Н.	221
Карданова Д.А.	165	Краюшкина В.Н.	202
Карпова А.И.	204	Крестьянинов М.А.	34, 98, 117, 118
Катаева О.Н.	230	Кривоногова Н.В.	227
Катин К.П.	126	Ксенофонтова К.В.	135
Квашнин А.Г.	10	Кубасов А.С.	111, 131
Керимова У.А.	44	Кудрякова Н.О.	133, 134
Кетков С.Ю.	52	Кудряшова З.А.	229

Кудюков Е.В.	12	Мамедова Х.Р.	230
Кузнецов А.Б.	48, 127	Манин А.Н.	191, 197, 199
Кузнецов С.В.	35	Маноменова В.Л.	23, 25, 31, 82,
Кузнецова С.А.	28, 91	Маркин Г.В.	52
Кузьмиков М.С.	117, 118, 128	Марфин Ю.С.	105, 135
Кузьмин А.В.	161	Марченкова М.А.	85, 132
Кузьмичева Г.М.	31, 39	Маслов М.М.	126
Кулишов А.А.	27, 33, 39, 42, 76, 83, 99, 107, 124	Маслов О.Р.	69
Кураева Ю.Г.	162	Матвеев В.В.	228
<b>Л</b>		Матвеева Д.С.	20, 89
Лановецкий С.В.	148	Матрохина А.Н.	46
Лапшин Д.О.	183	Махмудова М.А.	63
Латыпов Ш.К.	230	Машадиева Л. Ф.	58, 59
Лебедева Г.К.	153	Мащенко Н.В.	21
Лебедева Н.Ш.	207	Медведев А.Г.	13, 192, 200
Лебедева Т.Н.	93, 116	Мелешко А.А.	15
Лесников А.С.	39	Меринов В.Б.	126
Липатова И.М.	80, 100	Метлушка К.Е.	230
Липатова Л.С.	206	Минеев А.М.	185
Лисица К.В.	91	Митинев Е.С.	142
Лихачева С.С.	176	Михальцов А.Е.	30
Лихоманова С.В.	78	Молчанов Е.Е.	135
Лихонина А.Е.	150	Мягконосов Д.С.	202
Логутенкова Е.А.	183	Мясниченко В.С.	141
Ломакина Т.Е.	109	<b>Н</b>	
Лопатин М.А.	52	Набатов Б.В.	132
Лосев Е.А.	184, 187	Намазов Дж.С.	62
Лосев Н.В.	100	Насибова Г.Г.	230
Лукасов М.С.	88	Наумов А.А.	108, 110, 112
Лукоянов А.Н.	52	Непша Н.И.	142
Лушникова Е.О.	55	Никитин К.С.	85, 86, 132
Лясникова М.С.	27, 33, 42, 76, 83, 124	Никитина М.Г.	125
<b>М</b>		Никифоров К.А.	15
Мадыгулов М.Ш.	51	Николаев А.Л.	187
Макаров А.А.	70	Новиков И.В.	46
Макаров Д.М.	38	Носикова Л.А.	229
Макарова И.М.	100	Носков А.В.	177, 178
Максимова Л.А.	69, 70	<b>О</b>	
Малков А.А.	56	Овчинников Н.Л.	103, 158
Малушко Е.Б.	111	Одинокова И.В.	157
Мальцева О.В.	85, 86	Одинцова Е.Г.	210, 211
Мамардашвили Г.М.	81	Ольхович М.В.	190
Мамардашвили Н.Ж.	11, 49, 85, 86, 150	Омелько Н.А.	147
		Онучак Л.А.	162
		Опарин Р.Д.	34, 40

