

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



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



**II Всероссийская молодежная школа
по химической термодинамике**

**15–19 сентября 2025
Иваново, Россия**

Конференция проводится при участии и поддержке:



**Министерство науки и высшего
образования Российской Федерации**



Российская академия наук



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



**Ивановский государственный
химико-технологический
университет**



ООО «Сов Лаб»



ООО «Техноинфо»

Председатели оргкомитета

проф. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Гордина Н.Е. (ИГХТУ, Иваново)

Ученый секретарь

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

**ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ
КОНФЕРЕНЦИИ**

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

проф. Антина Е.В. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Блатов В.А. (СамГТУ, Самара)

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

акад. РАН Бойнович Л.Б. (ИФХЭ РАН, Москва)

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

акад. РАН Бухтияров В.И. (Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск)

проф. Вацадзе С.З. (МГУ, Москва)

чл.-корр. РАН Гусаров В.В. (ФТИ им. А.Ф.

Иоффе РАН, С.-Петербург)

акад. РАН Иванов В.К. (ИОНХ РАН, Москва)

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

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

проф. Лысенко К.А. (МГУ, Москва)

член-корр. РАН Люлин С.В. (НИЦ

«Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИВС, Санкт-
Петербург)

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

проф. Мартьянов О.Н. (Института катализа 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. Почивалов К.В. (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)

проф. Усольцева Н.В. (ИвГУ, Иваново)

проф. Федоров П.П. (ИОФ РАН, Москва)

акад. РАН Хохлов А.Р. (ИНЭОС РАН, Москва)

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

проф. Чертович А.В. (ФИЦ ХФ РАН, Москва)

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

**ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ
КОНФЕРЕНЦИИ****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
КОНФЕРЕНЦИИ**

Баско А.В. (ИХР РАН, Иваново)

Бойцов Д.Е. (ИХР РАН, Иваново)

Иванов К.В. (ИХР РАН, Иваново)

Калягин А.А. (ИХР РАН, Иваново)

Мельник В.Н. (ИХР РАН, Иваново)

Куликова О.М. (ИХР РАН, Иваново)

Одинцова Е. Г. (ИХР РАН, Иваново)

Шмуклер Л.Э. (ИХР РАН, Иваново)

**ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ
ШКОЛЫ**

акад. РАН Столярова В.Л. (СПбГУ, С.-
Петербург)

д.х.н. Гавричев К.С. (ИОНХ РАН, Москва)

проф. Соломонов Б.Н. (КФУ, Казань)

д.х.н. Викторov А.И. (СПбГУ, С.-
Петербург)

д.х.н. Успенская И.А. (МГУ, Москва)

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

д.ф-м.н. Ходов И. А. (ИХР РАН, Иваново)

ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ ШКОЛЫ

Белов К.В. к.х.н. (ИХР РАН, Иваново)

Мололина А.А. (ИХР РАН, Иваново)

Исаев Я.И. (ИХР РАН, Иваново)

Ковалев А.Е. (ИХР РАН, Иваново)

Технический секретарь:

Соборнова В.В. (ИХР РАН, Иваново)



sov-lab.ru

**Поставка лабораторного оборудования
и расходных материалов из Европы и Китая**



ООО “Современные Лаборатории”

E-mail: sov_lab@mail.ru, info@sov-lab.ru

Телефон: +7 (495) 045-58-29 (офис)

Сайт: <http://sov-lab.ru/>

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ ТОПОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Блатов В.А.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

blatov@topospro.com

Рассмотрена топологическая модель кристаллоструктурных трансформаций, основанная на представлении кристаллической структуры в виде периодической атомной сетки. Алгоритмы построения сетки моделируют атомы в виде их полиэдров Вороного, ограничивающих области кристаллического пространства, каждая точка которых лежит ближе к данному атому, чем к любому другому атому структуры. Грани полиэдров Вороного соответствуют межатомным контактам, которые формируют ребра атомной сетки. Топология атомной сетки определяется расчетом ее топологических индексов; значения индексов сравниваются с индексами эталонных сеток. Реконструктивный фазовый переход рассматривается как преобразование атомной сетки, при котором некоторые ребра разрываются с образованием подсетки, а также образуются новые ребра (межатомные контакты) с формированием надсетки. Выделены два типа переходов: *прямой* переход и переход *через промежуточное состояние*. В первом случае конечная фаза является подсеткой или надсеткой исходной фазы, то есть в исходной фазе происходит только разрыв имеющихся межатомных контактов или только образование новых контактов. Во втором типе переходов необходимо как разорвать имеющиеся контакты, так и образовать новые. В этом случае с топологической точки зрения образуется переходное состояние, представляющее собой надсетку как исходной, так и конечной фаз, то есть содержащую межатомные контакты обеих фаз. При этом часть структуры, которая не подвергается топологическим преобразованиям, образует общую подсетку обеих фаз. В общем случае в обоих типах переходов происходит понижение пространственной симметрии до общей подгруппы групп симметрии обеих фаз, а также их общих подсетки и надсетки.

Описанная модель расширена возможностью удалять и добавлять в структуре не только межатомные контакты, но и атомы (узлы сетки). Для поиска оптимальных положений в структуре, в которые могут быть внедрены дополнительные атомы, проводится построение *натурального тайлинга*. Натуральный тайлинг представляет собой разбиение кристаллического пространства на минимальные клетки (полости, *натуральные тайлы*), образованные кольцами атомной сетки. Центры таких клеток и представляют собой потенциальные места структуры, которые могут быть заняты атомами внедрения.

Модель реализована в комплексе программ ToposPro (<https://topospro.com>), в котором автоматизированы стадии построения атомной сетки кристаллической структуры, поиска ее подсеток и надсеток, а также построения натурального тайлинга. Наборы топологических индексов для более 800 тысяч эталонных сеток содержатся в базах данных ToposPro и в развиваемом нами веб-сервисе TopCryst (<https://topcryst.com>).

Возможности модели проиллюстрированы многочисленными примерами поиска структурных фазовых переходов и новых кристаллических фаз в металлических системах, ковалентных, ионных и молекулярных неорганических соединениях, а также в координационных полимерах.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект № 25-13-00076).

ДВА ПУТИ ФОРМИРОВАНИЯ ИНЕЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ С РАЗЛИЧНЫМ СМАЧИВАНИЕМ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ И НЕРЕШЕННЫЕ ВОПРОСЫ

Бойнович Л.Б.¹, Емельяненко А.М.¹, Емельяненко К.А.¹, Kékicheff P.^{2,3}, Heinrich B.⁴,
Fontaine P.³, Lambour C.², Modin E.⁵

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина*

²*Institut Charles Sadron, Université de Strasbourg, France*

³*Synchrotron SOLEIL, France*

⁴*Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, France*

⁵*CIC Nanogune, BRTA, Spain*

Процессы конденсации и десублимации воды на твердых поверхностях широко распространены в природе и важны для различных промышленных применений. Несмотря на свою значимость, эти процессы недостаточно изучены из-за отсутствия методов, которые могут визуализировать самые первые стадии фазовых переходов на наноуровне. Используя преимущества синхротронного широкоугольного рентгеновского рассеяния при скользящем падении (GIWAXS) и сканирующей электронной микроскопии (ESEM), два пути процесса образования инея из пересыщенных паров были изучены в реальном времени для подложек с различной смачиваемостью. В рамках предложенного метода появляется возможность получать информацию о степени кристалличности новой фазы и ее упорядочении на поверхностях на начальных стадиях зарождения воды/льда из пара на подложках.

Разнообразие сценариев образование инея, включая прямую десублимацию из пара и двухступенчатые процессы конденсации-кристаллизации, наблюдалось как GIWAXS, так и ESEM для различных комбинаций смачиваемости подложки и пересыщения пара. Классическая теория зародышеобразования прямо предсказывает путь фазового перехода для гидрофобных и супергидрофобных подложек. Случай гидрофильных поверхностей более сложен, поскольку энергетические барьеры свободной энергии Гиббса для зародышеобразования как жидких, так и твердых зародышей близки друг к другу и сопоставимы с тепловой энергией kBT. В докладе будет показано, как классическую теорию зародышеобразования можно использовать для предсказания соотношения между углами смачивания для зародышей льда и воды на основе наблюдаемого пути кристаллизации.

ПОЛИМОРФИЗМ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

Горбачук В.В., Габдулхаев М.Н., Гатиатулин А.К., Зиганшин М.А.

*Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казанский федеральный университет, Россия,
Valery.Gorbachuk@kpfu.ru*

Проблема полиморфизма лекарственных веществ обусловлена влиянием кристаллической упаковки на их биодоступность и, соответственно, на эффективную биологическую активность. В связи с этим, одной из задач фармацевтики является обнаружении всех возможных полиморфов данного активного фармацевтического ингредиента, что в ряде случаев осложняется отсутствием способов воспроизводимого приготовления его метастабильных полиморфов, которые по этой причине называют

«исчезающими». Проблема «исчезающих» полиморфов вызвана конкуренцией кинетических и термодинамических факторов при кристаллизации из растворов и расплавов, что делает нуклеацию нужной метастабильной формы в значительной степени случайным процессом.

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 удастся обеспечить в значительной степени термодинамический контроль образования метастабильных полиморфов, обеспечивающий более мягкие условия их приготовления – без перехода в более стабильную форму. Применимость разработанного способа показана для лекарственных веществ: индометацина, фенилбутазона и оланзапина. Для индометацина этот способ позволил получить новый полиморф [3]. Для фенилбутазона при приготовлении метастабильных полиморфов удалось исключить окисление лекарственного вещества кислородом воздуха без использования инертной атмосферы [4]. Эффективность предложенного решения обусловлена возможностью истинного молекулярного распознавания при использовании твердофазных процессов [5]. В результате достаточно полный скрининг полиморфов достигается при меньшем объеме экспериментальных исследований.

Работа выполнена за счет средств субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, №FZSM-2023-0020.

1. K. Gataullina, A. Buzyurov, M. Ziganshin, P. Padnya, I. Stoikov, C. Schick, V. Gorbachuk. *CrystEngComm*, 2019, **21**, 1034-1041.
2. M.N. Gabdulkhaev, 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.
3. K.V. Gataullina, A.V. Buzyurov, A.V. Gerasimov, A.K. Gatiatulin, M.A. Ziganshin, C. Schick, V.V. Gorbachuk. *Crystal Growth & Design*, 2023, **23**, 7109-7118.
4. M.N. Gabdulkhaev, A.V. Simdyanova, D.N. Bolmatenkov, A.T. Gubaidullin, T. A. Mukhametzyanov, M.A. Ziganshin, V.V. Gorbachuk. *CrystEngComm*, 2025, **27**, 2490-2501.
5. A.K. Gatiatulin, M.A. Ziganshin, V.V. Gorbachuk. *Frontiers in Chemistry*, 2020, **7**, 933.

ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФАЗОПЕРЕМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Ge-Sb-Te И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В НАНОФОТОНИКЕ

Козюхин С.А

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
sergkoz@igic.ras.ru*

Фазоперемennые материалы (ФПМ) на основе халькогенидных полупроводников нашли применение в различных областях микроэлектроники, оптики и фотоники. В основе всех практических приложений лежит способность ФПМ к сверхбыстрому, реверсивному переключению между аморфным и кристаллическим состояниями под действием

низкоэнергетического внешнего воздействия, в качестве которого выступают, как правило, электрические или оптические импульсы [1]. Особое внимание исследователей в данной области в последние десятилетия привлекают лазеры с импульсами сверхкороткой длительности – фемто и наносекундные, в качестве модифицирующего воздействия. Это обусловлено как большей доступностью таких лазерных систем для исследований, так и обнаружением ряда новых фундаментальных эффектов, позволяющих говорить о новых практических приложениях в области фотоники. В данной работе основное внимание уделено результатам, которые были получены при кристаллизации ФПМ на основе теллуридных систем при фемтосекундном лазерном воздействии, включая единичные импульсы, а также будет рассмотрено явление формирования периодических структур на поверхности тонких пленок - т.н. риплов.

Интерес к процессу кристаллизации ФПМ обусловлен тем, что диффузионный по своей природе переход из аморфного в кристаллическое состояние является медленной стадией и, соответственно, определяет быстродействие устройств в целом. Понимание физико-химической природы кристаллизации помогает найти способы управления процессом, и применение фемтосекундных лазерных импульсов представляется перспективным подходом для повышения скорости кристаллизации. Рассматриваются различные стадии поглощения и распространения энергии фемтосекундного лазерного импульса в тонкой пленке ФПМ типа GST (Ge-Sb-Te), и влияние на степень кристалличности аморфной пленки таких параметров как толщина пленки, тип подложки, число импульсов, плотность энергии и т.д.

Явление формирования лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур (ППС), известных в англоязычной литературе как LIPSS или ripples, несет в себе как фундаментальный интерес, так и новые возможности для применения данного эффекта с использованием ФПМ. В материалах типа GST можно формировать периодические структуры, представляющие чередование аморфных и кристаллических полос с периодом равным длине волны облучения; при этом разница между гребнями и впадинами составляет единицы нанометров, т.е. пленка после облучения практически не шероховатость. В работе рассматриваются как теоретические основы формирования ППС в аморфных полупроводниках на основе плазмонной модели, так и экспериментальные результаты по формированию ППС, а также обсуждаются перспективы практического применения эффекта в нанопотонике.

1. С.А. Козюхин, П.И. Лазаренко, А.И. Попов, И.Л. Еременко. *Успехи химии*. **91** (9), RCR5033 (2022).

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВИРТУАЛЬНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ СКРИНИНГА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Манин А.Н.

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

Более 40% коммерчески доступных лекарственных препаратов и свыше 60% новых активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) обладают низкой водной растворимостью, что связано с их высокой липофильностью и значительным размером

молекул. Эта проблема существенно ограничивает их биодоступность и терапевтическую эффективность. Одним из перспективных подходов к её решению является создание многокомпонентных кристаллов – сокристаллов и солей, – которые позволяют модифицировать кристаллическую структуру АФИ на супрамолекулярном уровне.

Фармацевтические сокристаллы представляют собой твёрдые системы, образованные за счёт нековалентных взаимодействий между нейтральным АФИ и фармацевтически приемлемым коформером (ионом или молекулой). Введение водорастворимого компонента в кристаллическую решётку изменяет упаковку молекул, что может приводить к улучшению растворимости, стабильности и механических свойств препарата.

Ключевым этапом в разработке сокристаллов является выбор оптимального метода скрининга и синтеза. В докладе будут рассмотрены современные экспериментальные и виртуальные подходы к прогнозированию и получению многокомпонентных кристаллических форм. На конкретных примерах будет проведён сравнительный анализ их эффективности, а также обсуждаются преимущества и ограничения каждого метода [1, 2, 3].

Исследования в этой области открывают новые возможности для рационального дизайна лекарственных форм с улучшенными фармакокинетическими свойствами, что особенно актуально для разработки препаратов на основе плохо растворимых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-13-00031-П.

1. A.N. Manin, A.P. Voronin, K.V. Drozd, N.G. Manin, A. Bauer-Brandl, G.L. Perlovich. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2014, **65**, 56-64.
2. A.N. Manin, K.V. Drozd, A.O. Surov, A.V. Churakov, T.V. Volkova, G.L. Perlovich. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 20867-20879
3. A.N. Manin, A.P. Voronin, D.E. Boycov, K.V. Drozd, A.V. Churakov, G.L. Perlovich. *Crystals*, 2023, **13**, 1022

СВЕРХБЫСТРАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НУКЛЕАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ РАСПЛАВЕ

Мухаметзянов Т.А.

Казанский федеральный университет, Казань, Россия

Timur.Mukhametzyanov@kpfu.ru

Кристаллизация переохлажденных расплавов – процесс, широко представленный как в природе, так и в технологиях обработки материалов и производства готовых изделий. Особенностью этого процесса является исключительно широкий диапазон варьирования его скорости, как в зависимости от природы кристаллизующегося расплава, так и от условий кристаллизации. Долгое время экспериментальная информация по кинетике процессов нуклеации и кристаллизации в глубоко переохлажденных расплавах была доступна преимущественно для медленно кристаллизующихся объектов, таких как оксидные неорганические стекла либо вязкие жидкости. Это с одной стороны ограничивает спектр доступных для изучения объектов, а с другой – делает невозможным исследование кинетики нуклеации и кристаллизации в широком температурном диапазоне. В результате, хотя к развитию физической теории процессов нуклеации и

кристаллизации были приложены значительные усилия, её экспериментальная проверка была ограниченной.

Прогресс в экспериментальном исследовании процессов в переохлажденном расплаве возможен на основе метода, который должен обеспечивать высокую скорость охлаждения образца для получения глубоко переохлажденного расплава, высокую скорость нагрева для подавления процессов реорганизации кристаллической фазы, возможность проводить эксперимент в широком масштабе времени, регистрировать изменения термодинамического состояния образца вне зависимости от его морфологических особенностей. Именно этим требованиям отвечает метод неадиабатической сверхбыстрой калориметрии [1].

В докладе будут представлены результаты исследований нуклеации и кристаллизации в глубоко переохлажденных расплавах быстро кристаллизующихся полимеров и низкомолекулярных веществ, включая полиморфы, полученные методом сверхбыстрой калориметрии, продемонстрированы возможности метода, описаны основные результаты и перспективы исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-73-20073)

1. C. Schick, T.A. Mukhametzyanov, B.N. Solomonov. *Reviews and Advances in Chemistry*, 2021, **11**, 1–72.

«ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ: РЕЗУЛЬТАТЫ АТОМИСТИЧЕСКОГО КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ»

Назарычев В.М., Люлин С.В.

*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС, Санкт-Петербург, Россия
nazarychev@imc.macro.ru*

Атомистическое компьютерное моделирование методом молекулярной динамики является эффективным инструментом для теоретического анализа эксплуатационных свойств полимерных материалов. В докладе будут представлены результаты исследований, выполненных с использованием этого метода, применительно к полимерам и полимерным наноккомпозитам на основе термопластичных полиимидов и предельных углеводородов (парафинов), с добавлением различных наночастиц, таких как одностенные углеродные нанотрубки, графен, оксид графена, гексагональный нитрид бора и оксиды металлов.

В докладе будут представлены результаты моделирования структурного упорядочения полимеров, индуцированного гомогенной изотермической и неизотермической кристаллизацией, гетерогенной изотермической кристаллизацией в присутствии наночастиц и под воздействием механического растяжения. Особое внимание будет уделено процессам возникновения и распространения структурного упорядочения в термопластичных полимерах на временных масштабах от нескольких наносекунд до десятков микросекунд. Полученные результаты позволили определить влияние химической структуры полимеров на структуру и свойства конечных композитных

материалов, а также выявить молекулярные механизмы, отвечающие за наблюдаемое в эксперименте улучшение их механических и теплопроводящих характеристик.

Выполненные исследования способствуют более глубокому пониманию физико-химических процессов, происходящих на молекулярном уровне в полимерных нанокompозитах, и могут быть использованы для разработки новых материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Соглашение № 24-73-10216, <https://rscf.ru/project/24-73-10216/>). Моделирование проводилось с использованием вычислительных ресурсов Института высокомолекулярных соединений, суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова, ЦКП «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт».

МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ МОРФОЛОГИЕЙ И СОСТАВОМ НАНОСТРУКТУР В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННО-ЖИДКОСТНОГО СИНТЕЗА

Сироткин Н.А., Хлюстова А.В., Агафонов А.В.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
alexsad8@yandex.ru*

Плазменно-жидкостной синтез представляет собой перспективный метод создания наноструктур, используемых в катализе, энергетике и биомедицине. В данной работе рассмотрены ключевые подходы к управлению морфологией, химическим и фазовым составом наноматериалов, получаемых в процессе плазменно-жидкостного синтеза. Эти подходы основаны на регулировании параметров плазмы, состава жидкой среды и условий синтеза.

С развитием технологий возрастает потребность в материалах с контролируемыми размерами, формой, фазовым и химическим составом. Известно, что методы синтеза наноструктур оказывают значительное влияние на свойства получаемых материалов. В отличие от традиционных химических методов, таких как золь-гель процесс, гидротермальный синтез или химическое осаждение, плазменно-жидкостной подход позволяет минимизировать использование токсичных реагентов, сократить количество стадий, избежать очистки получаемых продуктов и снизить энергозатраты.

В работе представлены обобщенные результаты исследований применения разрядной плазмы, горящей над раствором и в объеме раствора, для синтеза нанокристаллических материалов. Показано, что в условиях плазменно-жидкостного синтеза можно получать оксидные наноструктуры с различными степенями окисления металлов. Установлено, что способ организации системы «плазма-раствор» оказывает значительное влияние на химический состав и морфологию синтезируемых наноструктур.

Установлено, что параметры разряда (мощность, частота, длительность импульсов) и характеристики жидкой фазы (тип растворителя, pH, наличие комплексообразующих агентов) играют ключевую роль в формировании наночастиц с заданным составом и морфологией. Обнаружено, что увеличение мощности разряда приводит к изменению фазового состава и размера наночастиц. Введение полимеров или поверхностно-активных веществ в раствор способствует образованию металл-полимерных композитов и

стабилизации наночастиц. Модификация среды горения разряда позволяет получать металлические и графеноподобные структуры.

В работе продемонстрированы возможности формирования металл-полимерных нанокомпозитов, допированных оксидными наноструктурами, смешанными оксидами и наносплавами. Рассмотрен возможный механизм образования наночастиц при плазменно-жидкостном синтезе. Представлены результаты применения полученных наноматериалов в качестве фотоэлементов, сорбентов для органических и неорганических загрязнений, а также бактерицидных агентов. Плазменно-жидкостной синтез открывает новые перспективы для создания функциональных наноматериалов с заданными свойствами. Дальнейшие исследования будут сосредоточены на углубленном понимании механизмов синтеза и расширении области применения полученных наноструктур.

Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 24-23-00146.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ И ВЛИЯНИЕ ЗАЦЕПЛЕНИЙ НА СТРУКТУРУ И ДЕФОРМАЦИЮ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Петров А.И., Лелекова В.А., Рудяк В.Ю., Чертович А.В.

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,

Москва, Россия

chertov@chph.ras.ru

После краткого обзора общих представлений о кристаллизации в полимерах и их отличии от низкомолекулярных веществ будет рассмотрен вопрос о формировании кристаллитов по ходу полимеризации и последующему влиянию сетки формирующихся зацеплений на спекание и формирование ориентированного полимерного волокна. При построении аналитических теорий и компьютерном моделировании мы ориентировались на сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и получение ориентированных волокон «сухим» методом.

Синтез цепей моделировался гомогенной полимеризацией с одновременной частичной кристаллизацией растущих цепей, формируя поликристаллический материал. По мере изотермического спекания слабозацепленного расплава вблизи температуры кристаллизации образцы демонстрируют весьма необычное поведение, характерное для так называемого полимерного энтропийного взрыва (chain explosion). В момент начала пластических деформаций наблюдалось похожее поведение: кристалличность резко падает, а потом плавно растет вместе с ориентацией цепей. Достаточно длинные и зацепленные цепи при этом не распутываются и могут формировать высокоориентированные волокна, при этом часть кристаллитов остается ориентированной поперек оси волокна. Однако, слишком редко зацепленные или недостаточно длинные цепи не способны формировать прочные волокна, по мере вытягивания волокна происходит его разрушение.

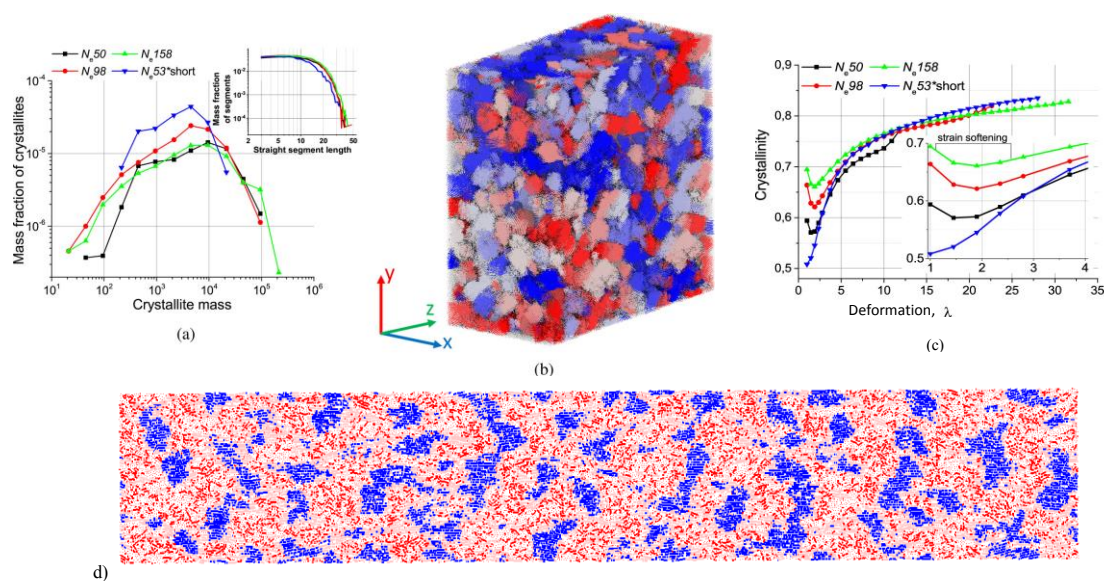


Рис. 1. Распределение кристаллитов по размерам (а), общий вид до деформации (б), изменение кристалличности по мере деформации (с) и ориентация кристаллитов при больших деформациях (д).

1. Petrov A., Kos P., Rudyak V., Chertovich A. // *Macromolecules* 2020, 53, 6796.
2. Petrov A., Rudyak V., Chertovich A. // *Macromolecules* 2022, 55, 6493.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ТЕРМОДИНАМИКИ ПЛАВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ягофаров М.И., Соколов А.А., Соломонов Б.Н.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
MiIYagofarov@kpfu.ru

Несмотря на длительную историю исследований термодинамики плавления, до сих пор были плохо развиты представления о том, как на величину энтальпии плавления температура, можно ли установить однозначную взаимосвязь между структурой молекулы и величиной энтальпии плавления, как выделить вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий в термодинамические характеристики плавления. В настоящей работе представлен комплекс подходов, которые позволяют ответить на эти вопросы применительно к органическим неэлектролитам.

Прямые экспериментальные измерения температурной зависимости энтальпии плавления ограничены медленно кристаллизующимися веществами, для которых можно определить термодинамические характеристики в переохлажденном жидком состоянии. Нами была впервые разработана методология определения энтальпий плавления и их температурных зависимостей с помощью калориметрии растворения, основанная на анализе объединённых термохимических уравнений Гесса и Кирхгофа [1]:

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H(T_0) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{p-p}} H(T_0) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}} H(T_0) =$$

$$= \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H(T_{\text{пл}}) + \sum \Delta_{\text{пер}} H(T_{\text{пер}}) + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_0} \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}} dT$$

где ΔH и $\Delta C_{\text{p,m}}$ – изменения молярных энтальпии и теплоёмкости, индексы кр, ж и p-p соответствуют кристаллической, жидкой фазам и бесконечно разбавленному раствору, $T_0 = 298,15$ K, индекс пер обозначает твердофазные переходы.

Также для широкого круга органических соединений был установлен ход температурной зависимости теплоёмкости жидкости ниже точки плавления. Независимое подтверждение было выполнено с помощью техники сверхбыстрой калориметрии.

Найти взаимосвязь между структурой молекулы и термодинамическими характеристиками плавления позволил анализ соотношения между изменениями энтальпии и объёма при плавлении. Для неассоциированных соединений была установлена линейная корреляция [2] между отношением энтальпии плавления к изменению молярного объёма при плавлении ($\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V$) и параметром сферичности, равным отношению толщины молекулы к её длине (sp):

$$\frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H}{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V} / (\text{кДж} \cdot \text{см}^{-3}) = 1,09 \times (1 - sp) + 0,33$$

Её применение к ассоциированным объектам сделало возможным выделение вкладов водородного связывания и ван-дер-Ваальсовых взаимодействий в энтальпию плавления.

1. M.I. Yagofarov, R.N. Nagrimanov, B.N. Solomonov, *J. Mol. Liq.*, 2018, 256, 58-66.
2. A.A. Sokolov, B.N. Solomonov, M.I. Yagofarov, *J. Mol. Liq.*, 2025, 424, 127074.

COARSE-GRAINED SIMULATIONS OF ASPHALTENE PRECIPITATION FROM CRUDE OIL: FROM COLLOID SOLUTION TO SEMI-CRYSTALLINE BITUMEN

Vishnyakov A.M.^{1,2}

¹*Aramco Innovations, Moscow, Russia*

²*Department of Physics, Moscow State University, Moscow, Russia*
aleksey.vishnyakov@aramcoinnovations.com

We present a scheme for multi-scale simulations of asphaltene precipitation from crude oil. Asphaltenes are formed by one or two polyaromatic “cores” with aliphatic, mostly alkyl, “tails” and heteroatoms and have molecular weight of 600 to 1400 Da. In oil, they are suspended in a form of semicrystalline primary nanoaggregates of 2-3 nm in diameter. In this work, asphaltene aggregation is simulated with dissipative particle dynamics (DPD), for which we develop a forcefield quantitatively fitting to experimental data. We generally follow the “top-down” approach: the parameters are chosen to provide the best match to common thermodynamic properties of reference bulk solutions of hydrocarbons: molar volumes, activity coefficients, and solubilities. Bonded parameters are chosen from the geometrical considerations and atomistic simulation results. With the forcefield, we compose models of characteristic asphaltenes of different molecular mass and geometry and model their aggregation in presence of resins and

different solvents. Generally, the results agree with experimental observations [1]. To upscale the simulations of precipitation, asphaltene nanoaggregates are modelled as separate particles, which agglomerate to fractal structures of gradually increasing fractal dimension, slowly forming gel-like and then semi-crystalline bitumen [2].

The models developed for the precipitation problem can be used for the inverse process of precipitate dissolution, which will be the next stage of our studies.

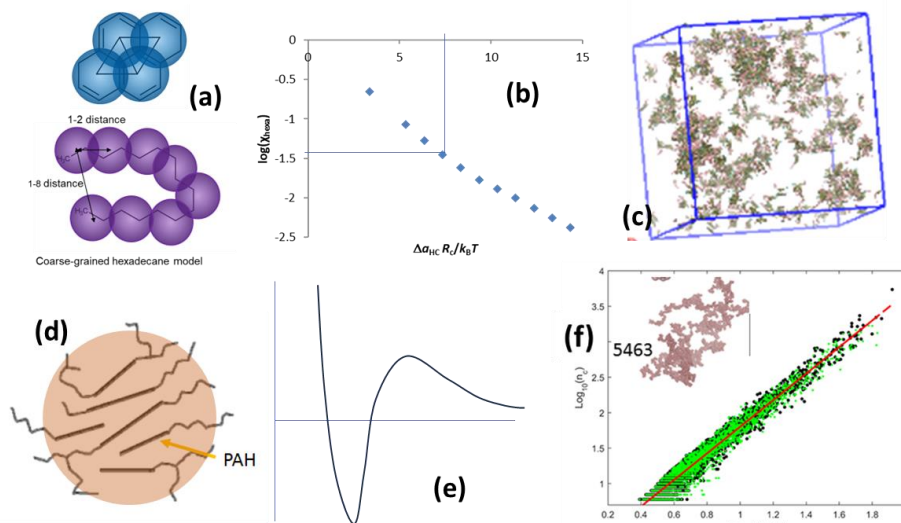


Figure 1. (a) mapping the DPD model onto the example polyatomic structure (b) fitting aryl--alkyl DPD parameters from solubility of pyrene in hexane (c) DPD simulation of asphaltene aggregation (d) Brownian model of between primary aggregates and (e) the interactions potential (f) example of a fractal structure during asphaltene agglomeration

1. T. Ma. *Modeling of asphaltene aggregation in crude oil by dissipative particle dynamics*. Thesis. Rutgers University, 2016
2. I.V. Kopanichuk, K.P. Santo, A. Vishnyakov. *Coll. Surf. A*: 2022. **636**, 128026

Секция 1

**Фундаментальные основы создания кристаллических
материалов**

Секция 2

**Функциональные и конструкционные материалы нового
поколения**

Секция 3

**Фармацевтика. Материалы для медицины.
Биокристаллизация**

КРИСТАЛЛЫ КОМПЛЕКСНЫХ ХЛОРИДОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ

Коморников В.А., Матвеева Д.С., Гудыменко А.В., Новикова Н.Е., Тимаков И.С.,
Волошин А.Э.

НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
v.a.kom@mail.ru

Принцип селективной регистрации электромагнитного излучения в интервале УФ-видимый свет лежит в основе таких направлений фотоники, как солнечно-слепая технология [1] или типреспектрометрия [2]. Наиболее эффективными материалами для реализации данных подходов являются кристаллы, т.к. они обладают максимальной удельной концентрацией оптически активных центров, обеспечивающих фильтрацию. В докладе изложены результаты исследований, направленных на поиск соединений хлоридов меди, никеля и кобальта, способных выполнять роль селективных фильтров пригодных для гиперспектральной съемки.

При проведении исследования применяется подход изменения лигандного состава ближнего координационного окружения атома переходного элемента в структуре в сравнении с гексааквакомплексами $[M(H_2O)_6]^{2+}$, где М – Cu, Ni, Co. В приведенной работе для реализации такого подхода использованы этилендиамин (en), диметилформамид (ДМФА) и диметилсульфоксид (ДМСО).

Рассмотрены способы получения, кристаллические структуры и спектральные характеристики хлоридов меди, никеля и кобальта с различными неводными лигандами. К ним относятся комплексные хлориды с этилендиамином: $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$, $[Cu(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ и $[Cu(en)_3]Cl_2$, $[Cu(en)Cl_2]$. Комплексные хлориды с ДМФА: $NiCl_2 \cdot ((CH_3)_2NC(O)H)_2 \cdot 2H_2O$ и $CoCl_2 \cdot ((CH_3)_2NC(O)H)_2 \cdot 2H_2O$. Комплексный хлорид кобальта с ДМСО – $CoCl_2 \cdot 3((CH_3)_2SO)$. Причем для большинства упомянутых соединений параметры кристаллической структуры и спектральных характеристик получены впервые. В частности, показано, что кристаллы $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ проявляют полосу пропускания в коротковолновой области в интервале λ 250÷350 нм, кристаллы $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ и $[Cu(en)_3]Cl_2$ в интервале λ 350÷500 нм, кристаллы $NiCl_2 \cdot ((CH_3)_2NC(O)H)_2 \cdot 2H_2O$ и $CoCl_2 \cdot ((CH_3)_2NC(O)H)_2 \cdot 2H_2O$, а также $CoCl_2 \cdot 3((CH_3)_2SO)$ в интервале λ 300÷450 нм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00320, <https://rscf.ru/project/24-23-00320/>

1. V.L. Manomenova, E.B. Rudneva, A.E. Voloshin, The crystals of simple and complex nickel and cobalt sulfates as optical filters for the solar-blind technology, Russ. Chem. Rev. 85 (2016) 585–609, <https://doi.org/10.1070/RCR4530>
2. Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Мельникова Е. М., Родионов А. И., Родионов И. Д. Линейка гиперспектральных сенсоров оптического диапазона. – Препринт ИКИ РАН. Пр-2176. М.: ИКИ РАН, 2015 – С. 16.

СПОСОБЫ СВЯЗЫВАНИЯ МЕДИЦИНСКИХ РАДИОНУКЛИДОВ РУТЕНИЯ С ГИДРОКСИАПАТИТОМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНОГО РАДИОФАРМПРЕПАРАТА

Северин А.В., Ярышев В.Ю., Орлова М.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
severin@radio.chem.msu.ru*

Рутений, редкий элемент, относящийся к платиновым металлам, становится все популярнее в медицинской практике как потенциальный антираковый агент. При этом его использование возможно как в составе химиотерапевтических препаратов, так и в составе радиофармпрепаратов (РФП). В ядерной медицине рассматривают применение двух радионуклидов рутения: ^{97}Ru (период полураспада 2,9 суток, E_{γ} -квантов: 216 кэВ (86%) и 324 кэВ (11%)) как диагностического радионуклида для метода однофотонной эмиссионной компьютерной томографии (ОФЭКТ) и ^{103}Ru (β^- -распад, период полураспада 39,3 суток, $E_{\beta, \text{max}}$: 227 кэВ (92%), 113 кэВ (7%)) как терапевтического. Для каждого нового медицинского радионуклида традиционно остается проблема его таргетной доставки. В качестве перспективного носителя изотопов рутения в работе использован гидроксиапатит (ГАП), который уже давно зарекомендовал себя как биосовместимый и биорезорбируемый компонент многих лекарственных композиций, в том числе и с радионуклидами.

В данной работе связывание ионов рутения с ГАП осуществляли двумя основными способами: сокристаллизационным и сорбционным. В первом случае ионы рутения вводили непосредственно в синтез самого ГАП, варьируя момент введения допанта, а также его количество. Показано, что в условиях эксперимента рутений не образует собственную фазу и преимущественно равномерно распределяется по наночастицам ГАП, замещая наиболее подвижные ионы кальция. Однако при определенных условиях происходит дезагрегация и частичная аморфизация самих наночастиц ГАП с частичным изменением их морфологии. При высокотемпературной обработке полученных образцов происходит частичная перестройка структуры апатита в структуру трикальцийфосфата, что характерно для ГАП, допированного некоторыми переходными металлами. Сорбционное связывание рутения с ГАП, которое исследовали с применением радионуклидной метки ^{106}Ru , происходит очень быстро. При этом кинетика процесса может быть описана моделью псевдотортого порядка Лагергрена. Время выхода на стационар и уровень максимального связывания рутения с ГАП в наших экспериментах в основном зависит от морфологии и текстуры используемого в качестве сорбента ГАП (от удельной поверхности и пористости). Поскольку из-за химических особенностей растворов рутения необходимо работать в области очень низких концентраций, полученные изотермы сорбции подчиняются модели адсорбции Генри. Связанный с носителем рутений прочно удерживается ГАП – десорбции практически не наблюдается ни в водный, ни в физиологический раствор.

Каждый из вышеизложенных способов и, главным образом, их сочетание, открывает перспективы к разработке тераностических радиофармпрепаратов, когда на стадии синтеза носителя возможно введение относительно долгоживущего изотопа (^{103}Ru с периодом полураспада 39,3 сут.), а более короткоживущий (^{97}Ru , $T_{1/2} = 2,9$ сут.) может быть введен в состав РФП непосредственно перед проведением исследования сорбционным путём.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ПРИГОДНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА КРИСТАЛЛОВ KDP, ВЫРАЩЕННЫХ СКОРОСТНЫМ МЕТОДОМ

Севрюкова А.Н.^{1,2}, Чупрунов Е.В.², Ким Е.Л.², Наумов А.А.¹, Грибко В.В.¹, Прохоров А.П.¹

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук», Нижний Новгород, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", Нижний Новгород, Россия
sevriukova@ipfran.ru

Кристаллы дигидрофосфата калия (KDP, KH_2PO_4) и его дейтерированные аналоги (DKDP, KD_2PO_4) исследовались на протяжении многих лет [1-5]. Однако получение данных кристаллов до сих пор является актуальной задачей. Потребность в крупногабаритных монокристаллических оптических элементах, используемых в качестве преобразователей лазерного излучения и электрооптических переключателей, стимулировала развитие технологии скоростного роста кристаллов типа KDP.

Методика скоростного роста кристаллов из растворов достаточно чувствительна к наличию примесей. Примеси, находящиеся в растворе, ухудшают оптическое качество выращиваемых кристаллов. Одной из возможных причин загрязнения раствора, а, следовательно, и появления оптических неоднородностей в растущем кристалле, служит разнообразие материалов, входящих в состав установки кристаллизатора.

Нами разработана методика определения возможности применения материалов в конструкциях кристаллизатора для метода скоростного роста кристаллов типа KDP. В кристаллизаторе, составные части которого изготовлены из материалов, прошедших проверку на пригодность согласно разработанной методике, выращен кристалл KDP размерами $620 \times 560 \times 72$ мм³ методом скоростного роста профилированных и заданным образом ориентированных моносекториальных кристаллов для дальнейшего изготовления нелинейно-оптического элемента преобразователя частоты I типа. Элементный анализ раствора до и после выращивания кристалла не выявил увеличения концентрации примесей за весь срок (\square 6-7 месяцев) выращивания кристалла и, соответственно, взаимодействия деталей конструкций кристаллизатора с раствором. Массовая доля примеси основных элементов примесей Al, Ba, Cr, Mg, Fe, Na, Si, Rb, Ti в приготовленном растворе и в растворе после роста кристалла KDP не превышает 2 ppm. Полученный кристалл был оптически прозрачен и не имел видимых дефектов. Величина коэффициента пропускания кристалла составляла не менее 90% при длине волны 532 нм.

1. L.N. Rashkovich, N.V. Kronskey. *J. Crystal Growth*, 1997, V. **182**, 434-441.
2. N.I. Zaitseva, L. Carman, I. Smolsky. *J. Crystal Growth*, 1999, V. **204**, 512-524.
3. E.P. Efremova, N.P. Zaitseva, A.Yu. Klimova, et al. *Neorg. Mater.*, 1991, V. **27**, No. 12, 600.
4. S. K. Sharma, S. Verma, V. K. Wadhawan, B. B. Shrivastava. *J. Crystal Growth*, 2002, V. **244**, No. 3-4, 342-348.
5. T.N. Thomas, T.A. Land, J.J. De Yoreo, W.H. Casey, *Langmuir* 20, 2004, **18**, 7643.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЯМИ ЭНТАЛЬПИИ И ОБЪЁМА ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Соколов А.А., Ягофаров М.И.

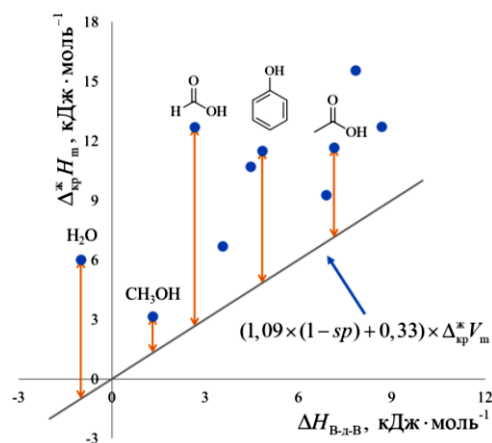
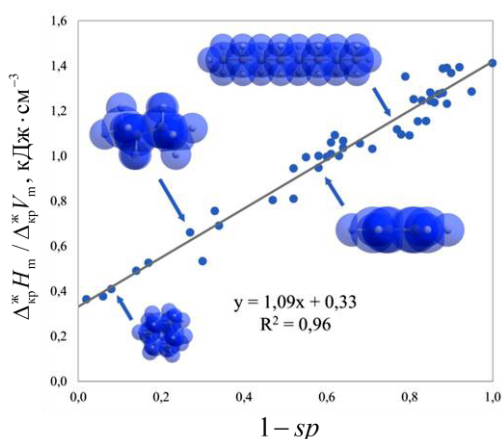
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
AndASokolov@kpfu.ru

Изучение структурных параметров, влияющих на термодинамику плавления органических соединений, является актуальным направлением исследований на протяжении многих десятилетий. В данной работе был проведен анализ взаимосвязи между термодинамическими характеристиками плавления и формой молекулы для органических неэлектролитов [1]. Для неассоциированных соединений была установлена линейная корреляция [2] между отношением энтальпии плавления к изменению молярного объема при плавлении и параметром сферичности, равным отношению толщины молекулы к её длине (sp):

$$\Delta H_m / \Delta V_m = 1,09 \cdot (1 - sp) + 0,33$$

Для подтверждения установленного соотношения на основе собственных экспериментальных данных было проведено детальное исследование термодинамики плавления восьми циклических неассоциированных соединений. Среднеквадратичное отклонение между экспериментальными и предсказанными с помощью корреляции энтальпиями плавления составило 1,5 кДж/моль.

Установленная взаимосвязь была использована для исследования влияния водородного связывания на соотношение между термохимическими и объёмными характеристиками плавления и выделения вкладов Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и водородного связывания в энтальпию плавления ассоциированных соединений. Также были найдены соотношения между изменениями энтальпии и объёма, сопровождающими фазовые переходы в жидких и пластических кристаллах.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10014).

1. M.I. Yagofarov, A.A. Sokolov, B.N. Solomonov. *J. Chem. Thermodyn.*, 2024, **188**, 107152.
2. A.A. Sokolov, B.N. Solomonov, M.I. Yagofarov. *J. Mol. Liq.*, 2025, **424**, 127074.

**ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА ТАУМАСИТА НА
ПОВЕРХНОСТИ ЭТТРИНГИТА МЕТОДАМИ АТОМИСТИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Тарарушкин Е.В., Смирнов Г.С.
НИИ ВШЭ, Москва, Россия
evgeny.tararushkin@yandex.ru

Таумасит ($\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6](\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) – природный минерал. Также этот минерал играет важную роль в химии цемента, являясь основной причиной сульфатной коррозии бетонов на основе портландцемента при пониженных положительных температурах (~5-15 °C) [1]. Этот минерал образует твердый раствор с эттрингитом (вудфордит), который обычно присутствует в цементных материалах. Образованию таумасита в затвердевшем цементном камне предшествует разложение гидроксидов кальция (различные C-S-H фазы), присутствие в поровом растворе цемента избыточной воды и растворенных в ней сульфат- и карбонат-анионов (SO_4^{2-} и CO_3^{2-}).

Исследователи выделяют три пути формирования таумасита в цементной матрице [1]: 1 – непосредственное зарождение кристаллов таумасита в поровом растворе матрицы без участия эттрингита; 2 – формирование вудфордита за счет изоморфных замещений Si на Al и анионном обмене CO_3^{2-} на SO_4^{2-} в структуре эттрингита; 3 – эпитаксиальный рост таумасита на поверхности эттрингита. Экспериментально показано, что в присутствии эттрингита таумасит формируется быстрее. Однако остается открытым вопрос формируется ли таумасит за счет эпитаксиального роста или же преобладает механизм формирования таумасита за счет изоморфных замещений Si на Al в структуре эттрингита.

В настоящем исследовании мы применили методы компьютерного атомистического моделирования (классическая молекулярная динамика и *ab-initio* метод) для выявления возможности эпитаксиального роста таумасита на поверхности эттрингита. Для классических вычислений была применена модифицированная версия силового поля ClayFF [2]. В результате вычислений исследованы структурные и энергетические характеристики воды на поверхностях (100) и (001) таумасита и эттрингита. Исследована смесь кристаллов таумасита и эттрингита. По результатам вычислений сделан вывод, что эпитаксиальный рост таумасита на поверхности эттрингита возможен.

Исследование осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований НИИ ВШЭ.

1. S. Köhler, D. Heinz, L. Urbonas, *Cem. Concr. Res.*, 2006, **36**, 697-706.
2. E.V. Tararushkin, V.V. Pisarev, A.G. Kalinichev. *Cem. Concr. Res.*, 2022, **156**, 106759.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА НА МОРФОЛОГИЮ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОКОМПОЗИЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ

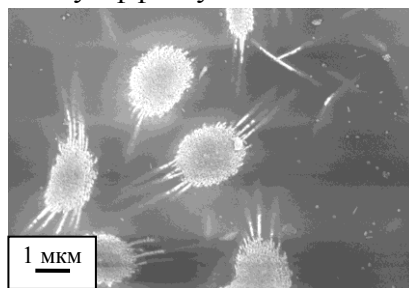
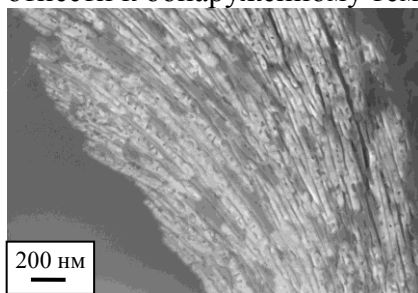
Пермякова А.Е., Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

anastasia.permiakova@urfu.ru

Исследования последних лет показывают [1-4], что на формирование оксидных материалов в условиях синтеза методами “мягкой” химии, которые используются в настоящее время достаточно широко, в ряде случаев существенное влияние оказывает природа органического компонента прекурсоров. Так, в частности, наличие в исходной системе глицина при реализации гидротермального синтеза или реакций горения нитрат-органических прекурсоров может приводить к получению специфической морфологии, когда образуются анизометрические (вытянутые) частицы и их протяженные агрегаты [2-4]. Амфотерные молекулы глицина или т.н. цвиттер-ионы образуют комплексы с ионами металлов, в том числе кристаллизующиеся в процессах удаления растворителя [4], осаждения. Можно полагать, что в ходе синтеза оксидных (сложнооксидных) материалов проявляется темплатный эффект и их частицами наследуется протяженная форма кристаллитов глицинатов. Помимо этого, молекулы аминокислоты способны, по-видимому, выстраивать в пространстве двумерные ансамбли возникающих оксидных частиц [2-4]. При синтезе материалов типа ферритов [3, 4] дополнительное воздействие может оказывать магнитное взаимодействие частиц с получением высококоэрцитивных сред. Интересно отметить, что текстура возникает при использовании в прекурсорах глицина или додециламина и для немагнитных фаз оксидов РЗЭ [1, 2].

Использование глицина в синтезе высокодисперсных бактерицидных композиций на основе оксида алюминия и частиц серебра посредством горения нитрат-органических прекурсоров [5] также приводит к возникновению вискероидов (см. SEM-фото), что и здесь, вероятно, можно отнести к обнаруженному темплатному эффекту.



1. R. Deshmukh, Anurag Mehra, R. Thakkar. *J. Nanopart. Res.*, 2017, **19**, 13.
2. М.А. Теплоногова, А.А. Козлова, А.Д. Япрынтсев et.al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2024, **69**, 1979–1986.
3. А.А. Остроушко, И.Д. Ггарин, Т.В. Кудюков et.al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2024, **69**, 141-150.
4. А.А. Остроушко, М.О. Тонкушина, Т.Ю. Жуланова и др. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2023, **15**, 1017-1028.
5. А.А. Остроушко, А.Е. Пермякова, Т.Ю. Жуланова и др. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2025, **70**, 14-25.

**РОСТ, СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА
ГИДРОТАРТРАТА ГУАНИЛМОЧЕВИНЫ**

Козлова Н.Н.¹, Сорокина Н.И.¹, Сидорова Е.В.¹, Маноменова В.Л.¹, Синько А.С.^{1,2}
¹НИИ "Курчатовский институт", Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
kozlova.n@crys.ras.ru

В последние десятилетия наблюдается значительный прогресс в области нелинейной оптики, что связано с растущими потребностями в новых материалах для разработки высокоэффективных оптических устройств. Нелинейно-оптические (НЛО) кристаллы играют ключевую роль в таких приложениях, как генерация гармоник, оптическая модуляция и квантовая связь. Исследование и синтез новых кристаллов с уникальными оптическими свойствами открывает перспективы для создания более мощных и компактных лазерных источников, а также для улучшения характеристик уже существующих приборов. В наших предыдущих работах мы сообщали о новом полуорганическом НЛО кристалле гидрофосфит гуанилмочевины (GUNP), который благодаря своей уникальной структуре способен генерировать вторую и третью гармоники, а также может быть использован как эффективный источник терагерцового излучения [1-3].

Продолжив поиск новых материалов на основе катиона гуанилмочевины (1+), в представленной работе мы хотим сообщить о получении совершенно нового кристалла гидротартрата гуанилмочевины (GuHtart), по всей видимости схожего по своим свойствам с GUNP. Кристаллы были выращены методом снижения температуры водных растворов. Методом рентгеноструктурного анализа впервые была расшифрована структура GuHtart. Исследована термическая стабильность выращенных кристаллов и получены спектры поглощения в видимом и ближнем ИК диапазоне, а также спектры комбинационного рассеяния в терагерцовом диапазоне частот при комнатной температуре.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИИ "Курчатовский институт".

1. А.А. Каминский, В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, Н.И. Сорокина, В.В. Гребенев, Н.Н. Козлова, А.А. Ангелуц, И.А. Ожередов, П.М. Солянкин, И.Ю. Денисюк, М. И. Фокина, Н.А. Зулина, А.П. Шкуринов, А.Э. Волошин. *Кристаллография*, 2019, **64**(4), 645-653.
2. A. Sinko, P. Solyankin, A. Kargovsky, V. Manomenova, E. Rudneva, N. Kozlova, N. Sorokina, F. Minakov, S. Kuznetsov, N. Nikolaev, N. Surovtsev, I. Ozheredov, A. Voloshin, A. Shkurinov. *Scientific reports*, 2021, **11**(1), 23433.
3. A.S. Sinko, N.V. Surovtsev, A.V. Kargovsky, N.A. Nikolaev, V.L. Manomenova, N.N. Kozlova, N.A. Nikolaev, N.V. Suvorovtsev, A.E. Voloshin, A.P. Shkurinov, *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2023, **13**(5), 526-538.

КИНЕТИКА АГРЕГАЦИИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА

Курилов А.Д., Губарева А.В., Зубков С.А.

Государственный университет просвещения, Москва, Россия

ad.kurilov@gmail.com

Магнитные жидкости (МЖ), состоящие из наноразмерных ферромагнитных частиц в жидкой матрице-носителе, представляют интерес для разработки адаптивных устройств благодаря способности изменять структуру под действием внешних полей. В данной работе исследованы структурные и диэлектрические свойства магнитной жидкости на основе трансформаторного масла с концентрацией магнитных наночастиц (Fe_3O_4) от 0,2 до 10 об.%.

Диэлектрическая спектроскопия проводилась в диапазоне частот от 20 Гц до 10 МГц, что позволило изучить процессы поляризации и релаксации, связанные с агрегацией наночастиц и их переориентацией в переменных магнитных полях. Эксперименты выявили два режима поведения. При концентрациях наночастиц ниже 2 об.% наблюдается линейный рост диэлектрической проницаемости и проводимости, что соответствует модели Максвелла-Вагнера [1]. Для более концентрированных систем ($\phi > 2$ об.%) характерно насыщение проводимости (до 10 нСм/м) и уширение дисперсионных областей в спектрах потерь, обусловленное формированием агрегатов [2].

Диэлектрическая спектроскопия намагниченных образцов показала, что ориентация магнитного поля существенно влияет на внутреннюю структуру и свойства МЖ. При параллельной ориентации магнитного поля относительно электрического наблюдаются более высокие значения диэлектрической проницаемости по сравнению с перпендикулярной ориентацией, что связано с усилением вклада межфазной поляризации в вытянутых агрегатах. Диэлектрическая анизотропия уменьшается с увеличением частоты, что обусловлено снижением вклада межфазной поляризации на высоких частотах. Анализ на основе модели Бойля [3] позволил описать релаксационные процессы и структурные изменения, связанные с динамикой агрегации.

Динамические измерения диэлектрической проницаемости при резком изменении ориентации магнитного поля показали, что перестройка агрегатов может занимать до нескольких часов. При повышении температуры время релаксации сокращается, что связано с уменьшением вязкости среды и ускорением диффузионных процессов [4].

Полученные результаты подчеркивают важность учета динамики переориентации агрегатов при проектировании высокоскоростных магнитных сенсоров, систем виброизоляции и адаптивных устройств, работающих в условиях динамических магнитных полей. Модель Бойля позволила детально описать процессы релаксации и диэлектрической анизотропии в МЖ с высокой концентрацией наночастиц.

1. X. Gao, G. Chen, J. Zhang. *Physica Scripta*, 2023, **98**(10), 105962.
2. M. Rajnak, J. Kurimsky, B. Dolnik, P. Kopcansky, N. Tomasovicova, E.A. Taculescu-Moaca, M. Timko. *Physical Review E*, 2014, **90**(3), 032310.
3. M.H. Boyle *Colloid and Polymer Science*, 1985, **263**, 51-57.
4. A.O. Ivanov, A. Zubarev *Materials*, 2020, **13**(18), 3956.

ВЫБОР УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ НАСТРОЙКИ АНИОННОЙ ПОДСТРУКТУРЫ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНОМЕТАЛЛАТОВ(III)

Быков А.В.¹, Шестимерова Т.А.¹, Гончаренко В.Е.^{2,3}, Шевельков А.В.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

³НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия

bykov.andrey.sw@gmail.com

За последнее десятилетие внимание большого числа исследовательских групп сосредоточилось вокруг органо-неорганических галогенидных комплексов постпереходных элементов, которые благодаря простоте и экономичности синтеза, а также огромному структурному разнообразию и проявлению физико-химических свойств в широком диапазоне рассматриваются в качестве перспективных оптоэлектронных материалов. Общность соединений этого класса заключается в том, что анионная подструктура построена из элементарных строительных блоков – полиэдров $M^{a+}X_n$ ($M^{a+} = \text{In}^+, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Te}^{4+}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), которые могут оставаться изолированными моноядерными комплексными анионами или быть сочленёнными в полиядерные островные фрагменты и протяжённые каркасы. При этом галогенометаллатные частицы в растворе характеризуются высокой лабильностью, а формирование сложных анионных подструктур происходит в процессе кристаллизации [1] и во многом предопределяется органическим катионом [2]. Нерешённой проблемой направленного синтеза соединений этого класса остаётся отсутствие установленных взаимоотношений между природой катиона, условиями синтеза и строением образующегося продукта.

Данная работа сфокусирована на экологичных и устойчивых производных висмута(III) и сурьмы(III). В качестве органических катионов были выбраны сильные азотистые основания – дважды протонированные циклические алифатические диамины, гомопиперазиний и пиперазиний, которые способны формировать прочные водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}$ и, вследствие этого, участвовать в образовании супрамолекулярных структур высокой размерности. В исследовании использовались растворные методы синтеза. Показано, что в растворителях с различной полярностью выбранные катионы образуют ряд характерных галогенометаллат(III)-анионов: дискретные моноядерные $[\text{MX}_6]^{3-}$ и биоктаэдрические $[\text{M}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$). Кроме того, в случае иодидных комплексов для обоих катионов характерным оказывается формирование 1D-полимерного аниона $\{\text{MI}_4\}^-$, а в случае хлороантимонатов(III) и бромантимонатов(III) гомопиперазиния – 1D-полимерных анионов $\{\text{SbX}_5\}^{2-}$ и $\{\text{Sb}_2\text{X}_9\}^{3-}$, строение последнего из которых описывается как сочленение биоктаэдрических димеров Sb_2X_{10} общими вершинами. Установлено, что уменьшение стехиометрического соотношения органический катион:М и/или снижение концентрации водных растворов HX приводит к увеличению степени конденсации октаэдров MX_6 в комплексных анионах. В работе подробно рассматривается взаимосвязь условий кристаллизации и строения образующегося галогенометаллата(III), отдельно внимание уделяется воспроизведению полиморфных модификаций, проводятся детальный анализ систем слабых взаимодействий в продуктах и поиск молекулярных дескрипторов для установления корреляций между природой катиона и структурой аниона.

1. N. Mercier, N. Louvain, W. Bi. *CrystEngComm*, 2009, **11**, 720-734.

2. J.K. Pious, C. Muthu, C. Vijayakumar. *Acc. Chem. Res.*, 2009, **55**, 275-285.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ
КСЕРОГЕЛЕЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПОЛНОСТЬЮ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО
ZrO₂, ДОПИРОВАННОГО ОКСИДАМИ ЛАНТАНОИДОВ**

Ломакина Т.Е., Конаков В.Г.

*Институт проблем машиностроения РАН, Санкт-Петербург, Россия
tatianalomakina@inbox.ru*

Высокосимметричные (тетрагональные и кубические) модификации ZrO₂ являются перспективными материалами для современной промышленности, в частности, в качестве твердых электролитов для электрохимических устройств и стоматологических материалов. Наиболее подходящим подходом для получения желаемых высокосимметричных фаз диоксида циркония является стабилизация ZrO₂ некоторыми оксидами двух- и трехвалентных металлов и образование твердых растворов. Золь-гель синтез также широко применяется благодаря возможности контролировать фазовый состав и дисперсность получаемых порошков. Целью настоящей работы было применение вышеописанного подхода для получения ZrO₂, стабилизированного лантаноидами, т.е. синтез кубических твердых растворов ZrO₂ с оксидами La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er и Yb, а также исследование термических эффектов в ксерогелях, дисперсности продуктов на всех стадиях производства порошков и фазового состава полученных порошков.

Для синтеза диоксида циркония, стабилизированного оксидами лантаноидов (LnSZ) были использованы следующие реагенты: водный раствор аммиака, ZrO(NO₃)₂·6H₂O и гидраты нитратов лантаноидов A(NO₃)₃·6H₂O, где A – La, Ce, Pr, Sm, Gd, Tb; B(NO₃)₃·5H₂O, где B – Ho, Er, Yb. Составы 10LaSZ (90 мол. % ZrO₂, стабилизированного оксидом La), 9CeSZ, 8PrSZ, 8NdSZ, 8SmSZ, 8GdSZ, 12TbSZ, 8HoSZ, 8ErSZ и 8YbSZ были выбраны для исследования, были приготовлены соответствующие 0,1М водные растворы солей. Затем раствор солей добавляли со скоростью ~ 1-2 мл/мин в 1М водный раствор аммиака; уровень pH около 9-10 поддерживали постоянным. Совместное осаждение проводили при 0-5°C и постоянном перемешивании, полученный гель смеси гидроксидов металлов фильтровали и сушили с помощью лиофильной сушки. Полученные аморфные порошки прокаливали при 450, 600 и 800°C в течение 2 часов. Исследование образцов проводилось с помощью дифференциального термического анализа, рентгеноструктурного анализа и лазерной седиментографии.

Было обнаружено, что экспериментальные значения экзотермических эффектов кристаллизации ксерогелей хорошо согласуются со значением энтальпии кристаллизации кубического диоксида циркония ~ -9 кДж/моль. Было показано, что повышение температуры прокаливания до 800°C повышает дисперсность порошков при уменьшении среднего размера частиц до ~20-40%. Кристаллизация кубических твердых растворов при температуре 450°C подтверждается рентгеноструктурным анализом, что хорошо согласуется с данными фазовых диаграмм In₂O₃-ZrO₂.

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда №23-19-00236.

МЕЖФАЗНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА РАСТВОР СОЛИ - ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД

Гулина Л.Б., Мельничук Е.Ю., Петров А.В., Мурин И.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

l.gulina@spbu.ru

Большинство фторидов металлов являются уникальными материалами, обладающими, в частности, высокой ионной проводимостью и перспективными оптическими свойствами. Они находят широкое применение при создании твердотельных источников тока, стекол, сенсоров, оптоионных приборов, сцинтилляторов, биоактивных продуктов и медицинских препаратов. Для синтеза фторидов металлов используются различные методы: кристаллизация и стеклообразование из расплава, механохимический и сольвоотермальный подходы, осаждение из раствора и др. Однако при получении таких материалов часто возникают проблемы, связанные с образованием полиморфных модификаций, что затрудняет получение однофазного продукта. Так, при низкотемпературном синтезе PbF_2 в растворе возможно формирование α -модификации со структурой котуннита ($Pnma$) и флюоритовой β -фазы ($Fm\bar{3}m$) [1]. EuF_3 может кристаллизоваться в ромбической $Pnma$ решетке или иметь тисонитовую ($P\bar{3}c1$) структуру. Недавно установлено [2], что ScF_3 кристаллы могут иметь не только кубическое $Pm\bar{3}m$ строение, но и гексагональную $P6/mmm$ решетку. Есть и другие подобные примеры систем на основе неорганических фторидов, склонных к совместной кристаллизации и полиморфизму. Для установления контролируемых маршрутов кристаллизации и оптимальных условий получения однофазных продуктов необходимо детальное исследование влияния различных факторов на формирование твердых веществ в кристаллическом состоянии.

Цель представленной работы – изучение особенностей межфазной кристаллизации ряда фторидов металлов при их образовании на поверхности водного раствора соли под действием газообразного фторирующего агента (HF). В таких условиях синтеза реализуется уникальная возможность не только задавать стартовые значения концентраций прекурсоров, их соотношения, состава и pH растворов, но и контролировать диффузию реагентов в зону взаимодействия [3]. На конкретных примерах формирования кристаллов ScF_3 и PbF_2 в докладе обсуждается, как влияют состав, концентрация и pH растворов, а также величина пересыщения в зоне реакции на границе раздела фаз на зародышеобразование и морфогенез образующихся кристаллов.

Выполненное исследование демонстрирует, что в условиях межфазного взаимодействия появляется возможность настраивать маршрут кристаллизации и направленно получать в условиях «мягкой» химии без термообработки кристаллы фторидов металлов определенной морфологии и кристаллического строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 25-79-20013.

1. Бучинская И.И., Федоров П.П. *Успехи химии*, 2004, 73(4), 404-434.
2. Kasatkin I.A., Gulina L.B., Platonova N.V., Tolstoy V.P., Murin I.V. *CrystEngComm*, 2018, 20, 2768-2771.
3. Гулина Л. Б., Толстой В. П., Мурин И. В. *ЖНХ*, 69(3), 272-285.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ ГУАНИДИНА-ЦИНКА С НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Сороколетова Н.А., Арсентьев С.С., Серебров Е.И., Беляев С.Н., Белов Д.В.