Остаева Г.Ю.	157	Салюлев А.Б.	45
Остроушко А.А.	12, 182	Сарапулов А.С.	115
<b>П</b>		Саунина С.И.	69, 70
Павлова К.А.	137	Сафонова Л.П.	120
Паренаго О.О.	36	Сафронов В.В.	50, 227
Парчиева М.М.	165, 172, 174	Светличный В.А.	127
Пахомова А.Д.	162	Свидченко Е.А.	33, 42, 76, 124
Перлович Г.Л.	190, 191, 197	Сдобняков Н.Ю.	141, 142
Пермякова А.Е.	12	Северин А.В.	183
Петренко В.Е.	210, 211	Севрюкова А.Н.	108, 110
Петухов А.Н.	79	Семенов К.Н.	208
Пиголкина Н.А.	105	Семенова Е.А.	71
Плетнева М.В.	164	Сергеенкова А.А.	229
Плотник У.С.	32, 102	Серов С.В.	141
Покинтелица Е.А.	145	Сеткова Т.В.	54, 161
Поладова А.Н.	59	Симонова Е.А.	29
Полухин М.С.	96, 130	Симонова О.Р.	197, 213
Полякова И.Г.	48, 55	Сироткин Н.А.	169
Попова Е.Н.	153	Скоротецкий М.С.	33, 42, 76
Постников В.А.	27, 33, 39, 42, 76, 83, 99, 107, 124	Скрипкин М.Ю.	22, 30
Почивалов К.В.	93, 116	Славчева Г.С.	75
Приходченко П.В.	13, 192, 200	Смагин В.П.	147
Пройдакова В.Ю.	35	Смирнов Г.С.	121
Пророкова Н.П.	101	Смирнова А.И.	105, 113
Проскурина О.В.	90	Смирнова Д.Н.	177, 178
Прохоров А.П.	108, 110	Смыков И.Т.	18, 202
<b>Р</b>		Соборнова В.В.	214
Рамазанова А.Г.	194	Соколов Д.Н.	142
Раменская Л.М.	133, 134	Соломонов Б.Н.	64
Рафиева Х. Л.	151, 224	Солоненко А.П.	196, 225
Ребогов М.А.	22	Сорокин Н.И.	114, 159, 160
Редьков А.В.	25	Сорокин Т.А.	33, 39, 42, 76, 99, 107, 124
Родина Т.А.	154, 155	Сорокина Н.И.	20, 26, 33, 42, 76, 89, 99, 107, 124
Родригес Пинеда Р.А.	131	Соснов Е.А.	56
Романова Ю.Г.	195	Спивак А.В.	161
Ромашкин И. В.	188	Стельмах Н.М.	119, 120
Руднева Е.Б.	25, 82, 104	Степанова К.В.	97
Русейкина А.В.	167, 175	Стрелов В.И.	50, 227
Русских О.В.	12	Стрельникова В. О.	47
Рыбин Д.С.	185	Супельняк С.И.	149
Рыков И.В.	132	Сурин Н.М.	33, 42, 76, 124
<b>С</b>		Суоров А.О.	14, 194, 199
Саварец А.Р.	21, 37	Суханова Е.А.	23
Савинкина Е.В.	41, 77, 96, 111, 130, 131, 163	Сычева Г.А.	146