Институт прикладной физики Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
n.sorokoletova@ipfran.ru

В настоящее время одним из немногих нелинейно-оптических материалов, из которых возможно выращивание крупногабаритных монокристаллов, является дигидроортофосфат калия (KDP). Известно, что неорганические монокристаллы обладают лучшими термическими и механическими свойствами в сравнении с органическими монокристаллами [1]. Органические кристаллы демонстрируют превосходные нелинейно-оптические свойства, однако большинство из них образованы слабыми ван-дер-ваальсовыми и водородными связями, вследствие чего они мягкие и труднообрабатываемые.

Большинство полуорганических монокристаллов обладает схожей величиной оптической нелинейности с органическими кристаллами, что сочетается с удовлетворительными механическими и термическими свойствами неорганического материала [2].

В данной работе синтезированы двойные соли гуанидина-цинка (сульфат, ацетат, фосфат, фосфит и др.), получены и охарактеризованы их кристаллы. Изучены их ИК- и КР-спектры. С помощью метода рентгенофазового анализа установлены пространственные группы полученных кристаллов.

С помощью метода Курца-Перри было установлено, что генерация второй гармоники кристаллов двойных солей гуанидина-цинка в 1,5–2 раза эффективнее KDP.

1. M. D. Aggarwal, J. Choi, W. S. Wang, K. Bhat, R. B. Lal, A.D. Shields, B. G. Penn, D. V. Frazier. *J. Cryst. Growth*, 2004, **179**, 1999.
2. V. Siva Shankar, R Siddheswaran, T. Bharthasarathi, P. Murugakoothan. *J. Cryst. Growth*, 2009, **311**, 2709-2713.

РОСТ ИЗ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Кулишов А.А.¹, Лясникова М.С.¹, Юрасик Г.А.¹, Афиногентова А.В.², Постников В.А.^{1,2},
Волошин А.Э.^{1,2}

¹*Отделение Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия,*

²*НИТУ МИСИС, Москва, Россия,*
adakyla1255@gmail.com

В настоящее время для исследований в области физики высоких энергий в качестве детектирующих элементов органические сцинтилляторы становятся все более востребованными. Детекторы на основе органических сцинтилляторов внесли большой вклад в нейтринную физику и физику элементарных частиц, зарегистрировав нейтрино и антинейтрино с энергиями в диапазоне от нескольких сотен кэВ до нескольких десятков

МэВ [1,2]. Наиболее просты в изготовлении сцинтилляторы на основе жидких, пластиковых и поликристаллических люминесцентных материалов. Однако сцинтилляционные детекторы на основе органических монокристаллов обладают наибольшим световыходом, высокой прозрачностью к собственному излучению и лучшим спектральным разрешением [3].

В работе представлены результаты исследования роста из растворов, оптико-люминесцентных и сцинтилляционных свойств монокристаллов на основе антрацена, пара-терфенила, стильбена и толана с целью использования их в качестве элемента сцинтилляционного детектора. Исследования показали, что полученные органические монокристаллы имеют высокий потенциал для применения их в качестве сцинтилляционных детекторов.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов”.

1. Longo E. Calorimeters:// J. Phys. 2009. V. 160. P. 012042.
2. Takayuki Yanagida, Kenichi Watanabe, Yutaka Fujimoto // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2015. – V.784. – P.111 – 114
3. Birks J.B. The Theory and Practice of Scintillation Counting: International Series of Monographs on Electronics and Instrumentation. Pergamon Press Ltd, 1967. 662 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ СЛОЕВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ

Кравченко А.С.¹, Данилов Ю.А.^{1,2}, Вихрова О.В.², Здоровейщев Д.А.¹, Крюков Р.Н.^{1,2},
Лесников В.П.², Нежданов А.В.¹

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия,*

²*Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
alina272002@mail.ru*

Углеродные пленки представляют значительный практический интерес. Они могут применяться как активные и пассивные материалы в приборах спиновой и оптической электроники. Важной является задача разработки методов нанесения углеродных слоев на различные поверхности, а также их модифицирования.

В настоящей работе представлены результаты исследования свойств углеродных слоев (С-слоев), изготовленных методом импульсного лазерного нанесения (ИЛН) в вакууме. Для распыления мишени (пирографита) использован АИГ:Nd лазер, работающий на второй гармонике (532 нм), с длительностью импульса 10 нс, частотой повторения 15 Гц и плотностью энергии в импульсе 250 мДж. Лазерное излучение сфокусировано на мишени в пятно площадью ~1.5 мм². Образовавшийся поток лазерной плазмы попадает на подложку, которая обычно нагревается до $T_g = 200\text{--}500^\circ\text{C}$. Скорость нанесения С-слоев составляет ~0.2 нм/с. В качестве подложки использованы монокристаллические пластины Si, Ge или GaAs, а также структуры SiO₂/Si. Для изучения свойств С-слоев использованы

методы комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, измерения эффекта Холла.

Изготовлены и исследованы две серии образцов. Для получения первой серии использовали распыление составной мишени пирографит/Fe, в которой пирографит занимает сектор $\sim 90^\circ$ окружности, описываемой лазерным лучом на мишени. Принимая во внимание низкую скорость распыления Fe (менее 3 нм/с) и скорость вращения мишени ~ 20 об./мин, можно предположить почти однородное легирование растущего С-слоя железом. Вторая серия образцов представляла собой периодические структуры С/Fe, включающие 5 повторений С(50 с)/Fe(90 с) с покровным С-слоем (50 с).

Исследование КРС нелегированного С-слоя ($T_g = 500^\circ\text{C}$) позволяет идентифицировать его как пленку, состоящую из графеновых зерен. Однородно легированный железом С-слой, выращенный при 500°C , показывает узкие пики G (1601 см^{-1}) и D (1382 см^{-1}), а также хорошо разрешимые пики 2D (2754 см^{-1}) и D+D' (2976 см^{-1}). Легирование Fe при повышенной до 500°C температуре не привело к ухудшению структуры С-слоя (число графеновых слоев в зерне равно 4–5, а размер зерна составляет 7 нм). Введение железа при нанесении периодической структуры при 400°C также не привело к ухудшению структуры по сравнению с нелегированным С-слоем. Магнитолевая зависимость коэффициента Холла для периодической структуры является нелинейной, причем выход на линейный участок (на насыщение намагниченности) происходит при полях 7–8 кЭ. Показано, что легированные Fe углеродные структуры, выращенные при температурах $400\text{--}500^\circ\text{C}$ являются ферромагнитными. Механизм магнетизма в структурах С/Fe требует дальнейшего исследования в связи с перспективами их применения в системах записи информации.

Работа была выполнена при поддержке министерства науки и высшего образования РФ (госзадание FSWR-2023-0052).

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИАМИДОВ-12 РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ С N-МЕТИЛПИРРОЛИДОМ

Лебедева Т.Н., Новиков И.В., Баско А.В., Почивалов К.В.

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

Растущие темпы производства требуют быстрого решения вопроса создания и испытания прототипов изделий. Одним из таких решений является технология селективного лазерного спекания (СЛС). СЛС подразумевает послойное сплавление частиц полимерного или металлического порошка с целью создания монолитного изделия.

Наиболее широко используемым в данной технологии полимером является полиамид-12 (ПА-12). Порошки из ПА-12 обладают оптимальными теплофизическими свойствами и хорошей сыпучестью при относительно невысокой стоимости, а получаемые из них изделия характеризуются высокой прочностью.

Для разработки новой технологии получения порошков для СЛС было изучено с помощью оригинального оптического метода термическое поведение смеси полимера с растворителем, в результате чего построены квазиравновесные диаграммы состояния (см. рисунок) систем ПА-12 различной молекулярной массы (ММ) – N-метилпирролидон (NMP).

Линия ABC на диаграмме состояния отражает зависимость температуры полной аморфизации полимера от состава исходной смеси, а линия BD отражает температурную зависимость степени набухания частично кристаллического ПА-12 в НМП. В области I смеси гомогенны, в области II смеси представляют собой однородный на макроуровне гель – раствор НМП в аморфных областях полимера, а в области III такой гель сосуществует с практически чистым НМП. Видно, что при изменении молекулярной массы полимера положение пограничных линий практически не меняется. Незначительное смещение линии BD в область более низких температур с ростом молекулярной массы связано с тем, что более высокомолекулярные образцы имели несколько меньшую степень кристалличности, что подтверждено методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Анализ диаграммы состояния позволил определить область концентраций и температур получения гомогенных смесей для приготовления порошков методом термически индуцированного фазового распада.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 25-29-00099.

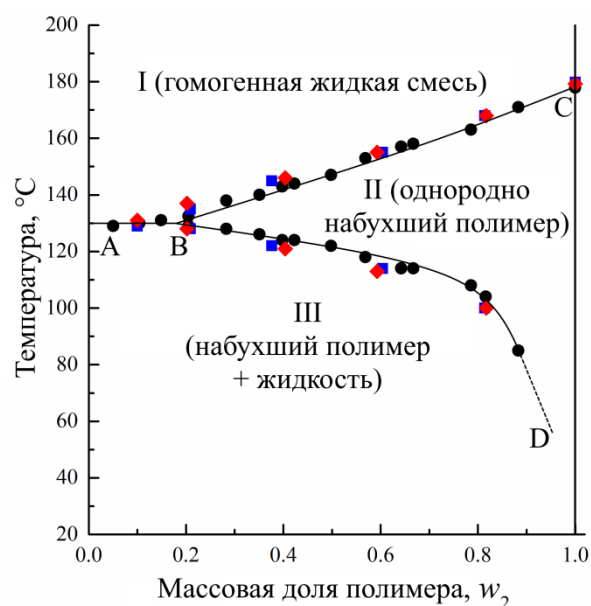


Рисунок. Квазиравновесные диаграммы состояния смесей ПА-12 различной ММ с НМП. Черные круги отвечают образцу ПА-12 с наименьшей, а красные ромбы – с наибольшей ММ.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА С ТИМОЛОМ: ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СОКРИСТАЛЛОВ

Баско А.В.¹, Лебедева Т.Н.¹, Почивалов К.В.², Легков С.А.², Костина Ю.В.²

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

²Институт нефтехимического синтеза Российской академии наук, Москва, Россия

avb@isc-ras.ru

Сокристаллы – это твердые соединения, в которых два или более вещества формируют общую кристаллическую решетку обычно в строгом стехиометрическом соотношении друг с другом. К отдельному классу относятся полимерные сокристаллы, в которых один или более компонентов имеет макромолекулярную природу. Как известно, в частично кристаллических полимерах в образовании дальнего порядка участвуют не макромолекулы как целое, а их элементарные звенья. В результате в силу запутанности макромолекул, стерических затруднений и кинетических факторов полимеры на практике оказываются не способны достичь 100% степени кристалличности. Реальные образцы частично кристаллических полимеров состоят из кристаллических областей, в которых имеет место дальний порядок в расположении звеньев, и аморфных областей, состоящих

из петель, проходных цепей и свободных концов макромолекул. Обычно ЧК полимеры при кристаллизации формируют ламеллярную структуру, в которой плоские кристаллические области чередуются с аморфными областями сопоставимого объема. Поскольку взаимодействие с низкомолекулярным кристаллическим веществом не изменяет механизма формирования ламеллярной структуры, такая структура фиксируется и в образцах, содержащих полимерные сокристаллы, с той лишь разницей, что кристаллические области содержат молекулы низкомолекулярного вещества. Очевидно, что возможность формирования полимерных сокристаллов оказывает существенное влияние на термическое поведение смесей и соответственно топологию диаграммы состояния системы в координатах температура – состав.

В данной работе впервые показано, что в смесях полиэтиленоксида с тимолом возможно образование полимерных сокристаллов (водородно-связанных комплексов), в которых на три мономерных звена полиэтиленоксида приходится две молекулы тимола. В докладе представлены результаты детального изучения термического поведения смесей различного состава оптическим методом, методом дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии. Впервые построена диаграмма состояния смеси, содержащая шесть областей: область однородных молекулярных смесей расплавов низкомолекулярных веществ, область сосуществования таких смесей с кристаллами тимола, три области макроскопически однородных гелей – растворов тимола в аморфных областях частично кристаллического полимера, в которых роль узлов сетки выполняют либо кристаллиты полиэтиленоксида, либо полимерные сокристаллы, либо и те, и другие кристаллиты, а также область, в которой гели с узлами сетки в виде полимерных сокристаллов сосуществуют с избытком кристаллов тимола. В докладе также представлены результаты изучения взаимодействия образцов, содержащих полимерные сокристаллы с низкомолекулярными веществами, отличающимися различным термодинамическим сродством по отношению к компонентам обсуждаемой бинарной смеси: водой и изопропанолом.

СТРУКТУРНО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ НОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Блатова О.А.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
olga_blatova@mail.ru

Комбинированный геометрико-топологический подход, реализованный в программном пакете ToposPro (<https://topospro.com>) был использован нами для анализа кристаллических структур 7551 бинарных интерметаллических соединений, которые депонированы в Базе данных неорганических кристаллических структур (ICSD). Каждая структура была представлена двумя моделями: 1) топологической моделью периодической атомной сетки и 2) геометрической моделью разбиения Вороного кристаллического пространства. В рамках первой модели мы выявили 949 топологических типов (уникальных способов организации сетки атомных связей), 20 из которых охватывают 57% всей выборки. Используя недавно разработанную топологическую сеточную модель реконструктивных превращений в твердых телах, мы описали возможные механизмы реконструктивных фазовых переходов между наиболее распространенными

топологическими типами и выявили ключевую роль объемно-центрированной решетки в этих переходах. Модель разбиения Вороного позволила нам ввести понятие равномерности всей структуры, а также окружения отдельных атомов; равномерность оценивается вторым моментом инерции атомных полиэдров Вороного. Мы показали, что структуры с низким значением равномерности либо содержат ошибки в кристаллографических данных, либо имеют существенно направленные межатомные связи. Предложенные критерии равномерности использованы нами для разработки веб-сервиса для оценки степени добротности интерметаллической структуры; веб-сервис доступен по адресу <https://structurestability.topcryst.com/>.

Две указанных модели использованы нами для разработки метода моделирования новых кристаллических структур интерметаллидов. Сущность метода заключается в разбиении структуры металла на две непересекающиеся взаимопроникающие атомные сетки посредством понижения пространственной симметрии исходной структуры и разрыва определенной части межатомных контактов. Затем одну из взаимопроникающих сеток удаляют из структуры, обеспечивая тем самым появление системы пустот и каналов в оставшейся сетке. Эту систему моделируют с помощью натурального тайлинга, построенного на оставшейся сетке. Натуральный тайлинг представляет собой разбиение кристаллического пространства на минимальные трехмерные клетки (натуральные тайлы), образованные кольцами атомной сетки. Центры тайлов указывают на возможные положения атомов внедрения в исходную атомную сетку. Таким образом можно смоделировать структуры как известных бинарных интерметаллидов, так и новые гипотетические структуры, стабильность которых затем исследуется прецизионными расчетами в рамках теории функционала электронной плотности. Рассмотрен ряд примеров применения данного метода и показана взаимосвязь между кристаллическим строением чистых металлов и образованных ими бинарных фаз.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект № 24-23-00117).

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ GaAs НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ С АМФОТЕРНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Сибирев Н.В.^{1,2}, Сошников И.П.^{3,4}, Илькив И.В.^{1,3}, Убыйвовк Е.В.^{1,4}, Штром И.В.^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Алферовский университет, Санкт-Петербург, Россия

⁴ ФТИ им. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

n.sibirev@mail.spbu.ru

Нитевидные нанокристаллы (ННК) на основе A3B5 соединений являются перспективными структурами для применения в приборах опто- и наноэлектроники [1]. Важнейшим условием использования ННК в качестве активных элементов является не только выращивание ННК с заданными морфологическими параметрами, но и формирование профиля ННК с заданным типом и уровнем легирования.

При росте объемных A3B5 материалов методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) для легирования n-типа обычно используют элементы подгрупп углерода и кислорода. Рост ННК происходит по механизму ПЖК, основанному на снижении барьера кристаллизации под каплей катализатора. В качестве материала катализатора роста

обычно используются Au или металлы группы бора, входящие в состав A_3B_5 ННК. Низкая растворимость элементов группы азота в таких катализаторах приводит к инверсии типа проводимости, т.е. Si встраивается на место As и обеспечивает p-тип легирования. Использование элементов группы кислорода затруднительно при МПЭ росте. Т.о. стандартные способы легирования n-типа при росте ННК по механизму ПЖК методом МПЭ являются проблемными.

В докладе представлены результаты исследований роста GaAs ННК с катализаторами металлами группы углерода: Sn и Pb [1]. И Sn, и Pb довольно хорошо растворяют As и Ga при различных условиях (Эвтектика Pb-As и Sn-As образуются при 291°C и 579°C 6.85% и 60.8% As, соответственно). Т.о. появляется перспектива роста GaAs ННК с As обогащенным амфотерным катализатором и возможностью легирования n-типа GaAs ННК кремнием (Si замещает Ga). Рост GaAs ННК с Pb и Sn катализатором имеет ряд ограничений. Атомы Pb и Sn могут встраиваться в решетку GaAs. Анализ показывает, что рост GaAs ННК с амфотерным катализатором может также приводить к выпадению частиц SiAs в GaAs, а не легированию.

В докладе впервые представлены результаты исследований роста GaAs ННК с Sn катализатором методом МПЭ. Продемонстрирована возможность легирования GaAs ННК Si при росте с Sn и/или Pb катализаторами. Рассматривается специфика легирования в трех режимах роста GaAs ННК: с каплей катализатора богатой As, с каплей катализатора богатой Ga, и с каплей катализатора, обедненной обоими элементами. То есть Si в зависимости от режима роста GaAs ННК будет то замещать атомы Ga, то встраиваться на место As.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ № 129360164.

1. I. V. Shtrom, N. V. Sibirev, I. P. Soshnikov, I. V. Ilkiv, E. V. Ubyivovk, R. R. Reznik, and G. E. Cirlin, *Nanomaterials*, 2024, **14**, 1860

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Славнов Т.Д., Блатова О.А., Блатов В.А.

*Международный научно-исследовательский центр теоретического материаловедения,
Самара, Россия
t_slavnov@inbox.ru*

Проведен анализ реконструктивных твердофазных переходов в интерметаллических соединениях на основе формализма сеточной топологической модели. При данном подходе твердофазные переходы рассматриваются как трансформации атомных сеток, сопровождающиеся разрывом части межатомных связей (ребер сетки) и/или формированием новых ребер с образованием соответственно подсетки или надсетки.

Обнаружено два варианта топологического перехода. *Прямой переход* осуществляется посредством обрыва или образования связей в сетке исходной фазы с непосредственным образованием сетки конечной фазы. Примером является переход между структурными типами α -W (ОЦК, топологический тип **bccu-x**) и Ni_2In (топологический тип **nin**). *Переход через промежуточное состояние* наблюдается, когда конечная фаза не

описывается подсеткой или надсеткой исходной фазы. В этом случае требуется одновременно оборвать некоторые ребра исходной сетки и образовать новые. При этом образуется промежуточная фаза, содержащая ребра как исходной, так и конечной сеток, т.е. являющаяся их общей надсеткой. Ребра, общие как для исходной, так и для конечной сеток, образуют их общую подсетку, описывающую часть структуры, не подвергающуюся реконструкции. На рисунке представлен подобный переход между структурным типом β -W (топологический тип **bet**) и **bcu-x**.

Переходы обоих типов проходят при пространственной симметрии, описываемой общей подгруппой пространственных групп исходной, конечной и промежуточной фаз. Эта симметрия может быть определена при анализе симметрии соответствующих атомных сеток. Так, переходы, рассмотренные на рисунке, происходят при максимальной симметрии $P2_1/c$ и Cc . Соответствующие пространственные группы являются общими подгруппами $Im\bar{3}m$ сетки ОЦК (**bcu-x**) и группы симметрии $P6/mmm$ структурного типа Ni_2In (**nin**), а также $Im\bar{3}m$ и группы симметрии $Pm\bar{3}n$ структурного типа β -W (**bet**) соответственно.

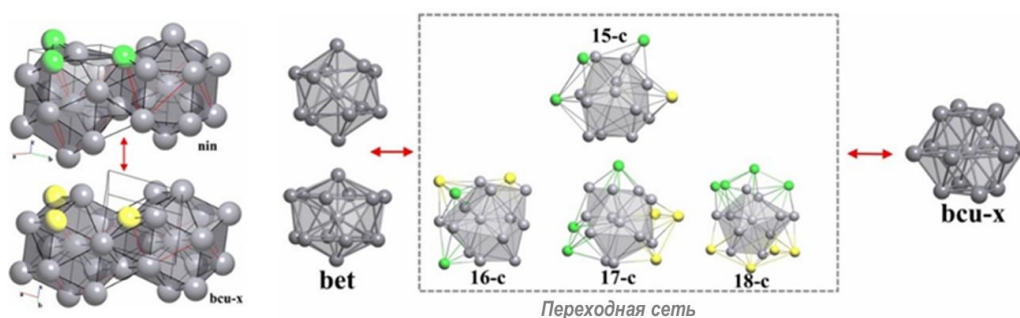


Рисунок. Топологический переход между **bcu-x** (ОЦК) и **nin** (структурный тип Ni_2In) (слева). Показаны координационные полиэдры неэквивалентных атомов, жёлтым и зелёным цветом помечены атомы, с которыми связи должны быть образованы (в **nin**) или разорваны (в **bcu-x**). Переход **bcu-x** – **bet** (β -W) (справа). Жёлтым цветом обозначены атомы, с которыми необходимо разорвать связь у **bcu-x** чтобы образовалась подсетка промежуточного состояния, а зелёным цветом – связи, которые необходимо разорвать у **bet** чтобы образовалась подсетка промежуточного состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 24-43-00117).

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ TiO_2 В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ БИОТЕМПЛАНТНОМ СИНТЕЗЕ

Овчинников Н.Л., Бутман М.Ф., Виноградов Н.М., Морозов Д.В., Гордина Н.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

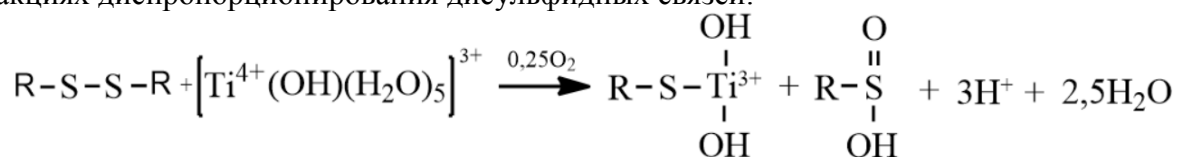
Диоксид титана (TiO_2) остается одним из наиболее востребованных материалов в фотокатализе. Для повышения его фотоактивности в литературе предложены различные методы синтеза, основанные как на варьировании морфологии создаваемых материалов, так и допировании TiO_2 разными элементами. Одна из перспективных стратегий синтеза TiO_2 основана на биомиметических принципах, когда материал со сложной иерархической структурой может быть получен с использованием биологических темплатов, в качестве которых обычно используются волокна растительного и животного происхождения.

Ранее при синтезе фотокатализаторов TiO_2 для пропитки биотемплатов использовались титансодержащие золи с размером частиц 10–50 нм. Нами предложено применить истинные растворы, содержащие полигидроксокомплексы титана с размером 1–2 нм, с интенсификацией пропитки в мягких гидротермальных условиях (115 °С, 170 кПа) волокон целлюлозы ($\text{TiO}_2\text{-cell}$), льна и овечьей шерсти ($\text{TiO}_2\text{-fl}$ и $\text{TiO}_2\text{-w}$) с последующим отжигом при 600 °С для удаления темплата. По сравнению с растительными волокнами свойства волокон шерсти как биотемплата уникальны благодаря их чрезвычайно сложной морфологии с иерархическим разнообразием нано- и микроструктур, образованных многослойной кутикулой и кортексом, а также химическим составом кератиновых белков. В частности, наличие цистина может играть важную роль в кристаллизации TiO_2 . Эта аминокислота обычно соединяет две соседние пептидные цепи ковалентной дисульфидной связью, которая может разрываться в гидротермальных условиях, образуя, таким образом, центры хемосорбции прекурсора TiO_2 .

В случае $\text{TiO}_2\text{-cell}$ и $\text{TiO}_2\text{-fl}$ полученные фотокатализаторы сохраняют волокнистую структуру темплата и на микроуровне представляют собой зернистую структуру агломерированных кристаллитов TiO_2 . В случае $\text{TiO}_2\text{-w}$ образуются кораллоподобные структуры. Для всех биотемплатов получаются двухфазные гетеросистемы, содержащие анатаз и рутил с размером кристаллитов в диапазоне 15–60 нм. При этом выбор темплата позволяет варьировать в широком диапазоне значений их текстурные характеристики.

Фотокаталитическая активность образцов изучена по деструкции красителя родамин Б в водном растворе под действием УФ-облучения и видимого света ($\text{TiO}_2\text{-w}$) в сравнении с условным стандартом TiO_2 Р 25 (Degussa). Образцы $\text{TiO}_2\text{-cell}$ и $\text{TiO}_2\text{-fl}$ демонстрировали примерно одинаковую фотоактивность. Допирование $\text{TiO}_2\text{-fl}$ церием ($\text{TiO}_2\text{-Ce-fl}$) существенно повышало фотоактивность благодаря наличию пар $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Образцы $\text{TiO}_2\text{-w}$ продемонстрировали наивысшую фотоактивность благодаря эффекту самодопирования: появлению центров Ti^{3+} , которые образуются за счет восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} при пропитке шерсти гидролизрованными формами титана в реакциях диспропорционирования дисульфидных связей.



Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004)

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Самсонов В.М., Васильев С.А., Талызин И.В.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

samsonoff@inbox.ru

Для металлических наночастиц характерен выраженный гистерезис плавления-кристаллизации, т.е. заметное различие между температурами плавления T_m и кристаллизации $T_c < T_m$. Разность $\Delta T = T_m - T_c$ является основной количественной характеристикой данного гистерезиса, который наблюдается как в прямых, так и в

компьютерных экспериментах Причины столь выраженного гистерезиса плавления-кристаллизации установлены не в полной мере, и они анализируются в нашей работе [1]. Основной способ регистрации переходов плавления-кристаллизации при атомистическом моделировании отвечает регистрации скачков на температурной зависимости потенциальной составляющей $u(T)$ удельной внутренней энергии. В таких компьютерных экспериментах воспроизводится постепенный или ступенчатый нагрев кристаллических наночастиц от некоторой исходной низкой температуры до конечной температуры, заведомо отвечающей их жидкому состоянию. В [2] мы впервые предложили регистрировать плавление и предплавление наночастицы по падению до нуля степени кристалличности. Под степенью кристалличности мы понимаем долю атомов, имеющих локальное кристаллическое окружение. Было установлено, что температурная зависимость степени кристалличности более чувствительна к началу предплавления (поверхностного плавления) по сравнению с $u(T)$. К настоящему времени мы распространили подход, основывающийся на применении этой характеристики, на исследование процесса кристаллизации в монометаллических, бинарных и тернарных наночастицах.

Бинарные и многокомпонентные наночастицы (наносплавы) характеризуются разнообразием своей морфологии (частицы с однородным, в некотором приближении, распределением компонентов, Янус-структуры, наноструктуры ядро-оболочка), и морфология твердых наночастиц проявляется в специфических особенностях их плавления. Однако, для бинарных и многокомпонентных наночастиц также характерен гистерезис плавления-кристаллизации, специфика которого обуславливается, прежде всего, эффектом спонтанной сегрегации компонентов.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

1. В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, Ю.А. Рыжков. Письма в ЖЭТФ, 2016, **103**, 100-105.
2. V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, S.A. Vasilyev, V.V. Puytov, A.A. Romanov. J. Nanopart. Res., 2023, **25**, 105.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФОРМИРОВАНИЯ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ, БИНАРНЫХ И ТЕРНАРНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОАЛЕСЦЕНЦИИ И СПЕКАНИЯ

Пуйтов В.В., Талызин И.В., Самсонова И.В., Самсонов В.М.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
samsonoff@inbox.ru

В наших молекулярно-динамических экспериментах [1] было показано, что при низких температурах при спекании двух твёрдых сферических наночастиц формируется нанокристалл гантелеобразной формы (рис. 1а), а при высоких температурах – нанокристалл в форме эллипсоида (рис. 1б). Нанокристалл Au, показанный на рис. 1б, состоит из трёх ГЦК зёрен.

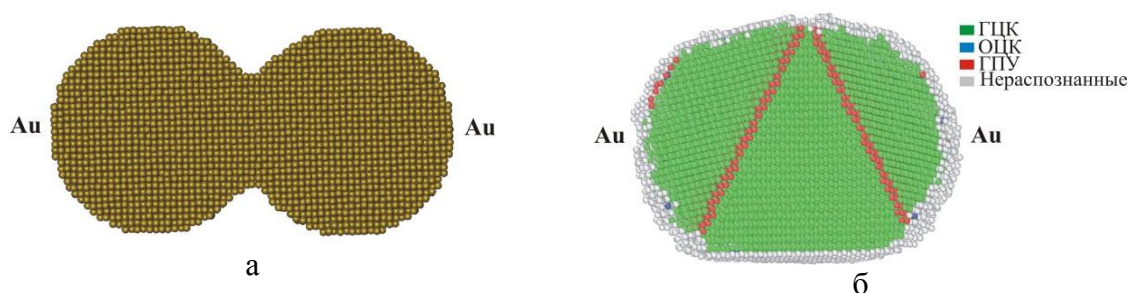


Рис. 1. Центральные сечения систем двух спекающихся твердых наночастиц Au с одинаковой ориентацией [100], состоящих из 10000 атомов каждая, после отжига в течение 2 мкс при $T = 300$ К (а) и $T = 1000$ К (б).

Рис. 2а отвечает дочерней наночастице $\text{Ag}_{1012}\text{-Cu}_{1445}$, образовавшейся при спекании наночастиц кубической формы [2]. В процессе спекания атомы Ag обволакивали частицу Cu, а дочерняя наночастица приобретала сферическую форму. Это объясняется эффектом поверхностной сегрегации Ag в наночастицах Ag-Cu. Рис. 2б демонстрирует Янус-структуру $\text{Ni}_{561}/\text{Pt}_{561}$.

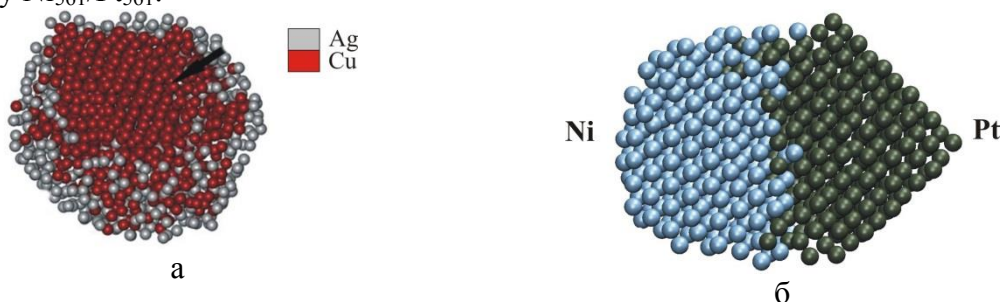


Рис. 2. Центральное сечение дочерней наночастицы $\text{Ag}_{1012}\text{-Cu}_{1445}$, образовавшейся путем спекания в течение 2,2 нс при $T = 900$ К (а); и мгновенный «снимок» Янус-структуры $\text{Ni}_{561}/\text{Pt}_{561}$, образовавшейся в результате спекания в течение 10 нс наночастиц Ni_{561} (икосаэдр) и Pt_{561} (кубооктаэдр) при $T = 600$ К (б).

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

1. V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, V.V. Puytov, S.A. Vasilyev, A.A. Romanov, M.I. Alymov. *J. Chem. Phys.*, 2022, **156**, 214302.
2. V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, S.A. Vasilyev, V.V. Puytov, A.A. Romanov. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2025, **99**, No. 2, 375–384.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Al-Ni-Co-(Nd, Gd, Tb)

Русанов Б.А.¹, Мухаметзянов Т.А.², Сидоров В.Е.¹

¹Уральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия

²Казанский федеральный университет, Казань, Россия

rusanov@uspu.ru

Аморфные сплавы на основе алюминия с переходными (ПМ) и редкоземельными металлами (РЗМ) активно исследуются в последние годы благодаря высоким значениям

механических свойств и высокой коррозионной стойкости. Аморфизация таких сплавов достигается путём быстрой закалки со скоростями до 10^6 К/с, а наиболее распространённым методом для достижения такой скорости охлаждения расплава является метод спиннингования – инжектирование расплава на вращающийся водоохлаждаемый медный диск. Кинетика и механизм кристаллизации аморфных сплавов Al-ПМ-РЗМ является предметом изучения многих научных групп, ввиду выделения упрочняющих (в том числе метастабильных) фаз. В настоящей работе исследована кристаллизация аморфных сплавов Al-Ni-Co-(Nd, Gd, Tb) методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и сверхбыстрой калориметрии.

Аморфные сплавы Al-Ni-Co-(Nd, Gd, Tb) с различным соотношением никеля и кобальта получены в защитной атмосфере аргона методом спиннингования в виде лент шириной 5 мм и толщиной 45 мкм. Исходные сплавы для получения аморфных лент получены из чистых металлов в электродуговой печи в защитной атмосфере аргона. Структура полученных образцов изучена методами дифракции рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. ДСК-анализ проведён со скоростями нагрева 0,16, 0,33, 0,66 К/с. Эксперименты по сверхбыстрой калориметрии проведены со скоростями нагрева до 10^4 К/с.

По результатам ДСК-анализа установлено, что аморфные ленты Al-Ni-Co-(Nd, Gd, Tb) кристаллизуются в несколько стадий (от 3 до 4), а процесс кристаллизации проходит в широком температурном интервале (до 250 К). Для всех составов характерно выделение на первой стадии кристаллизации частиц ГЦК-Al, дальнейший нагрев приводит к образованию метастабильной фазы $Al_{19}Ni_5PZM_3$, которая препятствует дальнейшему росту кристаллов алюминия. По данными сверхбыстрой калориметрии впервые обнаружена температура стеклования T_g . Кроме того, показано изменение вида процесса кристаллизации при скорости нагрева 10^4 К/с.

Полученные результаты позволяют рассчитать время зародышеобразования наночастиц алюминия в аморфной матрице, а также оценить кинетический режим данного процесса. Данные об образующихся фазах и энергии их активации при сверхбыстром нагреве могут стать основой для дальнейших исследований процессов перехода аморфных сплавов в кристаллическое состояние.

СЕГРЕГАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Жигунов Д.В., Луцай А.В., Романов А.А., Пуйтов В.В., Талызин И.В., Самсонов В.М.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
samsonoff@inbox.ru

Химическую сегрегацию, т.е. пространственное разделение компонентов сплава или наносплава, можно рассматривать как явление родственное адсорбции. Однако, вводя понятие адсорбции, Дж. В. Гиббс имел в виду «сгущение» тех или иных компонентов в тонком поверхностном слое, тогда как сегрегация может качественно изменять морфологию объекта в целом. Наибольший интерес проявляется к поверхностной сегрегации. Наши результаты молекулярно-динамического и термодинамического моделирования свидетельствуют о том, что равновесная поверхностная сегрегация

возрастает с уменьшением температуры [1-3]. Однако при уменьшении температуры резко замедляется кинетика сегрегации, что затрудняет ее наблюдение в молекулярно-динамических (МД) экспериментах. В связи с этим, для активизации процесса сегрегации и приближения, насколько это возможно, к равновесной ситуации, в [1-3] нами был предложен и апробирован алгоритм МД моделирования, предусматривающий плавление твердой наночастицы, быстрое охлаждение (закалку) до заданной температуры и релаксацию (отжиг) при выбранной конечной температуре. В результате кристаллизации бинарных нанок капель обычно образуются нанокристаллы, демонстрирующие поверхностную сегрегацию одного из компонентов, например, Pd в наночастицах Pt-Pd (рис. 1а). Однако, если МД моделирование дополнено оптимизацией конечных конфигураций по методу Монте-Карло, то возможна самосборка сложной наноструктуры ядро-оболочка Pd@Pt@Pd, в которой Pd образует ядро частицы, а промежуточный слой из атомов Pt отделяет его от наружной оболочки из атомов Pd (рис. 1б). В редких случаях возможна самосборка Янус-структур, например, наноструктуры Ni-Cr (рис. 1в).

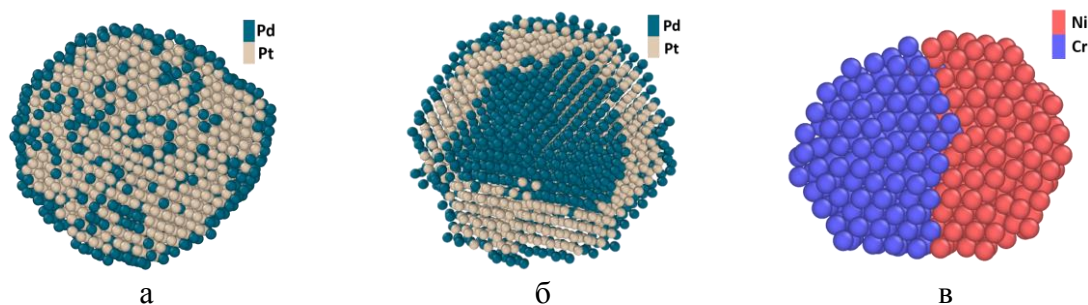


Рис. 1. Паттерны нанокристаллов, формирующихся при затвердевании металлических нанок капель: поверхностная сегрегация Pd в наночастицах Pt-Pd (а); самосборка двухоболочечных наноструктур Pd@Pt@Pd (б); самосборка Янус-структуры Ni-Cr (в).

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

1. V.M. Samsonov, A.G. Bembel, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev, I.V. Talyzin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, **133**, 1207-1217.
2. В.М. Самсонов, И.В. Талызин, А.Ю. Картошкин, М.В. Самсонов. *Физика металлов и металловедение*, 2019, **120**, 630-636.
3. V.M. Samsonov, A.A. Romanov, I.V. Talyzin et al. *Metals*, 2023, **13**, 1269.

APPLICATION OF NMR METHODS IN THE STUDY OF CONFORMERS AND CRYSTAL NUCLEATION

Khodov I.A.

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

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy is a powerful and versatile analytical technique widely employed to investigate molecular structure, dynamics, and interactions in solution and solid states. This presentation reviews recent advancements in applying NMR

methods to study molecular conformers and their role in the early stages of crystal nucleation. Through chemical shift analysis, coupling constants, and nuclear Overhauser effect (NOE) measurements, NMR enables detailed identification and characterization of conformational states and their interconversion kinetics via dynamic NMR experiments. Temperature-dependent NMR further allows quantitative assessment of conformer populations and energy barriers. In the context of crystallization, NMR techniques such as relaxation and diffusion measurements provide insight into transient pre-nucleation aggregates and molecular assemblies that precede nucleation events. Solid-state NMR, including Magic Angle Spinning (MAS), complements these studies by revealing molecular packing and conformational order within nascent crystals. Recent developments in hyperpolarization and enhanced sensitivity methods expand the scope of NMR to detect low-concentration species involved in nucleation. Integrating NMR data with computational modeling and complementary analytical tools deepens the understanding of the molecular mechanisms driving conformational dynamics and nucleation, facilitating the rational design of crystalline materials with tailored properties.

This research was funded by the grant of the Russian Science Foundation (project no. 24-23-00318).

РОСТ КРИСТАЛЛОВ ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ EDTA

Грибко В.В.¹, Вильченко С.А.²

¹ *Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*

² *ННГУ им. Н. И. Лобачевского, физический факультет, кафедра кристаллографии и экспериментальной физики, Нижний Новгород, Россия*
gribko@ipfran.ru

Согласно имеющимся данным, этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA) может выступать эффективной модифицирующей добавкой, улучшающей как процесс кристаллизации, так и физические свойства выращиваемых кристаллов. Добавление EDTA в ростовые растворы приводит к улучшению морфологии растущей грани кристалла и однородности, снижению количества дефектов. Механизм действия EDTA основан на ее уникальной способности к образованию устойчивых координационных соединений с ионами переходных металлов (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+}), присутствие которых в ростовых растворах обусловлено: технологическими примесями в исходных реактивах, процессами коррозии кристаллизационного оборудования, неизбежными загрязнениями при промышленном производстве. В большей мере вредоносному воздействию примесей подвержены скоростные методы выращивания [1,2], поэтому задача сохранения качества ростовых растворов на длительные промежутки времени в таких методах стоит более остро.

В настоящей работе приведены данные по влиянию концентрации EDTA в ростовых растворах на кинетику роста граней призмы и бипирамиды, а также на ряд оптических свойств кристаллов, выращенных из таких растворов. В ходе работы было установлено, что при добавлении EDTA в ростовые растворы увеличивается нормальная скорость роста обеих граней кристалла. Однако, эффект увеличения нормальной скорости роста граней более выражен для грани призмы кристалла. Более выраженный положительный эффект EDTA на скорость роста грани призмы вызван тем, что примеси

ионов металлов, а именно Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , активно адсорбируются на гранях призмы и приводят к блокированию движения элементарных ступеней, заставляя их группироваться в макроступени.

Из кристаллов, выращенных методом скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов из растворов с добавлением EDTA (от 0 до 0.5 моль%), были изготовлены образцы для оптических исследований. Образцы, выращенные из растворов с EDTA, показывают большее пропускание на интервале длин волн 200-375 нм по отношению к контрольным. Эти результаты согласуются с предположением о том, что EDTA способствует подавлению включения примесей в кристаллическую решетку.

Полученные результаты открывают новые возможности для промышленного производства кристаллов KDP высокого оптического качества для нелинейно-оптических устройств.

1. N.I. Zaitseva, L. Carman. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2001, **43(1)**, 1-118
2. Н.Андреев, А.Бабин, В.Бредихин, В.Ершов. *ФОТОНИКА*, 2007, **5**, 34-37.

ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОЦЕССА НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ, ПРОЗРАЧНОСТИ И МИКРОТВЕРДОСТИ

Барнаш Я.В.^{1,2,3}, Каманина Н.В.^{1,2,3}

¹АО «НПО ГОИ им.С.И.Вавилова», отдел «Фотофизика наноструктурированных материалов и устройств, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский Электротехнический университет «ЛЭТИ», кафедра «Фотоника», Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский институт ядерной физики – Курчатовский национальный научный центр, Гатчина, Россия
barnash.yaroslav@yandex.ru; nvkamanina@mail.ru

В силу уникальный физико-химических свойств углеродных нанотрубок (УНТ), многие научно-технические группы проявляют интерес к данным системам с целью как допирования объема сред, так и нанесения УНТ на поверхность различных структур. Следует заметить, что основные особенности УНТ связаны с их крайне малым показателем преломления (~ 1.05 - 1.1), большой величиной модуля Юнга (~ 1.5 ТПа), а также способностью УНТ проявлять как донорные, так и акцепторные свойства.

Работа нашей научно-технической группы связана с двумя подходами в использовании УНТ: как для сенсбилизации полимеров и жидких кристаллов, так и для лазерного ориентированного осаждения УНТ на поверхность кристаллов, полупроводников, полимеров. Второй подход, с вакуумной установки и использованием CO_2 -лазера, позволяет установить батохромный сдвиг, увеличить прозрачность материалов в области их функционирования, а также увеличить микротвердость и выявить тенденцию перехода от гидрофильности к гидрофобности изучаемых материалов. Часть данных представлена на Рис.1.



Рис.1. Диаграмма изменения угла смачивания части материалов при осаждении на поверхность УНТ.

Для таких материалов, как KBr, MgF₂, BaF₂, CaF₂, LiF, др. получены обнадеживающие оптимальные параметры при ориентированном осаждении на их поверхность УНТ; частично результаты опубликованы в работах [1-3].

Заметим, что и для полимерных композиций, в том числе на основе поливинилового спирта, удалось установить увеличение угла смачивания при использовании ряда углеродных структур.

Данное исследование частично поддержано грантом РНФ, проект № 24-23-00021 (2024-2025).

1. N.V. Kamanina, P.Ya. Vasilyev, V.I. Studeonov, "Features of Nanostructured Coatings Obtained by Laser Deposition of Carbon Nanotubes", *Tech.Phys.Lett.*, **2011**, Vol. 37, No. 2, pp. 106–108.
2. Natalia Kamanina, Andrey Toikka, Yaroslav Barnash, Pavel Kuzhakov and Dmitry Kvashnin. "Advanced and Functional Structured Ceramics: MgF₂ and ZnS". *Materials*, **2022**, 15(14), 4780, 9 pages. <https://doi.org/10.3390/ma15144780>
3. Kamanina, N. Carbon Nanotube Coatings' Role in Transparency, Mechanical Hardness, and Wetting Angle Increase. *Coatings* **2022**, 12, 1279. 7 pages. <https://doi.org/10.3390/coatings12091279>

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Fe-Ni-Nb-B

Сидоров В.Е.¹, Сабирзянов А.А.², Русанов Б.А.¹, Петрова С.А.³, Ладьянов В.И.⁴,
Ардашева Д.П.⁴

¹Уральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия

²Уральский государственный университет путей сообщения, Екатеринбург, Россия

³Институт металлургии им. академика Н.А. Ватолина УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁴Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия
rusanov@uspu.ru

Аморфные и нанокристаллические сплавы на основе железа, никеля, кобальта активно исследуются благодаря их уникальным магнитомягким свойствам. Так, индукция насыщения аморфных образцов достигает 1.1 Т при коэрцитивной силе $H_C = 0.7$ А/м, наряду с этим, для тех же сплавов в кристаллическом состоянии $B_{max} = 0.2$ Т при $H_C > 1000$ А/м. Такие материалы начинают использоваться в качестве перспективных сердечников трансформаторов и других элементов электрического оборудования. В настоящей работе

впервые исследована кинетика кристаллизации и магнитная восприимчивость аморфных сплавов Fe-Ni-Nb-B с различным соотношением компонентов.

Аморфные ленты Fe-Ni-Nb-B с различным соотношением компонентов получены методом спиннингования в защитной атмосфере аргона в виде лент шириной 10 мм и толщиной 40-45 мкм. Исходные сплавы для получения аморфных образцов получены в индукционной печи. Структура полученных лент исследована методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Bruker D8 Advance. Процесс кристаллизации аморфных сплавов изучен методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) со скоростью нагрева 10 К/мин в потоке аргона. Магнитная восприимчивость сплавов Fe-Ni-Nb-B исследована на автоматизированной установке, в которой реализован метод Фарадея. Измерения проведены в защитной атмосфере гелия в режиме нагрева из аморфного состояния до температуры 1800 К и последующего охлаждения из жидкого состояния в кристаллическое до комнатной температуры.

По результатам ДСК установлено, что процесс кристаллизации аморфных лент Fe-Ni-Nb-B зависит от концентрации бора в составе сплавов. Показано, что при концентрации 12 – 15 ат. % кристаллизация проходит в две стадии, а повышение концентрации бора до 20 ат. % приводит к существенному изменению вида экзотермических реакций при нагреве и основной кристаллической фазой является ГЦК $(\text{Ni,Fe})_{20}\text{Nb}_3\text{B}_6$. Установлено, что температуры Кюри аморфных лент существенно ниже, чем кристаллических. Однако в жидком состоянии температурные зависимости магнитной восприимчивости могут быть описаны обобщённым законом Кюри-Вейсса. Из экспериментальных данных рассчитаны параметры электронной структуры расплавов Fe-Ni-Nb-B: парамагнитная температура Кюри, эффективный магнитный момент и плотность электронных состояний на уровне Ферми. Полученные результаты могут использоваться при разработке новых устройств на основе магнитомягких материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 25-23-00049.

ПУТИ СОЗДАНИЯ ОРИЕНТИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ОРИЕНТАЦИЕЙ ЖК - МОЛЕКУЛ

Корягин С.А.^{1,2}, Горбунов А.А.¹, Кужаков П.В.^{2,3}, Каманина Н.В.^{1,2,3}

¹ Санкт-Петербургский Электротехнический университет «ЛЭТИ», кафедра «Фотоника», Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский институт ядерной физики – Курчатовский национальный научный центр, Гатчина, Россия

³ АО «НПО ГОИ им.С.И.Вавилова», отдел «Фотофизика наноструктурированных материалов и устройств», Санкт-Петербург, Россия
sergey2000art@gmail.com

В последние 10 лет различные оптико-электронные компании, а также научные группы находят все новые способы создания ориентирующих покрытий для оптимальной укладки молекул жидкого кристалла (ЖК) при решении конкретных технических задач. Применяются методы натирания поверхности хлопчатобумажной тканью; создание геометрического рельефа (канавок), фотоориентация при использовании УФ облучения; наноимпринтинг; голографическая запись на фоточувствительном полимере с разной

пространственной частотой; вакуумное напыление; обработка поверхности поверхностной электромагнитной волной, др. Зачастую именно полиимидный материал является матрицей для создания ориентирующих слоев электрооптических ЖК-ячеек.

В настоящей работе показано получение ориентирующего рельефа на полиимидном покрытии, нанесенном на разные подложки (стекло, фторид кальция и бромид калия), а также представлены данные по УФ-обработке полиимида. С помощью прибора OSA 15EC проводилось измерение угла наклона молекул воды на поверхности создаваемого рельефа, а также определялась полярная и дисперсионная составляющие поверхностной энергии полиимида методом OWRK (Owens-Wendt-Rabel-Kaelble [1]). Выполнены квантово-химические расчеты, хорошо коррелирующие с проведенными экспериментами. Часть данных показана на Рис.1

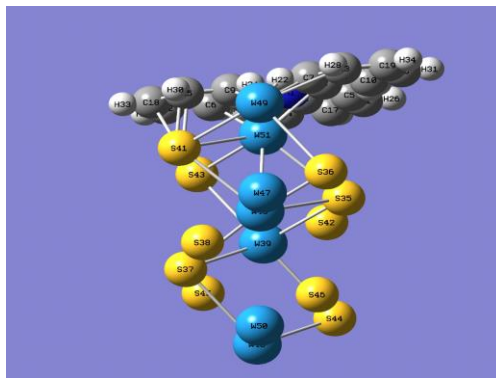


Рис.1 Квантово-химическая картина взаимодействия между атомами полиимида (азот) и вольфрамом от нанотрубки WS_2 .

Таким образом, расширены пути получения ориентирующих слоев для классических полиимидных покрытий, традиционно используемых в ЖК-технике.

Данное исследование частично поддержано грантом РНФ, проект № 24-23-00021 (2024-2025).

1. Owens D.K., Wendt R.C. "Estimation of the surface free energy of polymers". J. Apply. Polym. Sci. 1969, 13, pp.1741–1747.

РАЗРАБОТКА «УМНЫХ» СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕФЛУНОМИДА НА ОСНОВЕ БИНАРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПЛЮРОНИКОВ

Агафонов М.А., Никитина М.Г., Терехова И.В.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

ama@isc-ras.ru

На сегодняшний день многие препараты, используемые для лечения ревматоидного артрита, выпускаются только в таблетированной форме. Особенности перорального пути введения могут ограничивать транспорт лекарств к очагу воспаления. Кроме того, данные соединения зачастую имеют низкую растворимость в воде, что не позволяет достичь оптимальной терапевтической дозы в организме. При этом для минимизации побочных эффектов также необходимо обеспечение оптимального профиля растворения лекарств. Комплексным решением данных проблем может стать создание инъекционных систем

доставки на основе «умных» гидрогелей, в которых переход в фазу геля осуществляется под действием физиологических стимулов, например, изменения температуры. Подобными свойствами обладают плуроники – триблок-сополимеры полиоксиэтилена и полиоксипропилена. Способность плуроников к мицеллообразованию позволяет солубилизировать гидрофобные фармсубстанции и тем самым увеличить их концентрацию в гидрогеле. В то же время, гели на основе плуроников являются термообратимыми, что делает такие системы удобными для инъекционного введения. Однако по результатам наших предыдущих исследований, гидрогели на основе отдельных типов плуроников обладают серьезными недостатками, главным среди которых является невозможность получения достаточно прочной структуры геля с необходимой температурой фазового перехода. Повлиять на реологические характеристики гидрогелей возможно за счет комбинации плуроников различного строения, что представляет актуальность данной работы.

Исходя из этого, целью данной работы было получение и исследование бинарных гидрогелей на основе плуроников для достижения контролируемого высвобождения противоревматических препаратов. В качестве объекта исследования был выбран часто применяемый на практике препарат лефлуномид. Он имеет низкую растворимость в воде и выпускается только в форме таблеток. Среди многообразия плуроников в данной работе были рассмотрены F127, F68 и L64. Они имеют разное строение, мицеллообразующие свойства и солубилизирующее действие. На первом этапе работы мы определили влияние данных плуроников на растворимость лефлуномида. Затем, в ходе исследования бинарных гидрогелей F127+F68 и F127+L64 разного состава были определены закономерности изменения температуры золь-гель перехода. На основе полученных фазовых диаграмм были выбраны 9 гидрогелей, имеющие разное соотношение полимеров и одинаковую температуру фазового перехода (32 °C). Анализ реологических характеристик позволил выявить взаимосвязь количественного соотношения плуроников и вязкоупругих свойств полученных гелей. Исследовано влияние лефлуномида на структуру гелей и процесс гелеобразования. В результате изучения процессов высвобождения лефлуномида из гелей были определены основные закономерности изменения профилей высвобождения в зависимости от вязкоупругих свойств композитов. Это позволило определить соотношение плуроников для получения композитного гидрогеля с необходимой скоростью высвобождения лекарства.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00323.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИМПРЕГНИРОВАНИЯ ФИНГОЛИМОДА В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА ОСНОВЕ γ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Гарибян А.А.¹, Делягина Е.С.^{1,2}, Терехова И.В.¹

¹*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

²*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

gaa@isc-ras.ru

В настоящее время одним из перспективных направлений химии является подбор и разработка систем доставки лекарственных соединений, которые уже применяются в терапии, однако, проявляют побочные эффекты. Одними из таких систем доставки

являются металл-органические каркасы (МОК) – это кристаллические пористые структуры, состоящие из биорелевантных органических лигандов и координирующих их ионов металлов.

В данной работе в качестве систем доставки иммуномодулятора финголимода были рассмотрены МОК на основе γ -циклодекстрина, координированного ионами K^+ или Ca^{2+} . γ -Циклодекстрин (γ ЦД) – природный олигосахарид, состоящий из восьми глюкопиранозных остатков, соединенных α -1,4-гликозидной связью в макроцикл. МОК на основе γ ЦД и разных ионов металлов имеют различную морфологию и свойства. Например, K - γ ЦД-МОК обладает развитой удельной поверхностью благодаря образованию трехмерных кубических структур, состоящих из 6 молекул γ ЦД, что позволяет инкапсулировать в образующиеся поры низкомолекулярные лекарственные соединения. Для Ca - γ ЦД-МОК характерна двумерная сетка и образование «туннельных» пор, в которые также можно инкапсулировать различные соединения.

Таким образом, цель данной работы заключалась в изучении закономерностей включения финголимода в металл-органические каркасы K - γ ЦД-МОК и Ca - γ ЦД-МОК для улучшения фармакологически значимых свойств лекарственного соединения.

В рамках данной работы были получены и затем с привлечением методов рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии охарактеризованы композиты γ ЦД-МОК/финголигод. Выявлено влияние структуры γ ЦД-МОК и метода иммобилизации финголимода на свойства композитов. Исследовано изменение фармакологически значимых свойств финголимода, таких как растворимость, скорость растворения и мембранная проницаемость за счет включения в синтезированные K - γ ЦД-МОК и Ca - γ ЦД-МОК. Полученные результаты могут быть полезны при разработке систем доставки финголимода, предназначенного для терапии нейродегенеративных аутоиммунных заболеваний центральной нервной системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-10085).

SUPRAMOLECULAR ORGANIZATION AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF STAR-SHAPED TRISTIAZOLOTRIAZINES

Usol'tseva N.V.¹, Nikitin K.S.^{1,2}, Smirnova A.I.¹, Akopova O.B.¹, Antina L.A.²,
Zharnikova N.V.¹, Bumbina N.V.¹

¹*Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University, Ivanovo, Russia*

²*G.A. Krestov Institute of solution chemistry of the Russian Academy of Science, Ivanovo, Russian*

nv_usoltseva@mail.ru

Organic polyconjugated star-shaped compounds have been recognized as a class of promising material for electronics, as well as for application in devices utilising their optical, non-linear optical and semiconducting properties.

Here, we report the data on the influence of hydrophobic periphery of star-shaped tristriazolotriazine derivatives on mesomorphism, spectral and photophysical properties both in the bulk (powders and solutions) and thin film samples. On example of two homologues series (Fig. 1): a) TTT-I series having three alkyloxy- ($n = 8, 10, 12$) and three methoxy-substituents, and b) TTT-II series with six alkyloxy-substituents of equal length, it was established that the

replacement three out of six long substituents by short ones suppresses mesogeneity. While the TTT-II homologues exhibited hexagonal columnar mesophase, the TTT-I ones were non-mesogenic.

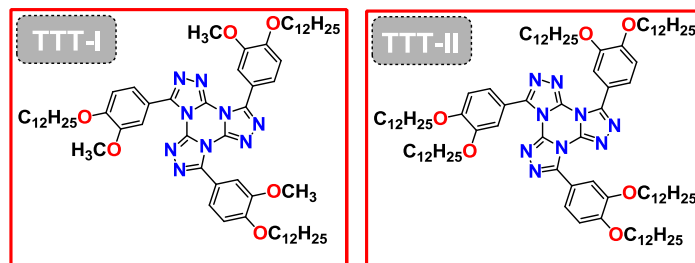


Figure 1. Studied tri-tert-butyltriazolotriazine derivatives TTT-I and TTT-II

The modification of periphery had also a significant effect on the self-assembly of studied molecules in floating layers at the air/water interface and the floating layer hysteresis process. It was found that the molecules of TTT-II ($n = 12$) required in 1.6 times more energy to reach the condensed state in comparison with TTT-I ($n = 12$).

All studied homologues of TTT-I and TTT-II showed blue fluorescence in organic solvents. The fluorescence lifetime was slightly shorter for TTT-I than for TTT-II solutions. The fluorescence lifetime of thin films (obtained by the Langmuir-Schaefer method) is longer than that of solutions of the same compounds. The powder samples of both series also exhibit fluorescent properties; however, the emission band maximum of TTT-II ($n = 12$) is red shifted by 17 nm in comparison with TTT-I ($n = 12$). The fluorescence lifetime of TTT-II powders is longer than that of TTT-I, and generally longer than that of the solutions.

The mechanisms of the influence of hydrophobic periphery on differences in mesogeneity, self-assembly and photophysical properties in solutions, powder samples and thin films will be discussed.

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project no. FZZM-2023-0009).

УЛУЧШЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНОГО ПИРАЗИНАМИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Блохина С.В., Шарапова А.В., Заливалова М.А., Краснова Е.А.

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

Одно из направлений применения глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) в медицинской химии заключается в комбинации эвтектических смесей с различными активными фармацевтическими ингредиентами. Проведенные ранее исследования показали, что ГЭР могут быть использованы в качестве средств для улучшения водной растворимости, стабилизации, доставки и пролонгированного высвобождения лекарств. В настоящей работе представлены экспериментальные данные и теоретические расчеты исследования растворимости противотуберкулезного лекарства пиразинамид в чистых ГЭР и их водных смесях. Двух- и трехкомпонентные ГЭР на основе холин хлорида как

акцептора водородной связи с дикарбоновыми кислотами и полиэтиленгликолем 400 как донорами водородной связи были приготовлены и использованы в качестве соразтворителей. Равновесная растворимость ограничено растворимого в воде пиразинамида была измерена в водных смесях ГЭР при 293.15 - 313.15 К. Было обнаружено, что все полученные эвтектические растворители являются эффективными солюбилизаторами, обеспечивая требуемую в фармацевтических составах концентрацию лекарства. Растворимость пиразинамида в новом тройном ГЭР, состоящем из холин хлорида, малоновой кислоты и полиэтиленгликоля (1:1:1), являлась максимальной и была равна 46.8 мг/мл, что в 2.6 раз выше растворимости препарата в воде. Установлено, что с повышением температуры и содержания ГЭР в водной смеси растворимость пиразинамида увеличивается. Кроме того, термодинамические функции растворимости лекарства в эвтектических растворителях рассчитаны и обсуждены. Исследования взаимодействия между компонентами эвтектического растворителя и лекарственным средством методом ИК-спектроскопии продемонстрировали стабильность структуры использованных соединений после их смешения. С использованием параметров растворимости Хансена проведено прогнозирование выбора растворителей, наиболее совместимых с пиразинамидом. Плотности изученных водных смесей ГЭР были измерены в области 0.0 - 1.0 массовых долей эвтектического растворителя в интервале температур 293.15 - 313.15 К. В зависимости от использованного донора водородной связи значения плотности ГЭР при стандартной температуре варьировались от 1.13 до 1.33 г/см³. Для всех изученных систем ГЭР /вода рассчитанные значения избыточных молярных объемов были отрицательны, что указывает на более сильные взаимодействия между составляющими ГЭР и водой по сравнению с одноименными молекулами. Полученные результаты показали, что с уменьшением плотности двухкомпонентных ГЭР их солюбилизирующая способность к изученному лекарству возрастает. Сделано заключение, что улучшение растворимости пиразинамида в трехкомпонентном ГЭР по сравнению с бинарным может быть достигнуто как за счет уменьшения плотности эвтектической смеси при введении полимера, так и повышения его Н-донорной способности смеси путем введения карбоновой кислоты.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 25-23-00322

БАРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИЦЕРИНОВЫХ СМЕСЕЙ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛЬДА

Егоров Г.И.¹, Круглякова А.А.^{1,2}, Никитин М.Е.^{1,3}

¹ *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии Наук, Иваново, Россия*

² *Ивановский государственный медицинский университет, Иваново, Россия*

³ *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
gie@isc-ras.ru*

Составы с глицерином активно используются в качестве модельных криопротекторных смесей в фундаментальных молекулярных исследованиях денатурации белков в биосистемах. Также эти смеси защищают клетки от воздействия высокого давления, т.е. являются баропротекторами. Поэтому для прогнозирования нежелательного процесса кристаллизации льда в биологических объектах и денатурации белка при низких

температурах и высоких давлениях необходим большой объем данных по термодинамическим свойствам этих смесей. Молекулярные механизмы, которыми криопротекторы стабилизируют и предохраняют биологические молекулы и клетки от разрушающего действия формирующегося льда, пока не полностью поняты. Чтобы получить понимание механизмов процессов в применяемых криопротекторных системах, необходимо знать структурно-термодинамические свойства каждого компонента этих смесей. Но из-за неизученности многих свойств криопротекторных систем до сих пор неясными остаются многие фундаментальные вопросы, касающиеся влияния состава смеси, роли сетки водородных связей и особенностей межмолекулярного взаимодействия и т.д.

Глицерин, как и вода, относится к растворителям с развитой пространственной сеткой водородных связей. Наличие сетки Н-связей придает таким жидким системам некоторые специфические свойства, такие как малые коэффициенты объемного термического расширения, изотермической сжимаемости, относительно большой свободный объем, высокая вязкость и т.д. Многие криопротекторы образуют водородные связи с биологическими молекулами при замене молекул воды. Водородная связь в водных растворах важна для правильного функционирования белков и ДНК.

В докладе рассматриваются структурно-термодинамические характеристики криопротекторных систем. Обсуждаются барические и температурные зависимости смесей на основе глицерина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 24-23-00058).

SIMULATION OF SURFACTANT-MEDIATED INTERACTIONS BETWEEN SOLID SURFACES

Vishnyakov A.^{1,2}, Tsygankov D.², Trusov E.²

¹*Aramco Innovations, Moscow, Russia*

²*Department of Physics, Moscow State University, Moscow, Russia*
aleksey.vishnyakov@aramcoinnovations.com

Surfactants are widely used for limiting aggregation during crystallization from solutions, which allows obtaining smaller crystals and improving the final product. Surfactant-mediated disjoining forces are predicted with thermodynamic models, density functionals and molecular simulations. Nearly all of them, however, assume adsorption independent from the distance between the surfaces. In reality, positive disjoining pressure means increasing surfactant chemical potential, which causes surfactant desorption.

The presentation considers a special case of a surfactant formed by small adsorbing segment and a long linear soluble segment, targeting C₁₄EO₅₀₊ surfactants produced by Sasol. To introduce the sorption—desorption equilibrium with the environment, chemical potentials of the polymer segment in a gap between the solid surfaces are calculated with the gauge cell method [1] and expanded ensembles [3]. The dependence of the chemical potential and disjoining pressure on the gap width and surfactant adsorption allows solution of the inverse problem, that is the surfactant mediated forces at constant concentration with the surrounding bulk. The simulation results are compared with the density functional theory and show that the possibility of desorption radically reduces the disjoining effect. In addition, we explore the structure of the

intersecting surfactant layers in a gap between solid surfaces and relate them to the chemical potential change.