<b>Т</b>			
Тактаров А.А.	142	Чингиз Ф.Ч.	230
Таланова И.О.	223	Чубиева Е.С.	97
Таран Ю.А.	47	Чураков А.В.	192
Тарарушкин Е.В.	121	<b>Ш</b>	
Тафеенко В.А.	229	Шаблыкин Д.Н.	79
Теплякова Т.О.	114	Шагурин А.Ю.	135
Терехова И.В.	125, 209	Шалина Н.А.	129
Терзиян Т.В.	182	Шарапова А.В.	190
Тимаков И.С.	19, 20, 24, 89	Шаройко В.В.	208
Титаева Е.К.	43	Шведова М.А.	75
Тойка А.С.	123	Шевченко А.Е.	225
Толочко О.В.	109	Шевченко А.П.	32, 102
Толстой В.П.	15	Шевченко В.Г.	221, 222
Томашевский И.А.	216	Шелехов Е.В.	228
Тонкушина М.О.	12, 182	Шерудилло А.С.	181
Третьяченко Е.В.	69, 70	Шершнева А.Е.	217
Тюрнина З.Г.	55	Шибаета В.Д.	168, 169
Тюрнина Н.Г.	55	Шипко М.Н.	178
<b>У</b>		Шмуклер Л.Э.	119, 120
Усольцев С.Д.	105, 135	Шукурова Г.М.	60
Усольцева Н.В.	85, 86, 105, 113, 132	<b>Щ</b>	
<b>Ф</b>		Щебетовская Н.В.	145
Фадеева Ю.А.	120	<b>Э</b>	
Федонин А.П.	230	Эфендиева Л.М.	230
Федоров П.П.	35	<b>Ю</b>	
Федорова И.В.	119	Юнусов С.Г.	43
Федорова Л.О.	123	Юрасик Г.А.	33, 39, 42, 76, 83, 99, 107, 124
Филатова Н.В.	136, 137	Юрина Е.С.	207
Фокин В.М.	71	Юрицын Н.С.	71
Фукин Г.К.	52	Юров М.Ю.	93, 116
<b>Х</b>		Юсибов Ю.А.	58, 60, 61, 62
Халипова О.С.	91	Юсова А.А.	100
Хараев А.М.	165, 166, 172, 174	<b>Я</b>	
Хлюстова А.В.	168, 169	Ягофаров М.И.	64
Ходов И.А.	98, 201, 214	Ягафаров Ш.Ш.	70
Худяков А.П.	147	Якиманский А.В.	139
<b>Ц</b>		Яковлева Н.М.	97
Цивадзе А.Ю.	229	Ялхороева М.А.	166, 172
Цыганова А.А.	218	<b>В</b>	
<b>Ч</b>		Babanly M.B.	65, 66
Черных И.Н.	187	Belov K.V.	205
Чернышев В.В.	37, 229	<b>С</b>	
Чижова Н.В.	49	Churakov A.V.	7
Чиканова Е.С.	189, 195, 196		

<b>D</b>			
Dalinger I.L.	7		
<b>E</b>			
Eventova V.A.	205		
<b>G</b>			
Gromov A.N.	67, 219, 220		
Gromova O.A.	220		
<b>I</b>			
Izzatli S.B.	65		
<b>J</b>			
Jafarov Y.I.	65		
Jamous A.Y.	122		
<b>K</b>			
Kharitonova N.V.	68		
Khodov I.A.	205		
Kiselev M.G.	205		
Koifman O.I.	67, 68, 219, 220		
Kokh A.E.	122		
Kokh K.A.	122		
Kononova N.G.	122		
Kuznetsov A.B.	122		
<b>L</b>			
Locke R.J.C.	167		
<b>M</b>			
Maiorova L.A.	67, 68, 219, 220		
Medvedev A.G.	7		
		Meininger R.	167
		<b>N</b>	
		Nabiyev E.R.	66
		<b>O</b>	
		Orujlu E.N.	65, 66
		<b>P</b>	
		Perlovich G.L.	198
		Prikhodchenko P.V.	7
		<b>R</b>	
		Ramazanova A.G.	198
		<b>S</b>	
		Salnikov D.S.	219, 220
		Schleid Th.	167, 175
		Seyed Dorraji M.S.	129
		Shevchenko V.S.	122
		Simonova O.R.	186, 203
		Svetlichnyi V.A.	122
		<b>T</b>	
		Torshin I.Yu.	220
		Tyurin D.V.	67, 68
		<b>V</b>	
		Vener M.V.	7
		Volkova T.V.	186, 203
		Voronin A.P.	198
		<b>Y</b>	
		Yusibov Y.A.	66

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	5
СЕКЦИЯ 1.	17
Фундаментальные основы создания кристаллических материалов	
СЕКЦИЯ 2.	74
Функциональные и конструкционные материалы нового поколения	
СЕКЦИЯ 3.	179
Фармацевтика. Материалы для медицины. Биокристаллизация	
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	232

### **XII Международная научная конференция**

**“Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения”**

*(Сборник тезисов докладов)*

Тезисы докладов опубликованы в авторской редакции и сгруппированы в соответствии с разделами программы конференции.

ISBN 978-5-6049217-5-3

Подписано в печать 17.07.2023 г. Формат 60x84 1/8. Бумага писчая.