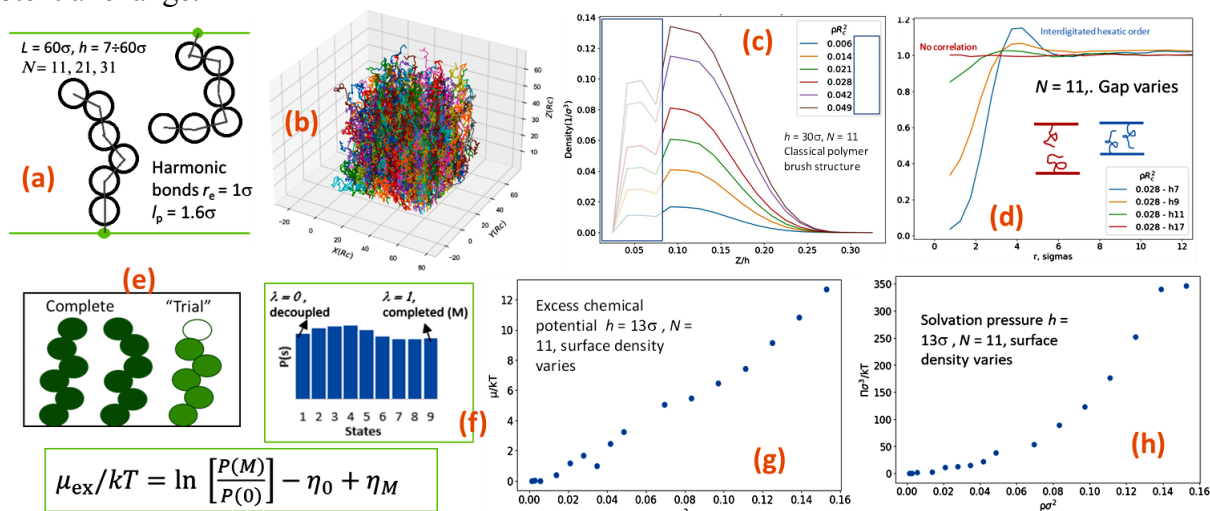


Figure 1. (a) system setup (b) example of adsorbed surfactant layer snapshot (c) segment concentration profiles for different surface concentrations (d) in-plane RDF between layers (e-f) calculation of chemical potential using the expanded ensemble method (e) example of the chain chemical potential dependence on the concentration (f) example of the solvation force dependence on the width of the gap

1. C. J. Rasmussen, A. Vishnyakov, A. V. Neimark. J. Chem. Phys, 2012, **137**, 144903
2. B.F. Faria, V.V. Palyulin, A. Vishnyakov *Coll. Surf. A*. 2022. **649**. 129443

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ БИФТАЛАТА РУБИДИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛ АНАЛИЗАТОРОВ

Александрова Д.Д., Семенов В.С.
ООО «НПО СПЕКТРОН», Санкт-Петербург, Россия
aleksandrova.d@spectronxray.ru

Монокристаллы бифталатов щелочных металлов (например, рубидиевый бифталат, RbAP) являются важными элементами рентгенооптических схем волнодисперсионных спектрометров [1]. В России серийное производство RbAP практически отсутствует, что усиливает зависимость от импорта.

Настоящая работа направлена на разработку устойчивой технологии получения монокристаллов RbAP промышленных размеров, пригодных для использования в кристалл анализаторах. Разработан синтез, сопровождающийся многоступенчатой очисткой и кристаллизацией с применением донного моносекторального или маятникового метода роста. Из одного маточного раствора получены два кристалла «первого поколения» [2] массой 605 г и 451 г (рис.1а), демонстрирующие высокую отражающую способность, отсутствие блочностей и соответствие химическому составу. Габитусы монокристаллов (ограничение (011), (001) и (111)). Рассчитанная и экспериментально подтвержденная кривая растворимости (рис.1б) обеспечила стабильность процесса роста на базе разработанных

ростовых установок ООО «НПО «СПЕКТРОН». Разница между рассчитанной и экспериментальной кривой, связана с отличиями в степенях чистоты RbAP.

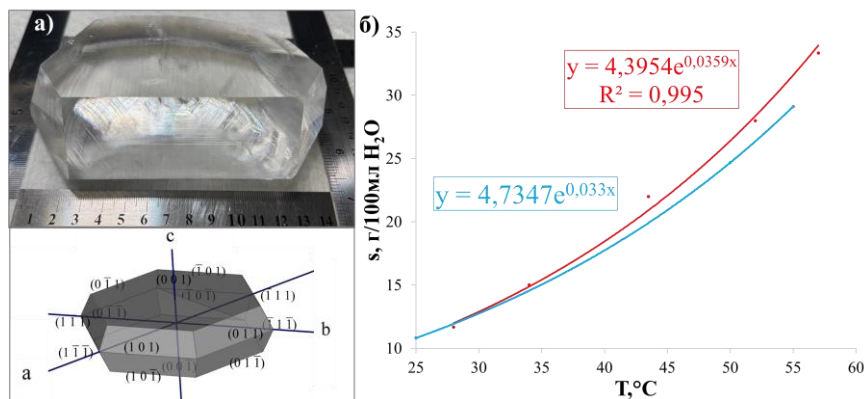


Рисунок 1. Монокристалл бифталата рубидия (а); теоретическая (синяя) и экспериментальная (красная) кривая растворимости бифталата рубидия (б).

Ключевыми условиями, обеспечившими успех масштабирования, стали отличающаяся степень чистоты реагентов, прецизионный температурный контроль ($\pm 0,015^\circ\text{C}$) и контроль механических возмущений. Разработанная методика апробирована на базе ООО «НПО СПЕКТРОН» и подтверждена повторными ростами монокристаллов. Результаты демонстрируют техническую реализуемость промышленного производства отечественных кристаллов RbAP, успешно замещающих импортные аналоги.

1. А. Миневич, С. Барткевич. *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 1993, **2**, 157-163.
2. Г. Тиетанг, Л. Шукунь, Л. Юаньчжун, Ч. Ипин, В. Синцзинь. *Journal of Crystal Growth*, 1994, **142**, 327-331.

ДИЗАЙН ВОДІРУ ФОТОСЕНСИБІЛІЗАТОРОВ И СИСТЕМ ИХ ДОСТАВКИ ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ДІАГНОСТИКИ, И ФОТОДИНАМІЧЕСКОЙ ТЕРАПІИ

Антина Л.А., Догадаева С.А., Шерудилло А.С., Калягин А.А., Березин М.Б., Антина Е.В.
Институт химии ратворов Российской академии наук, Иваново, Россия
lyubov.antina@mail.ru

Синтез новых фотосенсибилизаторов (ФС) на основе бор(Ш)дипиррометеновых люминофоров (BODIPY) и средств их доставки, либо композитных материалов, обеспечивающих высокую фотосенсибилизацию, является серьезной задачей, требующей комплексного решения. Различные стратегии функционализации молекул BODIPY используются для тонкой настройки их флуоресцентных характеристик и эффективности генерации активных форм кислорода. Структура молекул красителей определяет возможность и механизм интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние молекул люминофоров, который может быть основан на эффекте «тяжелого атома» или спин-орбитального переноса заряда. В докладе будет представлен сравнительный анализ фотофизических характеристик (хромофорных, флуоресцентных,

фотосенсибилизационных и агрегационных) серии бром-замещенных BODIPY и “heavy-atom-free” BODIPY ФС.

Для сохранения практически значимых характеристик гидрофобных BODIPY ФС и контроля агрегации их молекул в условиях физиологической среды, нами были получены системы их доставки путем инкапсуляции методом «хозяин-гость» в поры/полости рН-чувствительных цеолитоподобных имидазолятных металлоорганических координационных полимеров ZIF-8; водорастворимых каркасов палладия на основе триимидазолилбензола $[\text{Pd}_6\text{L}_4]^{12+}$, а также мицелл амфифильных блок сополимеров – плуроников (F127, F108, P123, L121). Кроме того, были подобраны условия получения пленок хитозан/BODIPY, проанализировано влияние биополимера на агрегацию и фотофизические характеристики красителей в водно-органических смесях и полимерных композитах.

Проведен детальный анализ влияния способа получения систем доставки BODIPY, структуры ФС и природы носителя на фотофизические, фотохимические (хромофорные, флуоресцентные, фотосенсибилизационные) и структурные (размер наночастиц, пористость, эффективность загрузки и высвобождения люминофора и др.) характеристики полученных супрамолекулярных систем BODIPY@носитель и подобраны наиболее перспективные кандидаты для применения во флуоресцентной визуализации и фотодинамической терапии, в том числе антибактериальной. В докладе будут представлены результаты первых исследований темновой и фототоксичности полученных материалов на клеточной линии Hela, а также в отношении ряда патогенных микроорганизмов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-20149, <https://rscf.ru/project/25-23-20149/> (в части исследования систем ФС с хитозаном)

ВОДРАСТВОРИМЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ BODIPY ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА ПАЛЛАДИЯ

Догадаева С.А., Антина Л.А., Березин М.Б., Антина Е.В.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
sonya_dogadaeva@mail.ru*

Бор(III)дипиррометеновые люминофоры (BODIPY) признаны одними из наиболее перспективных фотосенсибилизаторов (ФС). Однако их применение ограничено гидрофобностью и склонностью к агрегации в водных средах. Проблема сохранения практически значимых свойств BODIPY ФС и управления их агрегационными процессами может быть решена путем разработки водорастворимых нетоксичных носителей, одним из которых является металлоорганический каркас (МОК) на основе палладия и триимидазолилбензола ($[\text{Pd}_6\text{L}_4]^{12+}$).

В связи с этим **цель работы** заключалась в получении систем доставки BODIPY ФС путем их инкапсулирования в гидрофобную полость водорастворимого металлоорганического каркаса на основе палладия (системы «гость–хозяин»), исследовании их структурных характеристик и физико-химических свойств.

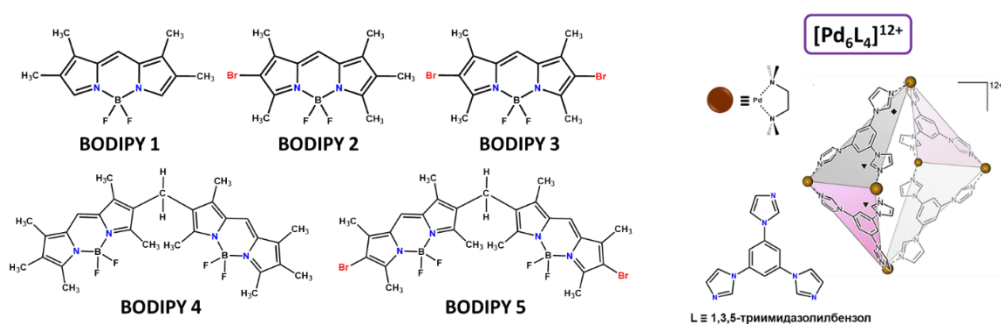


Рисунок 1 – Объекты исследования

Для исследования выбраны пять моно- и бихромоформных BODIPY ФС (1-5), в том числе негалогенированные **1** и **4** и бромзамещенные **2**, **3** и **5**. ФС **1** и **4**, не смотря на отсутствие «тяжелых атомов» в структуре молекул, демонстрируют эффективную генерацию синглетного кислорода ($\Phi\Delta^1O_2 = 0.04-0.4$) и могут быть отнесены к так называемым «heavy-atom free» ФС. Механизм генерации синглетного кислорода бромированными ФС BODIPY **2**, **3** и **5** основан на классическом эффекте «тяжелого атома». Монохроматоры BODIPY **1-3** наделены удачным сочетанием достаточно эффективных показателей флуоресценции ($\phi^f = 0.32-0.64$) и генерации синглетного кислорода ($\Phi\Delta^1O_2 = 0.14-0.67$) в растворах органических растворителей различной природы. Флуоресцентные и фотосенсибилизационные характеристики бихроматоров **4** и **5** значительно зависят от природы растворителей и снижаются практически до нуля в полярных средах.

Инкапсулирование BODIPY ФС **1-5** проводили путем перемешивания твердого люминофора с раствором $[Pd_6L_4]^{12+}$ при соотношении компонентов BODIPY:МОК = 2:1 в воде или фосфатном буфере с $pH = 7.4$. Инкапсулирование люминофоров в гидрофобную полость каркаса завершается в течение 1-2 дней. Максимальная эффективность загрузки наблюдается для монохроматоров **1** и **2**, значительно ниже - для ФС **3** и **4** и нулевая загрузка получена для дибромзамещенного бихроматора **5**. В докладе представлены результаты сравнительного анализа физико-химических свойств и структурных характеристик полученных водорастворимых систем BODIPY@МОК.

СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

$KM_{1-x}Eu_xF_4$ ($M = Y, Gd; x = 0 - 1$) и $Rb(Gd_{1-x}Eu_x)_3F_{10}$ ($x = 0 - 1$)

Богачев Н.А., Бетина А.А., Причислый К.С., Петрова А.Л., Зимарина Ю.П.
 Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета
 n.a.bogachev@spbu.ru

Проведен синтез и исследование стоксовых люминофоров на основе твердых растворов фторидов редкоземельных элементов $KM_{1-x}Eu_xF_4$ ($M = Y, Gd; x = 0 - 1$) и $Rb(Gd_{1-x}Eu_x)_3F_{10}$ ($x = 0 - 1$), которые могут использоваться для оптической биовизуализации. Синтез осуществлен гидротермальным методом. Для всех полученных соединений исследован фазовый состав, морфологические и люминесцентные свойства, а также их зависимость от концентрации редкоземельных ионов. Проведен анализ влияния

природы щелочного металла на исследованные свойства, для чего привлечены результаты исследования аналогичных систем на основе фторида натрия, выполненные ранее.

В сериях твердых растворов систем $\text{MF-GdF}_3\text{-EuF}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) варьирование концентрации редкоземельных ионов не приводит к критическим изменениям фазового состава, что объясняется близостью размеров ионов гадолиния и европия, а также идентичностью фазового состава крайних составов исследованных серий. В случае системы $\text{KF-YF}_3\text{-EuF}_3$ наблюдается образование двух фаз. При этом во всех исследованных системах, содержащих калий и рубидий, твердые растворы кристаллизуются в кубической фазе (Fm-3m , № 225). Варьирование щелочного металла в составе твердых растворов приводит к изменению фазового состава. В системах $\text{NaF-MF}_3\text{-EuF}_3$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}$) частицы кристаллизуются в гексагональной фазе, а в $\text{MF-GdF}_3\text{-EuF}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) в кубической, с разным числом формульных единиц в элементарной ячейке. Наблюдаемое отличие фаз можно объяснить большим отличием в размерах ионов натрия и калия (36 пм), чем в размерах калия и рубидия (14 пм), что обеспечивает большее подобие ионов калия и рубидия.

Форма спектров люминесценции не изменяется внутри серий исследованных твердых растворов, но имеет отличия для разных систем, что связано с различием в симметрии окружения иона европия, вызванного различием фазового состава. Главным образом происходит изменение расщепления гиперчувствительного перехода $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$. Максимальная интенсивность люминесценции обнаружена для соединений $\text{KGd}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{F}_4$, $\text{Rb}(\text{Gd}_{0.7}\text{Eu}_{0.3})_3\text{F}_{10}$ (30% Eu^{3+}), $\text{KY}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{F}_4$ (20% Eu^{3+}). Квантовый выход: 5–7% (Gd-содержащие), 10% (Y-содержащие).

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-73-00034 (<https://rscf.ru/project/24-73-00034/>). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования».

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА CaSnO_3 В УСЛОВИЯХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Богдан Т.В.¹, Машенко Н.В.², Коклин А.Е.², Богдан В.И.²

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Институт органической химии Российской академии наук, Москва, Россия
chemist2014@yandex.ru

Ранее нами была проведена конверсия ацетона при 400 °С и давлении 120 атм на катализаторе станнате кальция CaSnO_3 , полученном при двух температурах – 450°С ($\text{CaSnO}_3\text{-450}$) и 750 °С ($\text{CaSnO}_3\text{-750}$). Катализатор $\text{CaSnO}_3\text{-450}$ был аморфным, а $\text{CaSnO}_3\text{-750}$ – кристаллическим. Наиболее эффективно конденсация ацетона протекала на кристаллической модификации $\text{CaSnO}_3\text{-750}$. Было обнаружено, что в ходе реакции происходит кристаллизация аморфного $\text{CaSnO}_3\text{-450}$ и его повторное использование дает те же результаты, что и $\text{CaSnO}_3\text{-750}$. С целью изучения явления кристаллизации аморфного катализатора в условиях химической реакции проведена конверсия этанола, изопропанола, диоксана и бензола на $\text{CaSnO}_3\text{-450}$ в тех же условиях, что и конверсия ацетона, методом РФА изучена структура катализатора до и после реакции.

Данные РФА показывают, что структура катализатора CaSnO_3 -450 по-разному изменяется в ходе реакции (рис. 1) Образование кристаллической модификации CaSnO_3 структурного типа перовскита происходит при конденсации ацетона, этанола и диоксана. В случае бензола CaSnO_3 -450 остается аморфным. Сделан вывод, что на кристаллизацию катализатора влияет вода, образующаяся в процессе реакции.

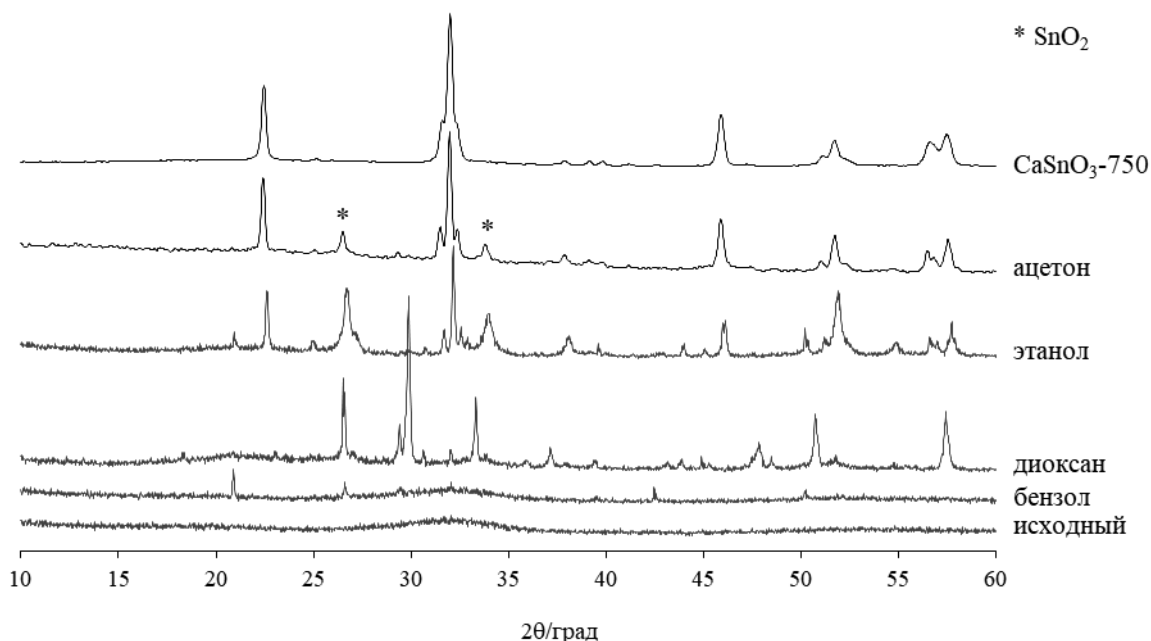


Рис. 1. Дифрактограммы образцов CaSnO_3 -450 – исходного и после обработки в бензоле, диоксане, этаноле и ацетоне при 400°C и 120 атм, – в сравнении с образцом CaSnO_3 -750.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОКРИСТАЛЛОВ КАРБАМАЗЕПИНА С СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ

Бойцов Д.Е., Дрозд К.В., Манин А.Н.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

denboycov11@gmail.com

Получение сокристаллов зарекомендовало себя как эффективный метод улучшения физико-химических свойств лекарственных соединений, включая стабильность, растворимость, скорость растворения, таблетруемость [1]. Основным преимуществом получения сокристаллических форм в сравнении с другими подходами является возможность сочетания в их составе различных лекарственных соединений для получения единой дозировочной формы [2].

Целью настоящей работы стало получение комбинированных фармацевтических форм противоэпилептического лекарственного вещества карбамазепина, который широко используется для лечения различных заболеваний нервной системы. В качестве дополнительных лекарственных веществ были протестированы соединения группы сульфаниламидов, которые проявляют противовоспалительное действие и способствуют подавлению нейропатической боли [3]. Для получения сокристаллов были протестированы

пять двойных систем карбамазепина с сульфаниламидами с использованием спектра твёрдофазных и растворных методик. В результате были идентифицированы две новые кристаллические формы карбамазепина с сульфацетамидом, а именно гидрат и метанольный сольват сокристалла, кристаллическая структура которых расшифрована методом рентгеноструктурного анализа. На основании полученных структурных данных и результатов термического анализа было доказано, что растворитель в многокомпонентных кристаллах не играет структурообразующей роли и способен покидать кристаллическую структуру без изменения упаковки лекарственных веществ. Методика синтеза гидратированного сокристалла карбамазепина с сульфацетамидом была разработана и масштабирована согласно построенной в ацетонитриле тройной фазовой диаграмме растворимости. Эффективность полученного твёрдого образца для улучшения растворимости и скорости растворения карбамазепина была доказана по проведению экспериментов по измерению термодинамической растворимости, *in vitro* процессов растворения и проницаемости в водной среде. Полученные результаты *in vitro* тестов были подкреплены данными фармакокинетических экспериментов, доказывающих хорошее соответствие *in vitro* и *in vivo* характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-13-00031-П.

1. G. Bolla, B. Sarma, A.K. Nangia. *Chem. Rev.*, 2022, **122**, 11514-11603.
2. X.-J. Wang at al. *AJPS*, 2021, **16**, 307-317.
3. F. Carta at al. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2015, **23**, 1828-1840.

ПОЛИМОРФИЗМ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ИПРОНИАЗИДА

Дрозд К.В., Манин А.Н.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново,
Россия
ksdrozd@yandex.ru*

Ипрониазид – лекарственное вещество, относящееся к классу антидепрессантов первого поколения. Он является неселективным ингибитором моноаминоксидазы, способствуя увеличению уровня серотонина, норадреналина и дофамина в синаптической щели. Это приводит к улучшению эмоционального состояния и снижению симптомов депрессии. Несмотря на свою эффективность ипрониазид обладает рядом побочных эффектов и противопоказаний, включая риск взаимодействия с определенными продуктами питания и другими лекарственными средствами. Именно по этой причине ипрониазид в настоящее время используется реже, чем более современные антидепрессанты, но он все еще может быть полезен в определенных клинических ситуациях.

Несмотря на то, что с момента открытия ипрониазида прошло уже более 70 лет, данные о кристаллической структуре для данного лекарственного соединения (форма I), включая две метастабильные полиморфные модификации (формы II и III), были получены только в 2020 году [1]. С учетом того, что для полиморфов свойственно проявлять различные физико-химические свойства, фазовые переходы и относительная термодинамическая стабильность полиморфных модификаций ипрониазида при различных условиях была изучена с использованием ряда экспериментальных и

теоретических подходов. Было установлено, что при нормальных условиях форма I ипрониазида является наиболее термодинамически стабильной, которая при длительном механическом воздействии склонна к фазовому переходу в форму III. При нагревании формы I и III переходят в форму II, для которой методом переноса инертным газом-носителем была получена температурная зависимость давления паров и рассчитаны термодинамические параметры сублимации.

С целью уменьшить негативное влияние ипрониазида на организм, был проведен скрининг многокомпонентных твердых форм данного лекарственного вещества с дигидроксibenзойными и тригидроксibenзойными кислотами, обладающими гепатопротекторной активностью. В результате эксперимента по кристаллизации была получена серия многокомпонентных кристаллов (солей и сокристаллов) ипрониазида и расшифрована их кристаллическая структура.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №22-13-00031-П.

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.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ ЖИДКОСТЬ-КРИСТАЛЛ ДЛЯ СОЛЕЙ АЛКИЛАММОНИЯ С ПОМОЩЬЮ QSPR-МОДЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Федоров К.А.^{1,2}, Федорова И.В.², Сафонова Л.П.²

¹*Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново, Россия*

²*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
kir.fed200004@mail.ru*

Почему применение метода QSPR является важным при поиске новых ионных жидкостей? Всё дело в особенностях подхода: использование моделей QSPR позволяет прогнозировать свойства соединений ещё до начала эксперимента, что ускоряет процесс их разработки и значительно снижает временные и финансовые затраты. Ионные жидкости, по определению [1], представляют собой органические соли с температурами плавления ниже 100 °С, находящиеся в жидком состоянии в широком температурном интервале до 400 °С. Термические характеристики ионных жидкостей являются ключевыми параметрами, определяющими нижний и верхний пределы рабочего температурного диапазона их практического использования.

В данной работе рассматривается возможность применения QSPR-подхода для прогнозирования термических свойств небольшой серии протонных ионных жидкостей гидросульфатов алкиламмония. Для построения моделей QSPR применялись квантово-химические дескрипторы, такие как сродства к протону, атомные заряды, Ван-дер-ваальсовы объёмы и дипольные моменты, а также энергии граничных молекулярных орбиталей, водородной связи и ион-ионного взаимодействия, рассчитанные методом B3LYP-GD3/6-31++G(d,p) для отдельных катионов и образующих ими ионных пар с гидросульфат анионом. При создании регрессионных моделей использовались два отдельных набора квантово-химических параметров: один включал дескрипторы, определенные в газовой фазе, второй состоял из дескрипторов, рассчитанных в рамках

неявной модели сольватации (CPCM). В ходе работы были выявлены ключевые квантово-химические параметры, оказывающие наибольшее влияние на температуры плавления и декомпозиции изучаемых солей. Оценка точности моделей проводилась на основе стандартных статистических параметров. Наиболее подходящие модели для оценки термических свойств солей определялись по минимальной величине ошибки RMSE.

Применимость моделей была проверена на тестовом соединении – гидросульфате метилпропиламмония, для которого были предсказаны искомые свойства жидкости на основе рассчитанных квантово-химических характеристик. Рассчитанные значения температуры плавления и декомпозиции показали хорошее согласие с экспериментально определёнными величинами, что подтвердило эффективность предложенного подхода для предварительной оценки термических свойств данной серии жидкостей. Тем не менее, для полноценной оценки прогностической способности моделей необходима валидация с использованием более широкого спектра соединений.

1. J.S. Wilkes. *Green Chem.*, 2002, 4, 73-80.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРОЕНИЕ ОСАЖДАЕМОЙ ТВЕРДОЙ ФОРМЫ ПРОТИВООСПЕННОГО ПРЕПАРАТА ТЕКОВИРИМАТА

Ивлев А.А.¹, Кадцын Е.Д.^{1,2}

¹ЦКП «СКИФ», р.п. Кольцово, Россия

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск,
Россия

e.kadtsync@g.nsu.ru

При разработке твердых форм лекарственных препаратов важно учитывать возможность их существования в виде разных полиморфов и/или сольватоморфов. Разные твердые формы одного и того же препарата могут значительно отличаться по физико-химическим параметрам, таким как растворимость, температура плавления, биодоступность и т.д. Поэтому важно уметь получать твердую форму в виде строго определенной полиморфной модификации. Твердые формы лекарственных соединений чаще всего получают осаждением из растворов, и одним из определяющих факторов для формирования конкретного полиморфа является используемый растворитель. Хорошо известно, что осаждение из разных растворителей и/или смесей разного состава будет приводить к формированию разных твердых форм. Однако на сегодняшний день нет развитых теоретических представлений, которые бы позволили предсказать для каждого конкретного соединения, какая форма из какого растворителя будет осаждаться.

Классическая теория нуклеации предполагает, что на первом этапе в растворе образуются кластеры вещества, которые впоследствии укрупняются и становятся ядрами образования твердой фазы. Строение получаемой твердой фазы должно определяться строением возникающих кластеров. Экспериментальное исследование малых кластеров в растворе имеет определенные ограничения, однако этот процесс можно исследовать в атомистическом моделировании, в частности, с помощью метода молекулярной динамики (МД).

В данной работе исследовалась ассоциация молекул противоопухолевого препарата тековиримата в разных растворителях (бензол, ТГФ, этилацетат) с и без примеси воды в МД моделях. Получены серии моделей, содержащих разное количество молекул тековиримата, от 1 до 1000, на примерно 4 тыс. молекул растворителя. Анализировались конформации отдельных молекул, а также строение возникающих кластеров, изучалось влияние состава растворителя на строение кластеров. Были получены характерные структуры малых ассоциатов. Показано, что выбор растворителя практически не влияет на конформации отдельных молекул, однако влияет на соотношения кластеров разного строения. Для тековиримата известно существование шести твердых форм, структуры пяти из них недавно расшифрованы. Разные формы осаждаются из разных растворителей. В работе показано, что строение преобладающих кластеров в растворе коррелирует с взаимным расположением молекул в твердой форме, которая осаждается из данного растворителя. Показано также, что основным фактором, влияющим на различие в строении кластеров и получаемых в дальнейшем твердых форм, является количество и тип водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ЦКП "СКИФ" Института катализа СО РАН (FWUR-2024-0040).

HYBRID NANOCONJUGATES OF CATIONIC TETRAPYRROLE PHOTOSENSITIZERS WITH ANIONIC QUANTUM DOTS FOR PHOTODYNAMIC THERANOSTICS

Kulikova O.M., Sheinin V.B.

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

The requirements of modern medicine involve the design and synthesis of hybrid nanosystems for photodynamic theranostics of tumors, combining the functions of targeted drug delivery, diagnosis and therapy. Current trends are aimed at researching combined systems involving tetrapyrrole macrocycle derivatives and various nanoparticles in order to improve their biodistribution, phototoxicity management, and aggregation prevention. Tetrapyrrolic macrocycles are widely used as photosensitizers (PS) in photodynamic therapy and photodynamic diagnosis. PS selectively accumulates in cancerous cells/tissues and upon irradiation from a specific red/near infrared light source produces a number of photochemical reactions with generation of cytotoxic singlet molecular oxygen and other reactive oxygen species (ROS), which lead to destroy tumorous tissues. An absorbed PS can then become irradiated with a blue light source, causing intense fluorescence, which allows to identify a pre-cancerous or cancerous lesion. Colloidal three-component quantum dots of the core/shell type, coated with an organic ligand layer, are non-toxic, have excellent optical and electronic properties and can be successfully used as biomarkers and a carrier for targeted photosensitizer delivery.

To obtain hybrid macrocycle/quantum dot nanoconjugates, a number of macrocyclic tetrapyrrole cationic compounds with a different arrangement of positively charged groups on the macrocycle periphery were synthesized. Direct titration of anionic AgInS₂/ZnS/GHS quantum dots with a fluorescence maximum at 578 nm (QD⁵⁷⁸) with tetrapyrrole cations has revealed an interaction that eventually leads to complete quenching of QD⁵⁷⁸ fluorescence. The titration of

aqueous solutions of QD⁵⁷⁸ with cationic photosensitizers is characterized by the quantitative yield of the corresponding QD⁵⁷⁸/PS conjugates, which are formed at an extremely high rate already during the reagents mixing. The ratio of fluorescence lifetimes in the absence and in the presence of the quencher indicates a strong component of static quenching due to the formation of a non-fluorescent stable complex between QD⁵⁷⁸ and PS. The ability of tetrapyrrole PS to generate singlet oxygen as a part of QD⁵⁷⁸/PS nanoconjugates was determined. It was found that molecules of photosensitizers, bound to QD⁵⁷⁸ are also capable of singlet oxygen generation, however, under the same excitation conditions and molar concentrations of PS, pyridoxine photooxidation proceeds faster in the presence of free PS molecules. Nanoconjugates QD⁵⁷⁸/PS, as a result of effective quenching of QD⁵⁷⁸ fluorescence by tetrapyrrole cations, are in a state of 'off' fluorescence signal. The addition of DNA competing for PS molecules, leads to a partial destruction of QD⁵⁷⁸/PS conjugates and, as a result, to fluorescence recovery due to the formation of free QD⁵⁷⁸. Thus, QD⁵⁷⁸/PS conjugates is shown to display the properties of a sensitive fluorescent probe operating in the "Off-On" signal mode: the interaction of QD⁵⁷⁸ with PS leads to an effective quantum dot fluorescence quenching with its subsequent recovery as a result of the PS molecule detachment from the QD surface due to preferential binding with DNA.

This work was supported by RSF (Russian Science Foundation) according to the research project № 23-23-00491, <https://rscf.ru/en/project/23-23-00491/>.

СМЕШАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ ХЛОРИДОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ (II)

Матвеева Д.С.¹, Коморников В.А.¹, Сорокина Н.И.¹, Волошин А.Э.^{1,2,3}

¹Отделение «Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³Национальный университет науки и технологий "МИСИС", Москва, Россия

matveeva.d@crys.ras.ru

Поиск материалов для оптических фильтров УФ диапазона является актуальным вопросом современной фотоники. В последние годы исследования были практически полностью связаны с созданием фильтров для солнечно-слепого (УФ-С) диапазона. Оптические фильтры для таких систем создаются преимущественно на основе гексагидратов простых и двойных сульфатов никеля и кобальта [1]. Наибольшей эффективностью обладают фильтры изготовленные из смешанных кристаллов $\text{Co}_x\text{Ni}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [2] и $\text{K}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3].

В отличие от УФ-С диапазона, использование других УФ диапазонов только начинает выходить на повестку дня. В настоящее время существует необходимость поиска кристаллических материалов, пригодных для использования в качестве оптических фильтров иных УФ диапазона в спектральных приборах, поскольку на сегодняшний день такие материалы отсутствуют. В ряде наших работ [4, 5] были исследованы кристаллы $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чьи спектральные характеристики оказываются подходящими для оптических фильтров диапазона 250-350 нм. Спектр пропускания данных кристаллов обусловлен нахождением в их структуре комплексов $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, где $\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$. Однако, спектры пропускания данных кристаллов характеризуются наличием «паразитных» полос в видимой и ИК-областях спектра.

В данной работе на базе ранее изученных кристаллов $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получены смешанные кристаллы $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, изучена их структура и спектральные характеристики, а также подобран оптимальный состав смешанного кристалла, для которого «паразитные» полосы пропускания на нерабочих участках спектра максимально подавлены.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт»

1. V.L. Manomenova, E.B. Rudneva, A.E. Voloshin. Russ. Chem. Rev, 2016, **85**, No. 6, 585-609.
2. V.A. Komornikov, N.I. Sorokina et al. J. Phys. Chem. Solids, 2024, **185**, P. 111706.
3. Н.А. Васильева, М.С. Григорьева и др. Кристаллография, 2013, **58**, 630-634.
4. О.Б. Зайнуллин, А.Э. Волошин и др. Физика твердого тела, 2019, **61**, №12, 2408–2410.
5. D.S. Matveeva, V.A. Komornikov et al. Optical Materials, 2023, **144**, 114339.

ГИДРОГЕЛИЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЙОТА-КАРРАГИНАНА С СОДЕРЖАНИЕМ МЕТОТРЕКСАТА И ПЛЮРОНИКА F127

Никитина М.Г., Терехова И.В.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
nikmariyaa@gmail.com*

Одним из перспективных направлений в настоящее время является разработка гидрогелиевых композиций для доставки лекарственных веществ (ЛВ), так как данные материалы имеют уникальные механические и физико-химические свойства. Применение гидрогелей для доставки ЛВ является актуальным, так как они могут применяться непосредственно в месте поражения, тем самым снижать системную токсичность лекарств. Однако включение ЛВ в гидрогели, состоящих на более чем 90 мас.% из воды, зачастую становится проблематичным, так как в большинстве случаев ЛВ плохо растворимы в водной среде. Поэтому, для достижения желаемой терапевтической дозы требуется введение дополнительных вспомогательных веществ, с помощью которых можно добиться улучшения растворимости ЛВ и повысить их содержание в гидрогеле.

В данной работе были получены и охарактеризованы гидрогели на основе йота-каррагинана (iCR), биосовместимого полимера природного происхождения, и метотрексата (MTX), лекарственного препарата, обладающего иммуномодулирующим и противовоспалительным эффектами. MTX имеет очень низкую растворимость в водной среде. Для повышения содержания MTX в гидрогеле использовался плуроник F127 – полимерное соединение, представляющие собой блок-сополимер полиоксиэтилена и полиоксипропилена. За счет образования мицелл различной структуры в водных средах, в которых блоки полипропиленоксида образуют гидрофобное ядро, а гидрофильные блоки экспонированы в водную фазу, плуроники обладают солюбилизующей активностью по отношению к липофильным соединениям. Было определено, что плуроник F127, добавленный в состав гидрогелей в количестве 5 мас.%, повышает содержание MTX в 4 раза.

Было проведено реологическое исследование структурно-механических свойств разработанных композиций. На основе полученных кривых течения, соотношения

модулей упругости и потерь и их температурной зависимости было выявлено влияние МТХ и F127 на структурно-механические свойства гидрогеля на основе iCR.

Фармакологически значимые свойства МТХ, включенного в состав гидрогелей, были исследованы *in vitro* в фосфатном буферном растворе (рН 7.4). Проведен анализ влияния плуроника F127 на процессы высвобождения и мембранную проницаемость МТХ из гидрогелей iCR.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИСТИРОЛ/ГАЛЛУАЗИТ. АНАЛИЗ МЕТОДОМ ФРИМЕНА-КЭРОЛА

Агафонов А.В., Носков А.В., Алексеева О.В., Гусейнов С.С.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
avn@isc-ras.ru

В настоящее время важнейшим направлением физической химии высокомолекулярных соединений является создание и изучение свойств полимер-матричных композиционных материалов, содержащих микро- и наночастицы неорганических наполнителей. Такие материалы могут найти применение в электронике, оптике, медицине, что обусловлено их улучшенными механическими, электрическими, термодинамическими характеристиками. Особый интерес в качестве наполнителя для полимеров представляют галлуазитные нанотрубки (Гал).

В настоящей работе проведена модификация полистирола (ПС) методом механического диспергирования частиц галлуазита и изучено термическое поведение полученного композита при концентрациях наполнителя в интервале от 1 до 5 мас. %. Для синтеза композиционных пленок были приготовлены растворы ПС в толуоле, содержащие галлуазит в необходимых пропорциях, и отлиты на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя.

Термическое поведение немодифицированного полимера и галлуазитсодержащих композитов было изучено методом термогравиметрии. Получены данные о влиянии галлуазита на изменение масс образцов в ходе двухстадийного процесса терморазложения. Было установлено, что характеристические температуры терморазложения для композитов превосходят таковые для немодифицированного ПС, что проявляется в смещении соответствующих ТГ кривых и пиков ДТГ в сторону более высоких температур (рисунок).

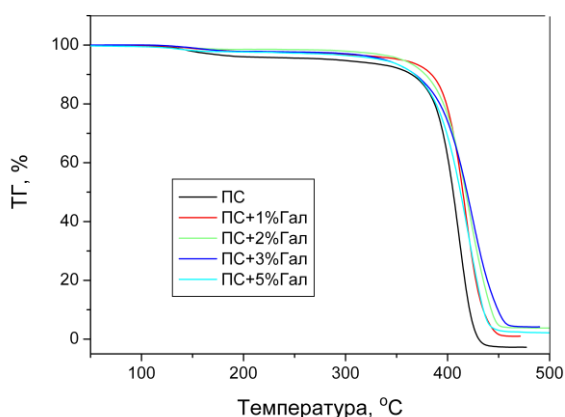


Рисунок. Кривые ТГ для полистирола и композитов ПС/галлуазит с различной концентрацией наполнителя

Методом Фримена-Кэрола определены кинетические параметры термического разложения исследованных композитов. Показано, что введение глинистого наполнителя снижает энергию активации и, как следствие, увеличивает константу скорости термического разложения полимерного материала.

Термогравиметрические измерения проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований”.

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕМ

Ольхов А.А.^{1,2,3}, Тертышная Ю.В.^{1,4}, Бемов Д.Н.^{1,3}, Хан О.И.², Курносов А.С.⁴,
Додина Е.П.^{1,4}, Иорданский А.Л.²

¹ *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Россия, г. Москва*

² *ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Россия, г. Москва*

³ *АО «Кимрская фабрика им. Горького», Россия, Тверская обл., г. Кимры*

⁴ *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Россия, г. Москва*
aolkhov72@yandex.ru

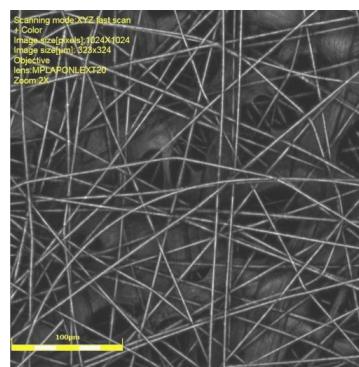
В докладе рассмотрены вопросы формирования надмолекулярной структуры нетканых волокнистых материалов, полученных методом электроформования на основе кристаллизующихся полиэфиров: поли-3-гидроксibuтирата, полилактида, поликапролактона, и смесей на их основе (с натуральным каучуком, поливинилпирролидоном и др.). Для получения волокон готовили формовочные растворы в хлороформе с концентрацией полимеров 7-15 масс.%. Формование проводили с помощью лабораторной установки, состоящей из стеклянного рабочего сосуда, к которому подводится электрическое напряжение и металлического капилляра, на конце которого формируется капля, трансформирующаяся в струю (рис. 1).



а



б



в

Рис. 1. Общий вид установки (а), рабочий узел установки электроформования (б) и полученный нетканый волокнистый материал (СЭМ) (в).

Данные полимеры хорошо гидролизуются в условиях окружающей среды, что делает их незаменимыми для создания экологически безопасных биоразлагаемых изделий одноразового применения. Будут рассмотрены основные области применения нетканых волокнистых материалов на основе биополимеров: матрицы программируемого высвобождения лекарств, антибактериальные волокнистые материалы, экологичные биodeградируемые сорбенты, скаффолды для тканевой инженерии, биорезорбируемые имплантаты, защитные и фильтрующие материалы различного назначения.

Основной акцент в докладе будет сделан на зависимости структурообразования полимера при формировании волокна по технологии электроформования в зависимости от природы и концентрации низкомолекулярных и высокомолекулярных модификаторов. Для исследования процессов кристаллизации волокон использован комплекс структурно-динамических методов анализа: электронный парамагнитный резонанс, рентгеноструктурный анализ, дифференциально сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия, сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия. Будут приведены зависимости некоторых эксплуатационных характеристик модифицированных волокнистых материалов: физико-механические, диффузионные, сорбционные, биомедицинские и др.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ L-АРГИНИН ФОСФАТА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ.

Вильченко С.А.¹, Ким Е.Л.¹, Грибко В.В.²

¹*Нижегородский национальный исследовательский институт им. Н. И. Лобачевского, Физический факультет, Нижний Новгород, Россия*

²*Институт прикладной физики российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
sergey.vilchenko@yandex.ru*

В настоящее время активно развиваются и модернизируются лазерные системы, которые являются неотъемлемой частью научных исследований в разных областях физики, а также применяются в медицине. Постоянное улучшение качества элементно-оптической базы и повышение требований к лазерным установкам приводит к поиску альтернатив известным кристаллам, например — KDP. Одним из перспективных вариантов являются кристаллы L-arginine phosphate (LAP) — водорастворимые кристаллы с органическим основанием. Впервые синтез этих кристаллов был описан в 1983 [1], но кристаллы LAP остались актуальны в настоящее время и активно исследуются [2]. Они обладают большим коэффициентом генерации второй гармоники, превышающим идентичный показатель кристаллов KDP в 1.2-1.4 раза, большей степенью нелинейности, чем популярные кристаллы KDP, а также высоким порогом лазерного разрушения [3].

Цель работы — получение кристаллов LAP, исследование кинетики роста полученных кристаллов, уточнение кривых растворимости и анализ влияния спиртов на растворимость LAP.

Синтез кристаллов LAP сопряжен с рядом трудностей: органическая основа кристаллов влечет за собой активное образование микроорганизмов в ростовых растворах [4], с этим эффективно помогает бороться добавление этилового или изопропилового спиртов в ростовые растворы. Были получены кривые растворимости LAP с добавлением в ростовые растворы этилового и изопропилового спиртов различных концентраций, а также

уточнена кривая растворимости раствора LAP без примесей. Выращены кристаллы LAP в термостатированном кристаллизаторе методом понижения температуры. Выращены кристаллы LAP с добавлением этилового спирта в ростовой раствор. Полученные кристаллы были подвергнуты ряду исследований.

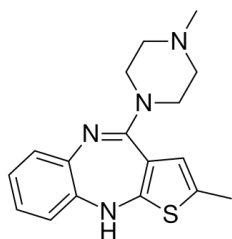
1. XU Dong, JIANG Min-hua, TAN Zhong-ke, A new phase matchable nonlinear optical crystal L-arginine phosphate monohydrate (LAP), 1983 Acta Chimica Sinica, 1(2), 230–233.
2. Haja Hameed, A. S., Karthikeyan, C., Ravi, G., & Rohani, S., Characterization studies on the additives mixed L-arginine phosphate monohydrate (LAP) crystals, 2011, Physica B: Condensed Matter, 406(8), 1363–1367.
3. G. C. Bhar, A. M. Rudra, P. K. Datta, U. N. Roy, V. K. Wadhawan & T. Sasaki, A comparative study of laser second harmonic generation in some crystals, 1995, Pramana, 44(1), 45–53.
4. A. Yokotani, T. Sasaki, S. Nakai, S. Yamanaka, Growth of large KDP crystals for laser fusion experiments, 1990, Journal of Crystal Growth, v. 99, 820-826.

EFFECT OF PHARMACEUTICAL EXCIPIENTS ON SOLUBILITY, PARTITION AND PERMEABILITY OF OLANZAPINE

Volkova T.V., Simonova O.R.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry RAS, 153045 Ivanovo, Russia

vtv@isc-ras.ru



Olanzapine (OLZ) 2-methyl-4-(4-methyl-1-piperazinyl)-10H-thieno-[2,3b],[1,5] benzodiazepine (see Figure) belonging to the thienobenzodiazepines class, and obtained from the modification of clozapine chemical structure, is an antipsychotic drug that selectively binds to the central dopamine (D2) and serotonin (5-HT_{2c}) receptors. It was approved by the FDA for the management of schizophrenia and the treatment of moderate to severe mania associated with bipolar disorders [1]. OLZ belongs to BCS class II, its oral bioavailability is very low, probably, due to poor solubility in water and insufficient dissolution rate.

It is necessary to develop a pharmaceutical formulation which allows better dissolution and absorption and, consequently, more uniform drug bioavailability. A promising direction for increasing the bioavailability/solubility is the use of such pharmaceutical excipients as surfactants (SAS), biopolymers, cyclodextrins (CD), and compounds with hydrotropic properties (HT), the vast majority of which are biodegradable, environmentally friendly and non-toxic when used in certain concentrations. Taking into account the fact that polymers and CDs used in oral dosage forms are considered as safe for humans within the permissible dose limits, ternary systems based on them, which also include HT, come to the fore. By introducing a third component, it is possible not only to increase solubility due to synergistic effects, but also to reduce the amounts of the excipients used.

In the present study, the mechanistic multi-factorial investigation of the solubility in buffer solutions with the physiological pH, distribution in the model 1-octanol/buffer system and permeability through the artificial membranes was evaluated in order to propose a potential pharmaceutical system for OLZ using the multicomponent systems with the excipients. The distribution coefficient in the 1-octanol/water system serves as a descriptor determining a drug

ability to penetrate the intestinal barriers. A correlation between the membrane permeability and distribution is often exists. This correlation is also observed when pharmaceutical excipients are presented in the aqueous phase. In this work, SBE- β -CD, Brij35 as a SAS, and choline bitartrate as a HT agent were selected to test the solubility, distribution and permeability of OLZ. The maximal increase in the solubility of OLZ in the system comprising SBE- β -CD and choline bitartrate was achieved. The results demonstrated a dramatic decrease in both the distribution and permeability coefficients as the SBE- β -CD or Brij35 concentration rose. A less permeability reduction of OLZ was revealed using the SBE- β -CD/Choline bitartrate system. Addition of propyleneglycol as a "permeability enhancer" can further increase the permeability. To understand the theoretical basis of the processes, the OLZ complexation with CD and micelle formation with SAS were studied.

This work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 22-13-00031-P

1. A.E. Faquih et al. *Cureus*, 2019, **11**, e4185 S Srivastava, T.A. Ketter. *Clin. Ther.* 2011, **33**, B40-48.

ТЕРМИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ПСЕВДОПОЛИМОРФИЗМ СОЛИ РИЛУЗОЛА 2,4-ДИГИДРОКСИБЕНЗОАТА

Воронин А.П., Рамазанова А.Г.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

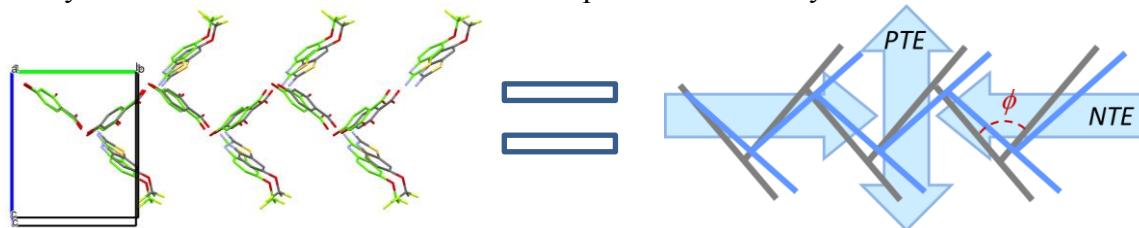
apv@isc-ras.ru

Рилузол – ингибитор Са-зависимого высвобождения глутамата и блокатор натриевых каналов, проявляющий нейропротекторную, антидепрессантную и противоопухолевую активность против различных видов рака. Согласно последним исследованиям, рилузол и его многокомпонентные кристаллы отличаются многообразием кристаллических форм, что может быть использовано для направленного дизайна фармацевтических материалов с заданными свойствами, в частности, повышенной растворимостью и биодоступностью.

В ходе экспериментального скрининга системы (рилузол + 2,4-дигидроксибензойная кислота) было обнаружено и идентифицировано пять новых многокомпонентных кристаллических форм в дополнение к уже известным. [1,2] Дальнейшее исследование полученных форм с помощью дифракционных, термических и спектральных методов позволило идентифицировать полученные формы как соль состава (1:1), сокристалл соли состава (2:1), сольваты соли с 1,4-диоксаном и тетрагидрофураном. Рентгеноструктурный анализ, проведённый при различных температурах, показал идентичность полученной несольватированной формы состава (1:1) и опубликованной ранее соли [RLZ+2,4DHBA] (1:1). При этом наблюдаемые сильные различия в профилях рентгеновской дифракции этих форм объясняются изменением параметров кристаллической решётки в результате анизотропного теплового расширения, а именно сжатия с коэффициентом вдоль кристаллографической оси *b* с коэффициентом $(-311 \pm 7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и расширения вдоль вектора $[1\ 0\ 2]$ с коэффициентом $(+416 \pm 6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Анализ кристаллической структуры вновь полученных и известных в литературе многокомпонентных кристаллов рилузола, содержащих ароматические карбоновые кислоты, выявил наличие водородносвязанных зигзагообразных лент и складчатых слоёв,

способных к вращению относительно отдельных водородных связей, что приводит к полиморфизму и тепловой анизотропии в ряде структур. Показано, что данные структуры являются универсальными в широком ряду многокомпонентных кристаллов рилузола и вносят существенный вклад в стабилизацию кристаллической упаковки.



Исследование поддержано Российским научным фондом (проект 22-13-00031-n)

1. P. K. Mondal, V. Rao, S. Mittapalli and D. Chopra, *Crystal Growth & Design*, 2017, **17**, 1938-1946.
2. A. P. Voronin, A. G. Ramazanova, A. V. Churakov, A. V. Vologzhanina, E. S. Kulikova and G. L. Perlovich, *Crystal Growth & Design*, 2024, **24**, 9773-9789.

ТЕМПЛАТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КЛАТРАТОВ ТРИГОНАЛЬНОЙ ФОРМЫ КАРБАМАЗЕПИНА

Желтикова Д.Я.^{1,2}, Лосев Е.А.^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
d.zheltikova@g.nsu.ru

Управление процессом кристаллизации и получение заданного продукта при фармацевтическом производстве может быть достигнуто с помощью темплатного эффекта, разновидности супрамолекулярной самосборки. Темплатный эффект основан на возможности осуществления процесса самосборки за счет способности темплата организовывать вокруг себя молекулы реагирующего вещества таким образом, что становится возможным формирование интермедиата, предорганизованного для образования конкретного продукта.

Объектом данного исследования является карбамазепин (CBZ) – лекарственное вещество, обладающее противосудорожным и противосудорожным действием. На данный момент известно о пяти полиморфных модификациях карбамазепина. Охарактеризованная в 1987 г. II полиморфная модификация CBZ, имеющая тригональную пространственную группу симметрии $R\bar{3}$, при использовании комплекса физико-химических методов анализа в более поздних исследованиях была описана как структура, содержащая в вытянутых тубулярных каналах молекулы-включения [1-3]. Молекулы-гости стабилизируют тригональную структуру CBZ-t и делают возможным ее образование. Соединения-включения тригональной формы CBZ-t с различными молекулами-гостями можно классифицировать как клатраты.

В данной работе исследуется влияние таких добавок, как различные насыщенные карбоновые кислоты, алканы и стеарат магния на формирование клатратов CBZ с

соответствующими молекулами-включениями. Показана тенденция по увеличению количества образующихся клатратов в итоговом образце в зависимости от увеличения длины углеродной цепи используемой добавки в случае механохимических экспериментов. Образование различных клатратов также наблюдается в кристаллизационных экспериментах в растворе и расплаве. При использовании анализа монокристалльной рентгеновской дифракции продемонстрировано наличие молекул-включений, что нельзя сделать при использовании анализа порошковой рентгеновской дифракции вследствие близких значений параметров элементарных ячеек для всех известных клатратов. В качестве дополнительного метода анализа использована КР-спектроскопия. Исследование влияния стеарата магния на образование клатратов CBZ потенциально имеет прикладное значение из-за его использования в качестве вспомогательного вещества в коммерчески доступной таблетированной форме CBZ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 24-13-00140).

1. A.J. Cruz Cabeza, G.M. Day, W.D.S. Motherwell, W. Jones. *Chem Commun*, 2007, **28**, 1600-1602.
2. F.P.A. Fabbiani, L.T. Byrne, J.J. McKinnon, M.A. Spackman. *CrystEngComm*, 2007, **9**, 728-731.
3. R. Prohens, M. Font-Bardia, R. Barbas. *CrystEngComm*, 2013, **15**, 845-847.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТГС УСКОРЕННЫМ МЕТОДОМ

Анисимов С.С., Гребенев В.В.

*Отделение «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова» Курчатовского
комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт"
anisimov.s@crys.ras.ru*

Кристалл триглицинсульфата (ТГС) является объектом многочисленных исследований начиная с 60х годов прошлого века. Он демонстрирует превосходные сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства, в связи с чем представляет собой один из модельных кристаллов.

Монокристаллы ТГС выращивают из водных растворов различными методами [1]. Выращивание монокристаллов больших размеров (от 700 г и более) может занимать длительное время - до 6 месяцев и более. Поэтому задача разработки быстрых методов роста является актуальной и в настоящее время. По литературным данным рост кристаллов ТГС в основном проводится при низких пересыщениях $\sigma \sim 0.5\%$, что позволяет получать крупные монокристаллы оптического качества. Рост кристаллов был исследован и при более высоких пересыщениях [2-4], но данные о качестве и дефектной структуре таких кристаллов отсутствуют.

По результатам экспериментов в кинетическом режиме роста установлено, что до порогового пересыщения $\sigma \approx 1\%$ возможно выращивание кристаллов оптического качества. Начиная с пересыщения $\sigma \approx 2\%$ появляются макродефекты в полярном направлении [010]. При этом дефектность этого направления не зависит от ориентации затравочного кристалла. При пересыщениях $\sigma \approx 8.0\%$ выращенные кристаллы полностью мутные и в теле кристалла появляются трещины.

Методом *in situ* лазерной интерферометрии установлено, что дефектообразование в полярном направлении $[010]$ связано с процессом конкуренции вицинальных холмиков и высокой скоростью роста грани.

Исследованы скорости роста граней кристалла (010) в сегнетоэлектрической фазе. Показано, что скорость роста зависит от знака потенциала грани. При малых пересыщениях скорости роста отличаются слабо, а различие скоростей в 2-3 раза ($R(010)^- > R(010)^+$) начинается с пересыщений $\sigma \sim 1\%$. Такое поведение, очевидно, связано с наличием зарядов на растущей грани и является типичным для полярных кристаллов. В литературе есть данные о разных скоростях травления положительной и отрицательной граней (010) [5], а также данные о различных скоростях роста грани (010) , в зависимости от направления в кристалле [6]. Анизотропия роста грани (010) в зависимости от ее заряда ранее детально не исследовалось. В работе обсуждаются механизмы захвата примесей заряженными (010) гранями кристалла в зависимости от пересыщения и дефектная структура направления $[010]$.

1. R.B. Lal, A.K. Barta. *Ferroelectrics*, 1993, Vol. 142, pp. 51-82.
2. H. V. Alexandru, C. Berbecaru. *Cryst. Res. Technol.*, 1995, 30, 307-315.
3. D.A. Reiss, R.L. Kroes, E.E. Anderson. *Journal of Crystal Growth*, 1987, 84, 7-10.
4. D. Sun, X. Yu, Q. Gu. *Cryst. Res. Technol.*, 1999, 34, 1255-1263.
5. М.С.Цедрик, Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата, *Наука и техника*, 1986.
6. M. Banan, R.B. Lal, *Cryst. Res. Technol.*, 1989, 24, K53-K55.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ N,N'-ДИАЛКИЛИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ДИЦИАНАМИД АНИОНОМ ПО ДАННЫМ ДСК-АНАЛИЗА

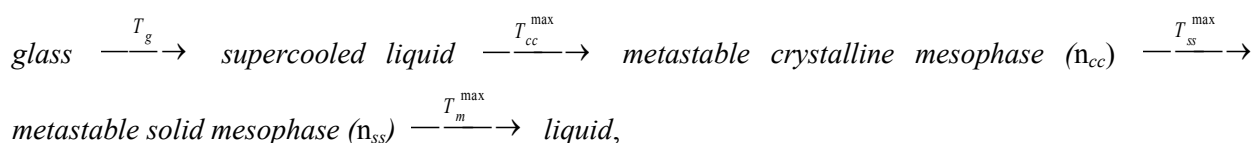
Раменская Л.М., Гришина Е.П., Кудрякова Н.О.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
lmr@isc-ras.ru

Ионные жидкости (ИЖ) на основе N,N'-диалкилимидазолия обладают низкой температурой плавления (<100 °C), высокими значениями температуры разложения (>200 °C) и электрической проводности ($10^{-3} - 10^{-2}$ См/см), поэтому могут применяться в качестве «зеленых» растворителей в процессах органического синтеза, электролитов в различных электрохимических устройствах и т.д. Для успешного применения ИЖ необходимо знать их физико-химические характеристики, фазовое поведение, а также установить допустимый температурный диапазон их использования.

В данной работе методом DSC анализа определяли фазовое состояние 1-этил-3-метилимидазолия дицианамид ($C_2mimDCA$) и 1-бутил-3-метилимидазолия дицианамид ($C_4mimDCA$) в диапазоне температур от -110 до 100 °C (скорость сканирования 10 град/мин). В результате определены параметры фазовых переходов, проведен анализ фазового поведения ИЖ в широком диапазоне температур, установлено влияние длины алкильной цепи на температуры кристаллизации и плавления.

Исследуемые ИЖ при быстром охлаждении не кристаллизуются и образуют стекла, которые при нагревании переходят в состояние переохлажденной жидкости при

температуре T_g около $-(93-96)^\circ\text{C}$. При дальнейшем нагревании DSC термограммы ИЖ существенно отличаются: C_2mimDCA показывает интенсивные перекрывающиеся пики кристаллизации ($T_{cc} = -65, -52^\circ\text{C}$, $\Delta H_{cc} = -15$ кДж/моль) и плавления ($T_m = -10^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 17$ кДж/моль), C_4mimDCA при $T > 60^\circ\text{C}$ демонстрирует широкую эндотермическую волну, связанную с удалением абсорбированной воды, и очень слабые экзо- и эндотермы при T_{cc} и T_m около -37°C и -10°C , соответственно (T_{cc} и T_m – начальные температуры). Аппроксимацией пиков по модели Гаусса определено оптимальное количество внутренних вкладов (n) и их параметры (T^{\max}), адекватно описывающих данный эффект ($R^2 > 0.99$). Вклады отнесены к соответствующим фазовым переходам, на основании которых предложена следующая схема фазовых превращений, реализующаяся в цикле нагрева:



где n равно 3 для cc переходов холодной кристаллизации, и n равно 3 и 2 для ss твердофазных переходов C_2mimDCA и C_4mimDCA , соответственно. Образование кристаллических мезофаз связано с явлением полиморфизма и способностью ИЖ к пространственной изомерии. Установлено, что в 1-м и 2-м цикле нагрева доминирование мезофаз меняется, так как изомеры ИЖ находятся в состоянии равновесия друг с другом.

Полученные результаты представляют интерес для дизайна ионопроводящих псевдо-твердых и гелевых электролитов.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОНОГЕЛЯ $\text{VMPyrrDCA} - \text{SiO}_2/\text{PEG-15000}$

Раменская Л.М., Кудрякова Н.О., Гришина Е.П.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

lmr@isc-ras.ru

Иммобилизация ионной жидкости (ИЖ) твердой органической/неорганической матрицей с сохранением специфических свойств компонентов гибридного материала является перспективным методом изготовления твердоподобных материалов – ионогелей (ИГ), в частности, электролитов для электрохимических систем накопления и хранения электрической энергии. В качестве гелирующего агента довольно часто применяется SiO_2 , а сетевая матрица формируется либо путем механического смешения компонентов, в результате чего получают физически сшитые ИГ, либо путем проведения золь-гель процесса с получением химически сшитых ИГ [1].

Цель работы - получение и установление влияния гелирующей добавки - гибридного органо-неорганического материала $\text{SiO}_2/\text{PEG-15000}$ (23 масс.%) на термические и электрохимические характеристики седиментационно устойчивого ионогеля на основе дицианамид 1-бутил-1-метилпирролидиния.

С применением золь-гель метода проведен синтез гибридного материала SiO_2 /полиэтиленгликоль ($\text{SiO}_2/\text{PEG-15000}$). Полученный материал имеет удельную площадь поверхности $26.5 \text{ м}^2/\text{г}$ (метод BET), объем пор $0.0259 \text{ см}^3/\text{г}$ и средний радиус пор

1,529 нм (метод ВЖ). Характеристики синтезированного гибридного материала сопоставимы с таковыми, приведенными в работе [2]. Модифицированный диоксид кремния был применен в качестве гелирующей добавки для получения ионогеля на основе ионной жидкости - дицианамида 1-бутил-1-метилпирролидиния (BMPyrrDCA, Sigma-Aldrich, содержание основного вещества $\geq 97\%$, содержание примеси воды 0.27 масс. %).

Изучение фазового поведения, полученного ИГ показало значительное снижение температур фазовых переходов (кристаллизации, плавления), что обусловлено взаимодействием компонентов ионогеля, приводящим к искажению кристаллической решетки модифицированного диоксида кремния.

Методом DTG анализа установлено, что термическая устойчивость ИЖ (T_{onset}) и температура максимальной скорости разложения (T_{peak}) уменьшаются при иммобилизации модифицированным оксидом кремния, что указывает на взаимодействие компонентов ионогеля. Взаимодействию катиона и аниона ионной жидкости с активными группами модифицированного оксида кремния приводит также к изменению положения характеристических частот поглощения в ИК спектре ионогеля по сравнению с их положением в спектре ИЖ.

Измерение проводимости ИЖ и ИГ в диапазоне температур от -40 до 80 °C показало отсутствие существенного изменения энергетических затруднений для ионного переноса при гелировании BMPyrrDCA модифицированным SiO_2 . Вместе с тем, значения энергии активации проводимости исследуемых электролитов в жидком и замерзшем состоянии различаются \sim в 2 раза.