Печ. л. 30,75. Усл. печ. л. 28,6. Тираж 30 экз. Заказ № 24695

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

# СОВ ЛАБ

Поставка лабораторного оборудования  
и расходных материалов из Европы и Китая



ООО "Современные Лаборатории"

E-mail: [sov\\_lab@mail.ru](mailto:sov_lab@mail.ru), [info@sov-lab.ru](mailto:info@sov-lab.ru)

Телефон: +7 (495) 045-58-29 (офис)

Сайт: <https://sov-lab.ru/>

# NOVA-2

PreeKem



## СИСТЕМА МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА

**Микроволновая система Nova-2** - мономодовая система, предназначена для проведения реакций микроволнового синтеза как при повышенном, так и при атмосферном давлении.

Система Nova-2 может использоваться как в одиночном исполнении с ручной подачей сосудов, так и в системе с автосемплером, с автоматической подачей.

Синтез может проходить в герметичных запаянных ампулах под давлением и в открытых кварцевых сосудах.

В открытых сосудах возможно проведение автоматизированной процедуры микроволновой экстракции любых образцов.

Система ускоренного нагрева.

Система магнитного перемешивания 0-1500 об/мин.

Опциональная система автосемплера рассчитана на 4 планшета по 24 (10 мл) или 16 (30 мл и 55 мл) контейнеров.



### Технические характеристики

Характеристика	Значение
Электропитание	220 В, 50 Гц
Микроволновый нагрев	0 - 500 Вт
Измерение температуры	0- 350 °С
Контроль давления	0 - 4 МПа
Используемые контейнеры - синтез под давлением (до 30атм, 240°С) - синтез при атмосферном давлении	10 мл и 30 мл 55 мл
Количество контейнеров - 10 мл - 30 мл и 55 мл	96 64
Измерение температуры	ИК-датчик

### Область применения

- микроволновый синтез органических субстанций
- микроволновый синтез наноструктурированных материалов
- автоматизированная пробоподготовка пищевых продуктов при проведении элементного анализа
- синтез фармацевтических препаратов - получение новых конструкционных материалов.
- испытания различных материалов, в том числе нефти, на воздействие СВЧ излучения.

## Сверхкритические флюидные технологии –



«зеленая химия» в России

*Supercritical.ru*



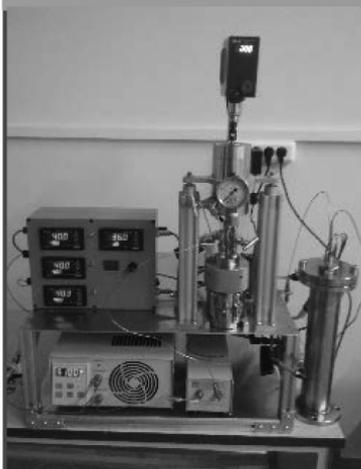
### Поставка СКФ-оборудования от ведущих мировых производителей

- Системы СКФ-экстракции
- СКФ-хроматографы
- Системы диспергирования
- Реакторы высокого давления
- Насосы для СК-СО<sub>2</sub>
- Комплектующие и запчасти



*Applied Separations (США)*  
*Core Separations (США)*  
*EXTRATEX (Франция)*  
*SFE Process (Франция)*  
*SITEC (Швейцария)*  
*Waters Corp. (США)*  
*Thar Process (США)*  
и др.

### Консалтинг и кастомизация оборудования



- Разработка методик, консультации
- Подбор комплектации оборудования
- Сборка СКФ систем из комплектующих
- Доставка, установка, монтаж и запуск оборудования
- Обучение работе на оборудовании
- Гарантийное и пост-гарантийное сервисное обслуживание оборудования

### Формирование СКФ информационного пространства

- Научно-практический журнал «Сверхкритические флюиды: теория и практика»
- Цикл конференций «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации»
- Цикл семинаров по сверхкритическим флюидным технологиям в рамках деловой программы ежегодной выставки «Химия» в Экспоцентре

ЗАО «ШАГ»

119002, г. Москва, Карманицкий пер., 9

Арбат Бизнес Центр, офис 501А

тел.: +7 (495) 956-13-09

E-mail: info@supercritical.ru