1. X. Fan et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2023, **52**, 2497–2527.
2. A. Serrano et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019, **89**, 731–742

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ВОЛЬФРАМАТА САМАРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Балдин Е.Д.¹, Воробьева Г.А.¹, Борунова А.Б.¹, Шатов А.А.¹, Харитонов Е.П.², Столбов Д.Н.², Шляхтина А.В.¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова, Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
baldin@chph.ras.ru

В системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$ существуют множество соединений с различной структурой и свойствами. Ранее широко исследовались протонные-электронные проводники (твердые растворы в основном на основе $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$) для применения в водородной энергетике. Эти соединения и твердые растворы имеют флюоритоподобную структуру, отличаются большим размером элементарной ячейки и принадлежат области фазовых диаграмм, богатой оксидами РЗЭ. В области фазовой диаграммы, содержащей более 50% WO_3 , в основном доминируют соединения, не обладающие выдающимися проводящими характеристиками $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, однако они могут быть интересны за счет своих оптических или магнитных свойств.

Ранее считалось, что все вольфраматы РЗЭ Ln_2WO_6 обладают моноклинной структурой, за исключением La_2WO_6 . В обобщающей работе Ефремова [1] сообщается о существовании других модификаций, например, $\delta-Ln_2WO_6$ ($Ln = Pr — Er, Y$) ($P2_12_12_1$ №19), которые реализуются при температурах, превышающих область существования моноклинного полиморфа. У вольфрамата лантана La_2WO_6 известно две полиморфные модификации $\beta-La_2WO_6$ (Sp.gr. $P2_12_12_1$ №19) и $\alpha-La_2WO_6$ ($Pm2_1n$ №31), между которыми возможен обратимый фазовый переход при температурах, превышающих 1400 °С [2]. Недавно той же группой исследователей было показано, что α -полиморф может быть получен не только для лантана, но и для неодима и празеодима, в виде пленок, которые обладают пьезоэлектрическими свойствами. Кроме того, с использованием предварительной механической активации оксидов Nd_2O_3 и WO_3 двумя способами мы получили ранее $\delta-Nd_2WO_6$ в объеме и $\beta-Nd_2WO_6$, но только в составе смеси с $\delta-Nd_2WO_6$ [3]. В настоящей работе исследовано фазообразование вольфрамата самария Sm_2WO_6 при синтезе из механически активированной смеси, полученной в двух мельницах с различной энергонапряженностью. Определены условия получения новых полиморфных модификаций. Некоторое внимание уделяется вопросам стабилизации этих полиморфных модификаций, путем получения высоко энтропийных аналогов, а также отдельным физико-химическим свойствам.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Междисциплинарные подходы к созданию и исследованию микро-/наноструктурированных систем» (регистрационный номер 125012200595-8).

1. V.A. Efremov *Russian Chemical Reviews*, 1990, **59**, 627-642.
2. M. Allix, M.-H. Chambrier, E. Véron, F. Porcher, M. Suchomel, F. Goutenoire. *Crystal Growth & Design*, 2011, **11**, 5105-5112.
3. Е.Д. Балдин, Н.В. Лысков, В.А. Рассулов, А.В. Шляхтина. *Ж. физ. химии*, 2024, **98**, 82-90.

СИНТЕЗ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭЛЕКТРОФИЗИКА ЛАНТАН БАРИЕВОГО НИКЕЛИТО-МАНГАНИТА

Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е.,
Турдиев М.Т., Темирбаева Э.М.

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан
kasenov1946@mail.ru

Перовскитовые манганиты обладают гигантским и колоссальным магнетосопротивлением. В фазах на основе $NdMnO_3$ модифицированием и комбинированием легирующих элементов, можно получить уникальные соединения.

Синтез бариевого никелито-манганита проведен методом высокотемпературной керамической технологии путем взаимодействия оксидов неодима (III) квалификации «ос.ч.», никеля (II) «ос.ч.» и карбоната бария марки «ч.д.а.». Смеси из стехиометрических количеств указанных реагентов отжигались в алундовых тиглях в печи «SNOL» при 600 °С (10 часов), 800 °С (15 часов), 1000 °С (15 часов), затем 1200 °С (15 часов), с промежуточным охлаждением и повторным перемешиванием. Низкотемпературный отжиг проводился при 400 °С (10 часов). Затем исследованы рентгенографические

характеристики (определены типы сингонии и параметры кристаллических решеток): $\text{NdBa}_2\text{NiMnO}_6$ – сингония кубическая, $a=14,775\pm0,06$ Å; $V^0=3225,33\pm0,17$ Å³; $Z=4$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=806,33\pm0,04$ Å³; $\rho_{\text{рент.}}=5,18$; $\rho_{\text{пикн.}}=5,15\pm0,06$ г/см³. Достоверность индирования контролировалось удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений ($10^4/d^2$), а также согласованностью значений рентгеновской ($\rho_{\text{рент}}$) и пикнометрической ($\rho_{\text{пикн.}}$) плотностей исследуемых фаз.

На калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15-673 К исследована температурная зависимость теплоемкости полученного нами бариевого никелито-манганита $\text{NdBa}_2\text{NiMnO}_6$. Принцип работы, градуировка и проверка точности работы калориметра подробно описывались в [1]. В изменении теплоемкости с ростом температуры обнаружен резкий скачок, на кривой зависимости $C_p^0 \sim f(T)$, где имеется λ -образный пик, который, вероятно, связан с наличием фазового перехода II рода при $T = 348$ К. С учетом выявленной температуры фазового перехода рассчитаны уравнения зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$, [Дж/(моль·К)]:

$$C_p^0 = - (49,05 \pm 3) + (980,4 \pm 59,72) \cdot 10^{-3} T, \quad (298-348 \text{ К})$$

$$C_p^0 = (696 \pm 42) - (1161,6 \pm 70,76) \cdot 10^{-3} T, \quad (348-398 \text{ К})$$

$$C_p^0 = (126,95 \pm 7,73) + (307,49 \pm 18,73) \cdot 10^{-3} T - (24,212 \pm 1,47) \cdot 10^{-5} T^2 \quad (398-673 \text{ К})$$

$S^0(298,15)$ $\text{NdBa}_2\text{NiMnO}_6$ оценили с использованием системы ионных энтропийных инкрементов. На основании опытных данных по $C_p^0 \sim f(T)$ и расчетных значений $S^0(298,15)$ вычислены $C_p^0(T)$ и функции $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$, $\Phi^{\text{xx}}(T)$.

На установке LCR (Тайвань) в интервале 293-483 К и при частотах, равных 1 кГц, 5 кГц и 10 кГц исследованы температурные зависимости электросопротивления и диэлектрической проницаемости. Установлен полупроводниковый характер проводимости. При 483 К выявлено гигантское значение диэлектрической проницаемости.

Работа выполнена в рамках договора, заключенного между КН МНВО РК и Химико-металлургическим институтом им. Ж. Абишева по гранту ИРН № AP23486147.

1. В.К. Kasenov, Sh.B. Kasenova, Zh.I. Sagintaeva, S.O. Baisanov, N.Yu. Lu, A. Nukhuly, E.E. Kuanyshbekov. *Molecules*, 2023, **28**, 5194. <https://doi.org/10.3390/molecules28135194>

АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ В КООРДИНАТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ К УДАРУ

Дубасова Е.В., Косарева Е.К., Муравьев Н.В., Ананьев И.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН),

Москва, Россия

dubasova.ek@gmail.com

Данная работа посвящена разработке нового метода оценки прочности межмолекулярных взаимодействий через расчет эффективных силовых постоянных с помощью дескрипторов электронной структуры в рамках теории «Атомы в молекулах».

$$\sum_i v(r)_i \sim \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2}$$

Установлено, что суммарная величина плотности электронной потенциальной энергии в критических точках (3; -1), соответствующих межмолекулярным взаимодействиям, служит параметром, определяющим подвижность молекул как жестких единиц в усредненном молекулярном поле кристаллической решетки. Предложенный подход обеспечивает оценку вклада слабых связывающих взаимодействий в общую жесткость кристаллов, что открывает новые возможности для интерпретации их механических характеристик, включая ударную чувствительность высокоэнергетических материалов (ВВ).

На примере кристаллов производных нитрофураксана и полиморфных форм известных ВВ продемонстрирована корреляция между прочностью межмолекулярных контактов и макромеханическими свойствами кристаллических поверхностей. Результаты исследования показывают, что прочность межмолекулярных взаимодействий в кристаллической упаковке может влиять на устойчивость материала к внешним воздействиям.

Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 25-13-00342).

СТРУКТУРА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ DBN-MEA

Крестьянинов М.А., Лапшина Е.Н.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

mak1111@bk.ru

Глубокие эвтектические растворители (DES) – это класс дизайнерских, потенциально экологически чистых растворителей. Легкость синтеза DES из различных веществ, с возможностью широкого варьирования соотношения компонентов обеспечивают уникальные свойства DES и их потенциальное применение. Ранее была разработана модель на основе машинного обучения, способная предсказывать способность DES поглощать CO₂. Была предсказана высокая абсорбционная способность DES на основе 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ена (DBN) и моноэтаноламина (MEA). В нескольких экспериментальных исследованиях показана хорошая абсорбция CO₂ в таких DES.

Цель данной работы – рассмотрение квантово-химическими методами различных типов взаимодействий в системе DBN-MEA, а также изучение методом молекулярной динамики структуры этой системы, включая водородные связи.

Все квантово-химические расчеты проводились в программе Gaussian 16 методом DFT с функционалом APFD со сферической дисперсионной поправкой и базисным набором 6-311++g(2d,2p), включающим поляризационные и диффузные функции. Расчеты энергий взаимодействия проводились с учетом поправки BSSE. Энергия Ван-дер-Ваальсовского притяжения рассчитывалась как разность энергий взаимодействия, рассчитанных методами APFD и B3LYP. Электронная плотность и плотность потенциальной энергии в критических точках, рассчитанные методом QTAIM, пропорциональны энергиям взаимодействия.

В пакете DL-POLY Classic было проведено молекулярно-динамическое моделирование смеси DBN-MEA, содержащей 200 молекул DBN и 1000 молекул MEA в NPT ансамбле при температуре 298,15 К и давлении 1 атм. Начальная конфигурация системы была сгенерирована с помощью программы Packmol. Шаг моделирования

составил 1 фс, общее время моделирования составило 8 нс. Использовалось силовое поле GAFF с зарядами, полученными методом МК и усердными для одинаковых типов атомов. Для учета эффекта кулоновского дальнего действия использовался метод Эвальда. Рассчитаны радиальные функции распределения центров масс и атом-атомные радиальные функции распределения, а также пространственные функции распределения.

Представлены результаты квантово-химических расчетов и молекулярно-динамического моделирования системы DBN-MEA. Рассмотрены различные взаимодействия между компонентами и оценен вклад ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Наиболее сильные Н-связи наблюдаются, когда ОН-группа MEA находится около атома азота шестичленного кольца DBN, в этом случае вклад ван-дер-ваальсовых взаимодействий минимален. Связь ОН-группы MEA с другим атомом азота DBN сопоставима с водородной связью N...H-O MEA-MEA. Показано, что молекула DBN не отрывает протон от молекулы MEA. Также проведено молекулярно-динамическое моделирование. Показано образование различных типов водородных связей, а также возможность конкуренции между этими связями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00118).

ПОЛУЧЕНИЕ СЕПАРАТОРОВ ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ Li-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОГО ФАЗОВОГО РАСПАДА

Баско А.В.¹, Почивалов К.В.¹, Юров М.Ю.¹, Новиков И.В.¹, Пакальнис В.В.²,
Курындин И.С.³, Бронников С.В.³, Заболотнов А.С.⁴, Юшкин А.А.⁵, Волков А.В.⁵

¹*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

²*АО «АК Ригель», Санкт-Петербург, Россия*

³*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, Санкт-Петербург, Россия*

⁴*ФИЦ Химической физики Российской академии наук, Москва, Россия*

⁵*Институт нефтехимического синтеза Российской академии наук, Москва, Россия*

avb@isc-ras.ru

Сепаратор является одним из важных и неотъемлемых компонентов Li-ионных аккумуляторов. Он представляет собой расположенный между катодом и анодом заполненный жидким электролитом пористый материал, обеспечивающий с одной стороны, перенос ионов лития от анода к катоду и обратно, а с другой стороны, предотвращает короткое замыкание. Для изготовления сепараторов, как правило используют полимеры, в основном полиэтилен и полипропилен. Как следует из анализа литературы, наиболее перспективным в настоящее время является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Сепараторы из этого полимера получают путем комбинации методов термически индуцированного фазового распада (ТИФР) смеси СВМПЭ с вазелиновым маслом или петролатумом и последующей двухосной вытяжки. Очевидно, что масштабирование таких способов получения сепараторов крайне затруднительно, поскольку требует специфического оборудования для двухосной вытяжки после экструдирования гомогенной двухкомпонентной смеси в виде тонкой пленки. Поэтому исследования направленные на поиск более простых способов получения сепараторов из СВМПЭ представляется актуальным.

В докладе обсуждается разработанный нами новый способ получения мембран из СВМПЭ, основанный на ТИФР разбавленных гомогенных растворов СВМПЭ в декалине или в его смесях с диоктиладипинатом (ДОА) без дополнительной вытяжки. Представлены результаты изучения термического поведения смесей, из которых следует, что увеличение содержания ДОА в смешанном растворителе приводит к ухудшению его термодинамического сродства к полимеру, но при этом и декалин, и другие содержащие его соразтворители остаются хорошими растворителями по отношению к СВМПЭ, что обеспечивает реализацию фазового распада при охлаждении смесей по типу твердое тело – жидкость, то есть за счет кристаллизации полимера непосредственно из однородной смеси компонентов. Показано, что мембраны состоят из переплетенных (запутанных) трехмерных частиц неправильной формы, составленных из листьеподобных образований. Показано, что с ростом концентрации ДОА в соразтворителе понижаются пористость от 86 до 63% и проницаемость от 2050 до 280 л/м² ч атм сепараторов, но возрастают механическая прочность от 0.8 до 4.0 МПа и степень кристалличности от 76 до 91%. При этом по электрохимическим характеристикам (удельной емкости и кулоновской эффективности модельных аккумуляторов) лучшие образцы полученных сепараторов не уступают коммерческому полипропиленовому аналогу (Celgard 3501).

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 24-29-00433.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СМЕСЕЙ СПОСОБНОГО К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЛАКТИДА С БЕНЗИЛОВЫМ СПИРТОМ

Почивалов К.В.¹, Баско А.В.¹, Лебедева Т.Н.¹, Ильясова А.Н.¹, Курындин И.С.²,
Бронников С.В.²

¹*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

²*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, Санкт-Петербург, Россия
pkv@isc-ras.ru*

Полилактид – это биоразлагаемый и биорезорбируемый полиэфир, который в настоящее время широко используется в медицине в качестве носителя лекарственных средств и для создания скаффолдов для тканевой инженерии, в 3D-печати по технологии моделирования методом наплавления и как «зеленый» упаковочный материал. Поскольку молочная кислота обладает оптической активностью, мономером для полилактида может выступать либо D-, либо и L-изомер. В настоящее время промышленно выпускаются как полимеры с различным соотношением D- и L-изомеров, так и полимеры содержащие в основном только один из изомеров. Первые, по сути являются статистическими сополимерами, и поэтому не способны сформировать дальний порядок в расположении звеньев, а следовательно, не способны к кристаллизации. Способные же к кристаллизации полилактиды (PLLA и PDLA) обладают рядом особенностей по сравнению со многими другими частично кристаллическими (ЧК) полимерами. В частности, они являются медленно кристаллизующимися, а температура их стеклования составляет ~50°C, что позволяет перевести их в стеклообразное состояние еще до начала кристаллизации и сохранить такое метастабильное состояние в условиях эксплуатации при комнатной температуре. Очевидно, что эти особенности будут определять специфику

термодинамического поведения смесей, содержащих такие полимеры и низкомолекулярные жидкости.

Между тем, понимание термического поведения смесей ЧК полимеров и низкомолекулярных веществ лежит в основе разработки новых технологий получения материалов на основе таких полимеров растворными способами. Актуальность данной работы, направленной на исследование смесей способного к кристаллизации PLLA с бензиловым спиртом подчеркивается и тем, что в литературе практически отсутствуют данные о термическом поведении подобных смесей. Полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии в режиме второго нагревания термограммы имеют сложный вид и содержат степеньку расстекловывания полимера, экзотермический пик, отражающий тепловой эффект докристаллизации полимера в ходе нагревания и эндотермический пик, отражающий тепловой эффект аморфизации полимера, а в области составов, обедненных полимером еще и тепловой эффект плавления кристаллов бензинового спирта. Анализ полученных данных позволил заключить, что при охлаждении со скоростью 10°C используемый полилактид не успевает закристаллизоваться, а достигаемая в ходе второго нагревания степень кристалличности существенно зависит от состава исходной смеси. Этот факт вызывает сомнения в применимости общепринятой практики использования именно термограмм, полученных при втором нагревании для построения диаграммы состояния этой смеси. В докладе будут представлены результаты описанных выше исследований и обсуждены способы решения указанной проблемы.

НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА С КАМФОРОЙ

Почивалов К.В., Баско А.В., Лебедева Т.Н., Ильясова А.Н.

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
pkv@isc-ras.ru

Интерес к изучению термического поведения смесей поливинилиденфторида (ПВДФ) с камфорой у нас, как у исследователей, занимающихся термодинамикой полимерных систем, возник после прочтения серии работ [1-3], в которых авторами при анализе полученных ими экспериментальных данных и построенных на их основе фазовых диаграмм этих смесей были сделаны весьма сомнительные с точки зрения химии высокомолекулярных соединений выводы. В частности, по их мнению в этой системе при термически индуцированного фазового распада формируются твердые растворы ПВДФ в камфоре, плавящиеся инкогруэнтно кристаллические комплексы и т.п. Кроме того, приведена содержащая гипотетические пограничные линии фазовая диаграмма (рисунок 1), топология которой, на наш взгляд, является некорректной.

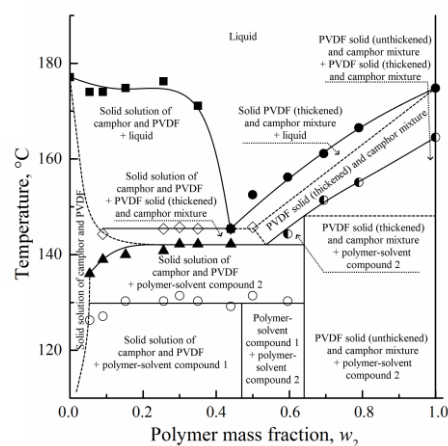


Рисунок 1. Фазовая диаграмма смеси ПВДФ с камфорой, позаимствованная из работы [1].

В данной работе с помощью оригинального оптического метода и дифференциальной сканирующей калориметрии была впервые получена квазиравновесная диаграмма состояния смеси ПВДФ с камфорой, которая содержит (отсутствующую на приведенных в цитируемых работах диаграммах) пограничную линию BD, принципиально изменяющую ее термодинамический смысл, отражающую зависимость степени набухания ПВДФ в кристаллической камфоре от температуры (рисунок 2).

Анализ этой диаграммы, также данных рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии, теории Томсона-Гиббса позволил, во-первых, обосновать ошибочность взглядов авторы цитируемых выше работ и, во-вторых, сформулировать физически верные представления о термическом поведении обсуждаемой смеси и об эволюции ее структуры в ходе термически индуцированного фазового распада. Результаты выполненных нами исследований и их анализа будут представлены в докладе.

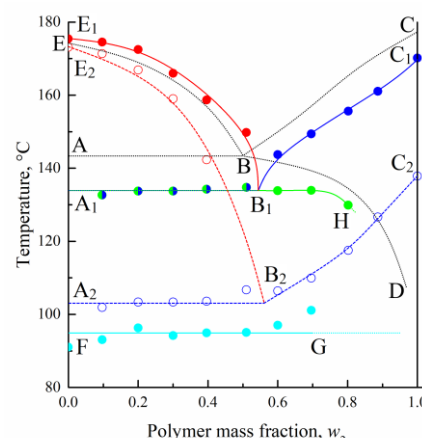


Рисунок 2. Построенная в данной работе диаграмма состояния смеси ПВДФ с камфорой.

1. D. Dasgupta, S. Manna, et.al. *Macromolecules*, 2005, **38**, 5602.
2. D. Dasgupta, S. Manna, et.al. *Macromol. Symp.*, 2005, **222**, 175.
3. D. Dasgupta, A.K. Nandi, *Macromolecules*, 2007, **40**, 2008.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИАМИДА-12 НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОГО ФАЗОВОГО РАСПАДА ПОРОШКОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Лебедева Т.Н., Новиков И.В., Юров М.Ю., Баско А.В., Почивалов К.В.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
nvi@isc-ras.ru

Метод селективного лазерного спекания (СЛС) является широко используемым методом 3D-печати при проектировании деталей аппаратов и машин. В настоящее время ведутся работы по усовершенствованию этой технологии и применяемых в ней материалов с целью получения не только прототипов, но и готовых к использованию изделий. В связи с развитием этой технологии растёт и потребность в качественных материалах для создания изделий.

Целью данной работы является изучение влияния молекулярной массы полиамида-12 (ПА-12), как наиболее часто используемого в СЛС полимера, на структуру и свойства получаемого порошка. Порошки получали из предварительно приготовленных при повышенных температурах молекулярных смесей ПА-12 с N-метилпирролидоном (НМП) методом термически индуцированного фазового распада (ТИФР).

В ходе работы были получены опытные партии порошков из трех различающихся по молекулярной массе (ММ) ПА-12. Свойства образцов были исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии, оптической и растровой электронной

микроскопии и дисперсионного анализа. С помощью стандартных методик определены, угол естественного откоса, насыпная плотность и соотношение Хауснера.

Результаты исследований показали, что молекулярная масса исходного полимера значительно влияет на морфологию получаемых порошков. На рисунке показаны полученные с помощью растрового электронного микроскопа фотографии порошков, полученных из трех ПА-12 различной молекулярной массы. Видно, что при увеличении молекулярной массы структура частиц меняется от гантелеобразных недоразвитых сферолитов и их аггломератов неправильной формы к более приближенным к сферической форме соединенным друг с другом сферолитам, причем размер частиц существенно увеличивается. На основании анализа полученных экспериментальных данных приведённых данных будет дана предварительная оценка применимости полученных порошков для СЛС. В докладе будет рассмотрен способ получения порошков и обсуждено влияние ММ полимера на указанные выше свойства.

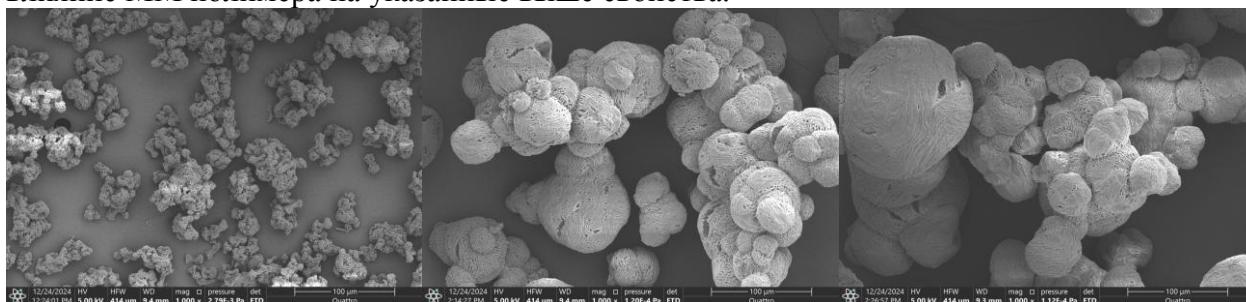


Рисунок. Полученные с помощью растрового электронного микроскопа фотографии трёх образцов порошка, полученных из ПА-12 различной молекулярной массы (слева направо – увеличение ММ).

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 25-29-00099.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ИГЛ, ПОЛУЧАЕМЫХ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Куватов М.М., Логинов А.Б., Исмагилов Р.Р., Клещ В.И., Образцов А.Н.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
munir-2001@mail.ru*

Уникальные физико-химические свойства нано- и микро-структурированных кристаллитов алмаза привлекают к их исследованиям значительный интерес как для фундаментальной науки, так и для разнообразных практических применений. В настоящей работе представлены результаты сравнительного экспериментального исследования алмазных иглоподобных кристаллитов, сочетающих в себе свойства нано- и микро-размерного алмаза. Исследованные кристаллиты были получены методом газофазного химического осаждения с различным способом активации газовой смеси: посредством создания плазмы тлеющего разряда постоянного тока (DC CVD) и с пиролизом на резистивно-нагретых нитях из тугоплавкого металла (HF CVD). Подробное описание использованных установок и методик представлено в работах [1], [2]. Фотография реакционной зоны плазмохимической DC CVD установки и схемы реакционной зоны HF CVD представлены на Рис.1а-б.

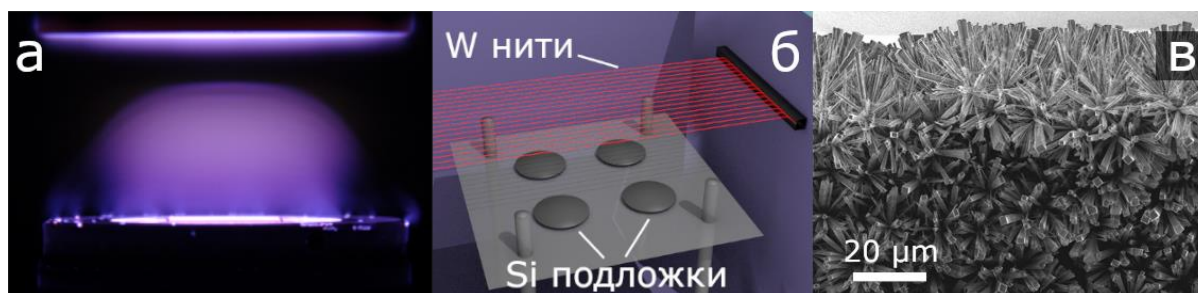


Рис. 1. (а) Фотография реакционной зоны плазмохимической DC CVD установки; (б) схема HF CVD; (в) РЭМ изображение алмазных игл на поверхности Si подложки после селективного отжига.

Получаемые с помощью этих методик материалы представляют собой поликристаллические пленки, состоящие из алмазных кристаллитов, окруженных разупорядоченным углеродным материалом. Отделение алмазных кристаллитов производится селективным термическим окислением.

В результате проведенных исследований были получены зависимости морфологии получаемых поликристаллических пленок от длительности процесса осаждения, типа и температуры подложки, концентрации прекурсоров в газовой смеси. С помощью методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и комбинационного рассеяния света (КРС) выявлены особенности формирования монокристаллических алмазных игл (Рис.1в) из газовой фазы в зависимости от параметров использовавшихся процессов газофазного осаждения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-12-00068).

1. Исмагилов Р.Р., Логинов А.Б., Малыхин С.А., Клещ В.И., Образцов А.Н., Приборы и техника эксперимента, 2021, **5**, 67-72.
2. Kudarenko I.P., Malykhin S.A., Orekhov A.S., Puzyr A.P., Kleshch V.I., Ismagilov R.R., Obraztsov A.N., Physica Status Solidi (B): Basic Research, 2018, **255**, 1700286.

МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА ZIF-67 И ФИНГОЛИМОДА

Кочкина Н.Е.¹, Бутикова О.А.^{1,2}, Делягина Е.С.^{1,3}, Терехова И.В.¹

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

²Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия

³ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», Иваново, Россия
nek@isc-ras.ru

Финголимок – препарат, одобренный для лечения ремитирующего рассеянного склероза. В последние годы спектр потенциального применения финголимода значительно расширился. Препарат изучается как средство для лечения лейкозов, лимфом и как кардиопротектор. Однако, применение финголимода имеет ряд ограничений, включая недостаточно хорошую растворимость, нестабильность и побочные эффекты, такие как брадикардия и повышение артериального давления. Это обуславливает необходимость

разработки усовершенствованных лекарственных форм финголимода, способных повысить его биодоступность, обеспечить контролируемое высвобождение и снизить нежелательные реакции.

Одним из подходов к решению данной проблемы является создание композиционных материалов на основе металл-органических каркасов, которые могут служить эффективными системами доставки препарата. Такие системы имеют потенциал для значительного улучшения фармакокинетических характеристик финголимода, повышения его стабильности и усиления терапевтического эффекта. В рамках данного исследования были изучены структура и свойства композитов на основе ZIF-67 и финголимода с целью разработки новой лекарственной формы с улучшенными характеристиками.

ZIF-67 представляет собой цеолитоподобный материал, состоящий из ионов кобальта и 2-метилимидазола. Композит ZIF-67/финголимода был получен методом сорбции препарата из раствора. Для характеристики композита использовали методы СЭМ, РФА, ДСК и ИК-спектроскопии. Анализ СЭМ продемонстрировал, что частицы ZIF-67 сохраняют свою исходную морфологию в виде многогранников (преимущественно ромбододекаэдров и октаэдров) с характерным размером около 10 мкм даже после включения финголимода. Данные РФА подтвердили неизменность кристаллической структуры ZIF-67 в композите. Снижение интенсивности дифракционных пиков, присущих ZIF-67, при сохранении их положения указывает на включение молекул финголимода в поры каркаса без нарушения его кристаллической решетки. На рентгенодиффрактограмме композита ZIF-67/финголимода наблюдаются слабоинтенсивные пики, соответствующие финголимоду. Это указывает на частичную кристаллизацию молекул лекарства в ограниченном объеме пор каркаса. ДСК-анализ выявил изменение термического поведения финголимода в композите. Этот факт отражает факт взаимодействия молекул препарата с каркасом ZIF-67. Результаты ИК-спектроскопии указывают на образование водородных связей между молекулами финголимода и ZIF-67, возможную координацию аминогрупп препарата с ионами кобальта, а также π - π -стэкинг ароматических фрагментов каркаса и лекарства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-10085).

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ТАРГЕТНОЙ ДОСТАВКИ 5-ФТОРУРАЦИЛА

Кочкина Н.Е.¹, Бутикова О.А.^{1,2}, Зарубин А.А.³, Терехова И.В.¹

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

²Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия

³ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», Иваново, Россия

nek@isc-ras.ru

5-Фторурацил (5-ФУ) - один из ключевых цитостатиков, широко применяемых в химиотерапии колоректального рака и онкогинекологических заболеваний. Однако его терапевтический потенциал существенно ограничен низкой биодоступностью и значительной системной токсичностью. В этой связи разработка инновационных систем

таргетной доставки, обеспечивающих пролонгированное и локализованное высвобождение препарата, становится приоритетной задачей современной фармакологии.

Особый интерес представляют термочувствительные гидрогели с температурой золь-гель перехода, близкой к физиологической. Эти системы способны доставлять химиотерапевтические агенты непосредственно в очаг поражения, минимизируя побочные эффекты даже при сложном доступе к целевому участку. Гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ), являясь биосовместимым полимером с нижней критической температурой растворения, демонстрирует себя как высокоперспективный материал для создания подобных гелевых систем. Замечательной особенностью ГПМЦ является возможность точной настройки температуры гелеобразования посредством введения лиотропных добавок (неорганических ионов), что позволяет оптимизировать фармакокинетические параметры лекарственного средства.

Настоящее исследование направлено на разработку термочувствительных гидрогелей на основе ГПМЦ для контролируемого высвобождения 5-ФУ. Проведено комплексное изучение влияния 5-ФУ и биологически значимых солей (хлоридов, сульфатов и фосфатов калия и натрия) на процессы гелеобразования. Установлено, что включение 5-ФУ в состав гидрогеля вызывает незначительное снижение температуры золь-гель перехода, тогда как K_2SO_4 (0.2 М) демонстрирует наиболее выраженное понижение данного показателя и существенное изменение вязкоупругих характеристик системы. Это явление обусловлено высокой способностью сульфат-ионов конкурировать с макромолекулами ГПМЦ за водную среду, усиливая, тем самым, межмолекулярные взаимодействия между полимерными цепями. Полученные морфологические изменения и характер взаимодействий в модифицированной полимерной сети были подтверждены методами СЭМ и ИК-спектроскопии.

Изучена кинетика трансмембранной проницаемости 5-ФУ, диффундирующего из гелевых систем на основе ГПМЦ. Показано, что введение солей замедляет процесс высвобождения лекарственного вещества из гелей. Данное явление объясняется увеличением плотности сшивки в трехмерной полимерной сети за счет усиления межмолекулярных взаимодействий ГПМЦ и соответствующим снижением скорости диффузии активного компонента через более структурированную полимерную матрицу.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД ДЛЯ ОЦЕНКИ КОСМОТРОПНОСТИ АМИНОКИСЛОТ И ВИТАМИНОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ КАК ОСНОВЫ ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ

Прохорова Д.Р.¹, Тюнина Е.Ю.², Тарасова Г.Н.², Межевой И.Н.²

¹*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

²*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
tey@isc-ras.ru

В последние десятилетия наблюдается значительный интерес к исследованию физико-химических и термодинамических свойств водных растворов белков, ДНК, электролитов, витаминов и лекарственных средств, которые важны для поддержания функционирования организма. Вода является основным компонентом клеток и служит средой для протекания большинства биохимических реакций. Гидратация реагентов – важный фактор, который может оказывать влияние на стабильность и функциональную

активность растворенных биовеществ [1]. Одним из свойств, характеризующих эффект гидратации реагентов, является космотропность, для количественной оценки которой используются термодинамические параметры, среди которых широкое применение находят B_{η} -коэффициенты вязкости Джонса-Дола, кажущиеся молярные объемы и их температурные производные. Как известно [2], в зависимости от характера влияния растворенных веществ на водородные связи воды их разделили на космотропы (создают структурный порядок в воде) и хаотропы (нарушают структуру воды).

На основе обобщения экспериментальных и литературных данных по объемным и вязкостным свойствам растворов витаминов группы В и С (никотиновая кислота, тиамин гидрохлорид, пиридоксин гидрохлорид, L-аскорбиновая кислота) и аминокислот (Arg, Lys, His), обладающих основными свойствами, определены критерии космотропности: $(\partial B_{\eta}/\partial T)_p$ и $(\partial^2 V_{\phi}^o/\partial T^2)_p$ и проведено сравнение космотропного эффекта исследуемых веществ на взаимодействия с растворителем в водном и буферном растворах (pH 7.4).

Показано, что положительные значения $(\partial B_{\eta}/\partial T)_p$ и отрицательные значения $(\partial^2 V_{\phi}^o/\partial T^2)_p$, полученные для водных растворов свидетельствуют о том, что L-аскорбиновая кислота, гидрохлорид тиамина и гидрохлорид пиридоксина действуют как хаотропы, тогда как аминокислоты His и Lys, имеющие отрицательные значения $(\partial B_{\eta}/\partial T)_p$ и положительные значения $(\partial^2 V_{\phi}^o/\partial T^2)_p$, являются космотропами. В случае водных растворов L-аргинина и никотиновой кислоты установлена неоднозначность их воздействия на структуру растворителя в соответствии с указанными критериями космотропности. В случае растворов Arg, His, Lys и никотиновой кислоты в фосфатном буфере, компонентами которого являются как комсотропные (HPO_4^{2-} , Na^+), так и хаотропные (H_2PO_4^-) ионы, полученные параметры $(\partial B_{\eta}/\partial T)_p$ и $(\partial^2 V_{\phi}^o/\partial T^2)_p$ изменяются в ряду Arg \rightarrow Lys \rightarrow His \rightarrow никотиновая кислота, что отражает более высокую степень упорядоченности раствора и усиление космотропности растворенного вещества. Индуцированные аминокислотами и никотиновой кислотой возмущения структуры растворителя могут быть связаны с увеличением их гидрофобности, оказывающей более упорядочивающее влияние на растворы.

1. A.D. Marinković, S.Ž. Drmanić, B.Ž. Jovanović et al. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2005, **70**, 557-567.
2. H.D.B. Jenkins, Y. Marcus. *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2695-2724.

THERMODYNAMIC PARAMETERS OF DISSOLUTION AND SOLVATION OF β -ALANYL-L-HISTIDINE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME AMIDES

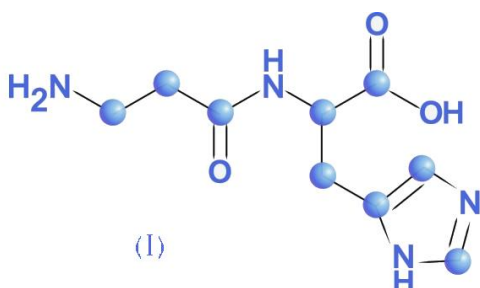
Prokhorova D.R.¹, Smirnov V.I.², Tyunina E.Yu.²

¹Ivanovo State University, Ivanovo, Russia

²Institute of Solution Chemistry, Russian academy of sciences, Ivanovo, Russia
vis@isc-ras.ru

Recently, scientists have been actively studying the interactions between proteins and pharmacologically active substances. These interactions play an important role in drug transport processes in the human body and are crucial for the development of new biotechnologies and medicines. The biological activity of drugs largely depends on their ability to bind to fragments of amino acids and peptides in protein molecules. Therefore, it is necessary to conduct

experimental studies of model compounds to develop the relationship between the active centers of amino acids and peptides and the physical and chemical properties of the components of the system (protein+ peptide+ water). Understanding the thermodynamics of the dissolution of amino acids and peptides in the presence of various forms of amides is important for the development of



new biological and medicinal products. In this regard, β -alanyl-*L*-histidine (*L*-carnosine) was chosen as the object of research. *L*-carnosine (1) is a compound that is naturally produced in the human body and is especially high in the brain, muscles and digestive system. *L*-carnosine is a hydrophilic endogenous protein synthesized from two amino acids: β -alanine and *L*-histidine by the enzyme carnosine synthase. It is also known as a neuropeptide due to its role in protecting

against neurodegenerative diseases. In addition, *L*-carnosine is a drug that has anti-stress, antioxidant and buffering properties, can protect against radiation damage, bind metal ions that cause oxidative stress, and act on reactive carbonyl compounds. Mixtures of water with formamide (FA), *N*-methyl formamide (MFA) and *N,N*-dimethyl formamide (DMF) are used as water-organic solvents. These organic co-solvents are widely used in the synthesis, separation of biologically active substances, and modeling of intermolecular interactions in protein systems. This article is devoted to the study of thermodynamic parameters of *L*-carnosine dissolution in aqueous solutions of formamide, methyl formamide, and dimethyl formamide at $T = 298.15$ K using the calorimetry method. The main results of this work are as follows:

- The solvation enthalpies of β -alanyl-*L*-histidine in the studied mixtures show a strong dependence on the structure of the amide (the degree of *N* - substitution), its concentration in solution, and the side chain structure in the dipeptide molecule.
- The presence of alkyl groups in the amide molecule (their number and mutual arrangement) significantly affects the energy of intermolecular interactions with β -alanyl-*L*-histidine molecules.
- The enthalpy coefficients of pair interactions of β -alanyl-*L*-histidine equally depend on the hydrophobic properties of formamides. Their endothermicity increases consistently: FA < MFA < DMF. This is mainly due to the energy of intermolecular interactions in the water-amide mixtures themselves.
- Increasing the polarity, polarizability, and acidity of organic co-solvents promotes intermolecular interactions with β -alanyl-*L*-histidine molecules. An increase in the cohesion energy density, molar volume, and basicity of the organic co-solvent weakens the energy of these interactions

МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ СТАБИЛЬНОСТИ ГИБРИДНОЙ СТРУКТУРЫ TE@УНТ

Петрова С.С., Квашнин Д.Г.

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН
c.belim@yandex.ru

Исследование углеродных нанотрубок (УНТ) совершило значительный прорыв: от обнаружения новой формы углеродного соединения – нанотрубки, до их практического

использования в качестве полевых транзисторов, оптических элементов или нано-реакторов [1–3]. УНТ остаются актуальными, благодаря, возможности управления их свойствами. На данный момент одностенные УНТ представляют интерес для гибких приложений, как основа для датчиков, адресной доставки лекарств и композитных материалов и гетероструктур, в том числе одномерных.

Недавние исследования в сфере заполненных УНТ показали интерес к классу кристаллов, которые имеют стержневую геометрию, например, сера, селен и теллур. Существуют экспериментальные исследования, в которых кристаллы S и Se, помещенные в УНТ, имеют спиральную структуру [4]. Данная работа вызвала большой интерес для изучения их физико-химических свойств. В нашей работе рассматривается схожий с S и Se по своему стержневому строению Te, для которого подобные исследования только начали проводиться [5].

В ходе работы были исследованы структуры, где стержни Te помещались внутрь одностенных УНТ разного диаметра и хиральности. Расчеты проводились с использованием DFT в программном комплексе SIESTA [6]. Для оптимизации были выбраны следующие параметры: PAO.BasisSize — DZP, XC.functional — VDW, XC.authors — DRSLL.

После поэтапной оптимизации структуры Te@УНТ и отдельно УНТ и Te, были сделаны выводы, что при помещении стержня теллура внутрь одностенной УНТ, происходит сжатие стержня Te примерно на 3%. Была рассчитана энергия связывания между УНТ и стержнем, по формуле: $E_{bind} = E_{Te@CNT} - E_{CNT} - E_{Te}$.

Также были рассчитаны зависимости энергии от волнового вектора для всей структуры и отдельных компонент. На основе анализа зонной структуры было оценено влияние стержней теллура на электронную структуру УНТ.

В данной работе был проведен анализ развития исследований в области заполненных углеродных нанотрубок, проведена оптимизация структуры Te@УНТ, отдельных УНТ и стержней Te. Результаты показали изменение плотности электронного состояния при включении стержней теллура внутрь одностенных УНТ.

1. F. Shayeganfar, J. Beheshtian, R. Shahsavari. *Langmuir*, 2018.
2. A.A. Vorfolomeeva, A.V. Okotrub, [et.al.]. *J. Mater. Chem. A.*, 2025, **13**. 4634-4649.
3. A.N. Khlobystov. *ACS Nano*, 2011, **5(12)**, 9306–9312.
4. I. Mikhailov, [et.al.]. 2024, arXiv: 2411.00185.
5. V. Porsev, A.V. Bandura, R.A. Evarestov. *CrystEng Com.*, 2024, **26**, 3410.
6. <http://iopscience.iop.org/0953-8984/14/11/302/>

НАНОПОРИСТЫЙ ТРИАЗИНОВЫЙ КАРКАС НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЫ F4-TCNQ: ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ И СВОЙСТВ

Коровина А.В., Квашнин Д.Г.

*Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля Российской Академии Наук,
Москва, Россия*

KorovinaNastya99@gmail.com

В последние десятилетия активно развивается область микропористых материалов, служащих для разделения и хранения газов, гетерогенного катализа и др. Такое развитие

привело к появлению новых классов материалов, таких как металлоорганические каркасы, полимерные сетки, каркасы на основе триазина. Последние имеют такие преимущества, как возможность настройки размера пор и однородность их распределения в материале. Благодаря разнообразию молекул, имеющих от двух и более циановых групп, возможно получение огромного количества трехмерных и двумерных материалов [1]. Однако модифицированная фторами молекула F4-TCNQ еще не была рассмотрена в качестве основы для двумерного слоя.

В данной работе с помощью теории функционала электронной плотности (DFT) исследованы возможные пути получения мономолекулярного (двумерного) слоя, состоящего из молекул F4-TCNQ. С помощью DFT и метода молекулярной динамики была оценена температурная стабильность полученных слоев, рассчитаны электронные и механические свойства. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования молекул F4-TCNQ для получения новых стабильных двумерных материалов, пригодных для разделения нефтехимических газов.

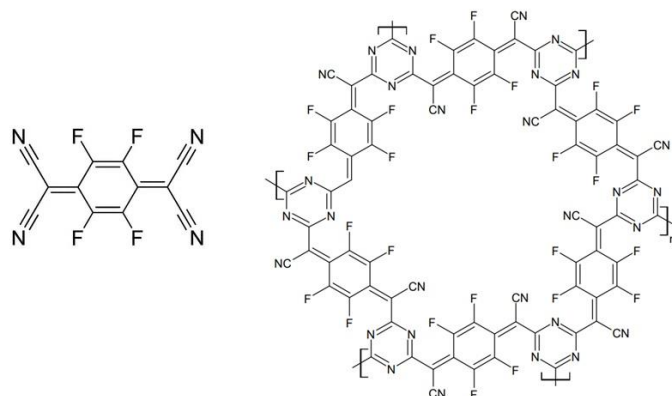


Рисунок 1 – Молекула F4-TCNQ (слева) и слой, полученный на её основе (справа)

1. P. Kuhn, et al., *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 2008, **47**, 3450-3453.

НОВАЯ ТЕРАПЕВТИЧЕСКАЯ ЭВТЕКТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ТИОАЦЕТАЗОН/ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ С УЛУЧШЕННОЙ ВОДНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ: ДИЗАЙН И СВОЙСТВА

Блохина С.В., Шарапова А.В., Заливалова М.А., Краснова Е.А.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
avs@isc-ras.ru

Тиацетазон (ТАЦ) - бактериостатический препарат, обладающий выраженной активностью в отношении микобактерий туберкулёза. Плохая растворимость этого лекарства обуславливает его крайне низкую биодоступность при пероральном приеме. Создание новых лекарственных форм ТАЦ с улучшенной растворимостью/биодоступностью позволит эффективнее реализовать терапевтический потенциал этого соединения.

Многообещающей стратегией увеличения растворимости и проницаемости лекарств является разработка систем доставки в виде терапевтических глубоких

эвтектических растворителей (ТГЭР). Глубокие эвтектические растворители представляют собой многокомпонентные жидкости, которые обычно образуются путем соединения донора и акцептора водородной связи, что приводит к прочным нековалентным межмолекулярным сетям и глубокому понижению температуры плавления системы. В ТГЭР целевой активный фармацевтический ингредиент является фазообразующим компонентом и может выступать как донором водородной связи, так и акцептором. В отличие от твердых форм, жидкости демонстрируют более высокую растворимость в воде, обеспечивают более высокий терапевтический ответ, избегая при этом проблем связанных с полиморфизмом.

В данном исследовании проведен скрининг образования ТГЭР на основе тиацетазона с полиэтиленгликолями различной молекулярной массы с вариацией стехиометрии компонентов. В результате методом перемешивания при нагревании была получена стабильная жидкая эвтектическая система тиацетазон/полиэтиленгликоль 400 стехиометрического состава 1:8. Образование водородных связей между компонентами ТГЭР подтверждено методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Термальный анализ методами ТГА и ДСК показал, что температура плавления эвтектической системы ниже, чем у фазообразующих компонентов и составляет -22.3°C . Измерены температурные зависимости плотности и вязкости полученной эвтектической системы. Показано, что ТГЭР обладает оптимальными значениями этих параметров для создания жидких фармацевтических форм.

При растворении полученного ТГЭР в воде наблюдается явление пересыщения, характеризующееся быстрым ростом содержания растворенного вещества в растворе и последующим резким снижением величин растворимости до равновесных значений. Максимальная концентрация ТАЦ в составе эвтектической системы в водном растворе составила $1.44 \cdot 10^{-2}$ моль/л, что в 26.6 раз больше водной растворимости лекарства. Установлено, что равновесная растворимость активного фармацевтического ингредиента в жидком ТГЭР в 13.3 раза лучше, чем у кристаллической формы. Кроме того, экспериментально определены коэффициенты распределения в терапевтической эвтектической смеси лекарства в двухфазной системе октанол/вода, моделирующей клеточные мембраны. Сделано заключение, что липофильность тиацетазона в составе ТГЭР также была улучшена, что будет способствовать созданию резерва препарата в липидной фазе с замедленным высвобождением, оказывая более длительное действие лекарственного препарата.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 25-23-00322

РОЛЬ СРЕДЫ И НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ БИКАЛУТАМИДА: СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДАМИ ЯМР

Мололина А.А.^{1,2}, Белов К.В.¹, Крестьянинов М.А.¹, Соборнова В.В.¹, Ходов И.А.¹

¹ Институт химии растворов им Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

² Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

maa@isc-ras.ru

Структура и упаковка молекул в элементарной ячейке кристалла играют важную роль в формировании различных твердых форм лекарственных соединений, которые могут

существенно отличаться по физико-химическим характеристикам. В связи с этим, системное понимание процессов нуклеации, пространственной структуры малых молекул в растворах, факторов стабилизирующих определенные конформации, а также влияние сольватации, открывает новые возможности для модификации существующих и разработки новых твердых форм лекарственных соединений с улучшенными свойствами. В настоящей работе выявлено влияние сольватации и невалентных взаимодействий на распределение долей групп конформеров бикалутамида (BCL) – лекарственного антиандрогенного соединения, используемого в комплексной терапии рака предстательной железы.

При помощи методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса и данных квантово-химических расчетов установлено, что среда растворителя сильно влияет на соотношение групп конформеров BCL. Данные, полученные из одно- (^1H , ^{13}C) и двумерных (^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC) спектров, послужили надежной основой для интерпретации результатов спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера (^1H - ^1H NOESY) – основного инструмента для количественной оценки долей групп конформеров. Проведен комплексный анализ конформационного состояния молекул BCL в дейтерированных растворах различной полярности: бензоле (C_6D_6), хлороформе (CDCl_3), ацетонитриле (CD_3CN) и диметилсульфоксиде (ДМСО- d_6). Результаты демонстрируют, что в насыщенном растворе C_6H_6 преимущественно стабилизируется «открытая» конформация, что обусловлено ослаблением внутримолекулярных невалентных взаимодействий вследствие конкуренции эффектов сольватации и стерических факторов. Напротив, в CH_3CN , ДМСО- d_6 и CHCl_3 преобладает «закрытый» тип конформеров[1]. Дополнительные расчеты, выполненные с использованием методики QTAIM, подтвердили, что стабилизация «закрытых» и «открытых» конформеров бикалутамида обусловлена множественными невалентными взаимодействиями, которые существенно изменяются в C_6D_6 , что приводит к «раскрытию» структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 24-23-00318).

1. A.A. Mololina, I.A. Khodov Role of non-covalent interactions in the conformational stability of bicalutamide in different solvent environments: Insights from quantum-chemical calculations and NMR spectroscopy // *Journal of Molecular Liquids*, 2025, 423, 126921

УСТАНОВЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЭРОГЕЛЯ SiO_2 , ДОПИРОВАННОГО ФЛУФЕНАМОВОЙ КИСЛОТОЙ, НА ОСНОВЕ ДАННЫХ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Соборнова В.В., Белов К.В., Киселев М.Г., Ходов И.А.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново,
Россия*

vvs@isc-ras.ru

Современная фармацевтическая химия ставит перед собой актуальную задачу по разработке новых лекарственных соединений и модификации уже известных. Однако создание нового препарата представляет собой длительный процесс (10–15 лет), сопряженный со значительными финансовыми затратами. В этой связи модификация

существующих лекарственных соединений представляется более перспективным направлением. Одним из эффективных подходов к такой модификации является получение аморфных форм, обладающих повышенной растворимостью и биодоступностью по сравнению с кристаллическими аналогами. Тем не менее, ключевой проблемой остается стабилизация таких форм. Перспективным решением в данном вопросе является разработка композитных материалов на основе аэрогелей, выполняющих роль высокопористых матриц-носителей, импрегнированных активными фармацевтическими ингредиентами (АФИ). Важную роль в этом процессе играют сверхкритические флюидные технологии (СКФ), в частности использование сверхкритического диоксида углерода (scCO_2) в качестве среды, т.к. данный подход позволяет не только синтезировать аэрогели с сохранением их пористой структуры, но и эффективно загружать АФИ. В рамках настоящего исследования основное внимание уделено изучению кинетики сорбции scCO_2 матрицей аэрогеля, а также анализу конформационного распределения флуфенамовой кислоты в растворе в присутствии композитного материала.

Для достижения поставленной цели применялся комплексный набор методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), включая ^1H , ^{13}C , ^{29}Si и ^{19}F MAS ЯМР, а также NOESY, что позволило детально охарактеризовать композитный материал на основе аэрогеля кремнезема (АГ), импрегнированного флуфенамовой кислотой (ФК). На основе анализа MAS ЯМР экспериментов установлены характеристики структуры композитного материала. Оценка кинетических характеристик сорбции CO_2 показала, что для системы АГ + ФК скорость сорбции ниже, чем для исходного АГ и системы с мефенамовой кислотой (АГ + МК), что, вероятно, связано с уменьшением свободного объема пор вследствие «внедрения» ФК. Кроме того, анализ NOESY позволил изучить конформационную лабильность ФК и выявить изменение равновесия в присутствии композитного материала. Показано, что добавление композита в систему увеличивает соотношение группы А + С с 17 % до 35 %, что, вероятно, связано с релизом преобладающей конформации.

Таким образом, проведенное исследование позволило углубить и расширить понимание изменений структуры, сорбционных свойств и конформационной динамики композитного материала на основе аэрогеля кремнезема и флуфенамовой кислоты. Полученные результаты имеют критически важное значение для разработки новых твердых лекарственных форм с улучшенными характеристиками.

Работа выполнена при помощи гранта РФФИ № 22-13-00257.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ ИНДОМЕТАЦИНА И БИКАЛУТАМИДА В ДМСО МЕТОДОМ NOESY

Ковалев А.Е., Белов К.В., Ходов И.А.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново,
Россия*

iakh@isc-ras.ru

Индометацин – эффективный нестероидный противовоспалительный препарат (НПВП), который применяется для терапии ревматических заболеваний [1]. Однако, как и большинство НПВП, может обладать рядом побочных эффектов проявляющихся на желудочно-кишечном тракте, включая развитие гастрита и язв. Кроме того, по

биофармацевтической системе классификации (БСК) данное соединение относится ко II классу, а значит, характеризуется хорошей мембранной проницаемостью, но плохой растворимостью в воде. Это делает индометацин одним из перспективных кандидатов, подходящих для модификации с целью улучшения характеристик. Благодаря высокой конформационной подвижности, индометацин способен существовать в девяти полиморфных формах.

Данные особенности индометацина обуславливают актуальность исследования особенностей структуры, что может стать ключом к пониманию влияния среды на нуклиацию полиморфных форм. Целью работы являлось установление характеристик пространственной структуры молекул индометацина в среде дейтерированного диметилсульфоксида (ДМСО- d_6) с использованием подхода на основе спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера (^1H – ^1H NOESY) [2].

В ходе выполнения работы был проведен анализ структуры молекул индометацина при помощи 1D (^1H и ^{13}C) и 2D (^1H – ^{13}C HSQC и ^1H – ^1H NOESY) спектроскопии ЯМР в среде ДМСО- d_6 . На основе анализа спектров ^1H – ^1H NOESY была получена информация о значениях скоростей кросс-релаксации и характеристических межъядерных расстояний, которые связаны с изменениями конформации молекул. При помощи модели двухпозиционного обмена было определено соотношение долей групп анти- (32 %) и син- (68 %) конформеров молекул индометацина в ДМСО- d_6 . Был проведен сравнительный анализ особенностей конформационного поведения с бикалутамидом в ДМСО- d_6 . Результаты, полученные в ходе исследования, могут быть использованы для подбора среды при создании твердых форм объекта исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 24-23-00318).

1. W.M. O'Brien. *Clin. Pharmacol. Ther.*, 1968, **9**, 94–107.
2. I.A. Khodov, K.V. Belov. *Journal of Molecular Liquids*, 2025, **422**, 126896.

ИЗОБАРНЫЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ РАСШИРЯЕМОСТИ БИНАРНОЙ СМЕСИ ГЛИЦЕРИН + ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

Егоров Г.И.¹, Круглякова А.А.^{1,2}, Никитин М.Е.^{1,3}

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии Наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный медицинский университет, Иваново, Россия

³Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
gie@isc-ras.ru

К растворителям с развитой пространственной сеткой водородных связей, таких как вода, диолы, относится и глицерин. Именно сетка водородных связей в воде ответственна за проявление гидрофобных эффектов в водных растворах диметилсульфокида. В связи с этим вызывает интерес исследование температурной зависимости объемных свойств смеси глицерин – диметилсульфоксид, проявления в них сольвофобных эффектов. Известно, что глицерин и диметилсульфоксид обычно используются в качестве криопротекторов в биосистемах. Но из-за неизученности многих свойств этой бинарной смеси неясными

остаются многие фундаментальные вопросы относительно концентрации, межмолекулярного взаимодействия, роли сетки водородных связей и т.д.

В составе молекулы глицерина содержатся три гидрофильные гидроксильные группы, формирующие внутри - и межмолекулярные водородные связи. Молекула глицерина является очень гибкой, она способна образовывать 126 возможных конформеров. Диметилсульфоксид является очень полярным растворителем из-за наличия в его молекуле $>S=O$ группы, не обладает трехмерной сеткой, склонен к самоассоциации, что свидетельствует о сложных взаимодействиях между гидрофильной и гидрофобной частями его молекулярной структуры. Известно, что сульфоксиды образуют прочные водородные связи с различными донорами протонов, такими как вода, кислоты и спирты, а также, возможно, с глицерином.

Оба растворителя имеют близкие температуры плавления: глицерин (≈ 291.3 K), диметилсульфоксид (≈ 291.6 K). Кристаллизацию глицерина, в отличие от диметилсульфоксида, очень трудно осуществить без создания специальных условий. Поэтому глицерин легко переохлаждается, и он является одним из наиболее изученных стеклообразующих растворителей. Напротив, диметилсульфоксид, очень трудно переохладить. Тепловое движение в таких жидких системах представляет собой очень сложную картину, что связано с многообразием взаимодействий.

В докладе обсуждаются концентрационные и температурные зависимости изобарной молярной расширяемости смеси глицерин + диметилсульфоксид, а также и парциальных молярных изобарных расширяемостей глицерина и диметилсульфоксида в смеси в интервале температур от 278.15 до 333.15 K и атмосферном давлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 24-23-00058).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ

$NaGd_{0.7}Eu_{0.3}F_4$, $KGd_{0.7}Eu_{0.3}F_4$ и $Rb(Gd_{0.7}Eu_{0.3})_3F_{10}$

Бетина А.А., Богачев Н.А., Причислый К.С., Жданова К.Т., Мерещенко А.С.

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

betina.ann@yandex.ru

Настоящая работа посвящена исследованию влияния природы щелочного металла в составе наночастиц получаемых в системах $MF-GdF_3-EuF_3$ ($M = Na, K, Rb$) на их морфологические, структурные, оптические и биологические характеристики.

Были исследованы частицы трех составов, полученные методом гидротермального синтеза, имеющие одинаковое соотношение гадолиния и европия ($Gd^{3+}:Eu^{3+} = 7:3$). Варьирование природы щелочного металла в составе соединений приводит к изменению фазового состава. Частицы $NaGd_{0.7}Eu_{0.3}F_4$ кристаллизуются в гексагональной сингонии, а $KGd_{0.7}Eu_{0.3}F_4$ и $Rb(Gd_{0.7}Eu_{0.3})_3F_{10}$ в кубической, с разным числом формульных единиц в элементарной ячейке, что вызвано отличием в размерах ионов Na^+ , K^+ и Rb^+ . Размер частиц при этом оказывается не связан с этими отличиями: все синтезированные частицы имеют сферическую форму и средний размер в пределах 30-40 нм.

Люминесцентные свойства соединений находятся в зависимости от фазового состава, что связано с различием в симметрии окружения иона европия. Квантовый выход люминесценции для соединения $NaGd_{0.7}Eu_{0.3}F_4$ оказывается наивысшим среди всех трех (также как и интенсивность люминесценции). Это связано с тем, что в случае

гексагональной решётки имеет место низкая симметрия окружения ионов европия, что усиливает более интенсивные электрические дипольные переходы ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), чем магнитодипольные ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), характерные для более высокой симметрии (кубической). Отсутствие центра инверсии в гексагональных структурах снимает запрет на электрические дипольные переходы, увеличивая вероятность излучательного перехода и повышая квантовый выход люминесценции.

Для оценки биосовместимости были проведены тесты цитотоксичности на клетках HEK-293 и HeLa при концентрациях 12.5–100 мкМ. Полученные результаты показали отсутствие выраженного токсического действия: жизнеспособность клеток оставалась выше 80% даже при максимальной концентрации, что свидетельствует о низкой токсичности исследованных соединений и их пригодности для дальнейших биомедицинских исследований. Дополнительно наночастицы были покрыты оболочкой (3-аминопропил)триметоксисилана. Спектроскопия динамического светорассеяния показала, что ζ -потенциал обернутых частиц составил -4.56 мВ, -12.0 мВ и -12.1 мВ для образцов с Na^+ , K^+ и Rb^+ соответственно, что говорит об их стабильности в растворе, в то время как гидродинамический радиус частиц в этом ряду составил 142.2 нм, 200.4 нм, 205.2 нм. Толщина оболочки была определена методом сканирующей электронной микроскопии и составила 20-25 нм для всех частиц.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-73-00034 (<https://rscf.ru/project/24-73-00034/>). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования».

АБСОРБЦИЯ CO_2 И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИТЕЛЕЙ С ГЛУБОКОЙ ЭВТЕКТИКОЙ НА ОСНОВЕ АМИНОВЫХ ГИДРОГАЛОГЕНИДОВ И АЛКАНОЛАМИНОВ

Кузьмиков М.С., Шерудилло А.С., Гарибян А.А.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

kms@isc-ras.ru

Одним из приоритетных направлений современных научных исследований является разработка технологий, направленных на снижение выбросов углекислого газа (CO_2), основным источником которого остаются энергетические и теплоэнергетические установки, работающие на ископаемом топливе. Одной из наиболее широко применяемых технологий улавливания CO_2 на электростанциях является химическая абсорбция с использованием 30%-ного водного раствора моноэтаноламина (МЭА). Несмотря на эффективность и широкое распространение, этот метод имеет ряд существенных недостатков: высокая летучесть МЭА, значительные энергозатраты на регенерацию, а также коррозионная активность раствора.

На протяжении последних двух десятилетий ведется активный поиск альтернативных абсорбентов CO_2 . В этом контексте глубокие эвтектические растворители (DES) в последние годы привлекают повышенное внимание благодаря своей доступности, настраиваемым свойствам и экологической безопасности. DES формируются при смешивании акцепторов водородных связей (НВА) и доноров водородных связей (HBD) в

определенных молярных соотношениях, образуя эвтектические смеси с выраженными отрицательными отклонениями от идеального термодинамического поведения.

Особый интерес представляют неводные DES, которые обладают потенциалом значительного снижения энергетических затрат на регенерацию по сравнению с традиционными водными растворами аминов. В рамках данного исследования основное внимание было уделено DES на основе солей алкиламинов: гидрохлорида этиламина (EACl), гидробромида бутиламина (BABr) и гидробромида октиламина (OABr), выступающих в роли НВА, в комбинации с различными алканоламинами - моноэтаноламином, 1-аминопропан-2-олом, 2-(метиламино)этанолом и 3-амино-1-пропанолом - в роли НВД.

Были проведены систематические исследования по захвату CO₂ и фазовым переходам в этих растворителях. Для анализа структурных изменений, происходящих при абсорбции CO₂, применялись методы ЯМР и ИК-Фурье спектроскопии. Физико-химические свойства, такие как плотность и вязкость, были определены в широком температурном диапазоне и описаны с использованием линейных моделей и уравнения Фогеля–Таммана–Фулчера, соответственно. Также было исследовано влияние длины алкильной цепи катиона соли и структуры алканоламина на поглощающую способность DES и их физико-химические характеристики. Среди всех рассмотренных систем наибольшую эффективность в улавливании CO₂ продемонстрировала комбинация EACl с моноэтаноламином, достигшая значения 0.27 г CO₂ на 1 г DES.

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

«ON/OFF/ON» FLUORESCENT SYSTEMS BASED ON WATER-SOLUBLE ANIONIC QUANTUM DOTS, TETRAPYRROLE CATIONIC PHOTOSENSITIZERS AND DNA

Poletaeva U.V.^{1,2}, Kulikova O.M.¹, Sheinin V.B.¹

¹ G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

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

Agents for photodynamic theranostics must meet the requirements of modern personalized medicine and have a clear analytical signal for visualizing the lesion, high selectivity and phototoxicity against neoplasms of various localization, while remaining safe for healthy tissues and blood cells of the body. The urgent task of modern scientific research is to develop a comprehensive theoretical and experimental approach to the synthesis of biocompatible hybrid nanoassemblies with intense fluorescence based on organic photosensitizers as generators of toxic singlet oxygen and a source of diagnostic signal on the one hand and on the other hand, inorganic nanoparticles with a functionalized surface as a biomarker and a targeted drug carrier. The interactions between cationic photosensitizers (PS) - porphyrin, chlorin and bacteriochlorin derivatives, with DNA and water-soluble anionic quantum dots (QD) AgInS/ZnS/GSH of core/shell type solubilized with glutathione, have been studied. The effective nanoconjugates with completely quenched QD fluorescence are formed as a result of interactions between QD and PS. The QD fluorescence quenching efficiency was evaluated based on the calculated values of Stern-Volmer constants. The interaction of tetrapyrrole PS with DNA in a phosphate buffer solution medium have been studied. It is shown that depending on the nature of the macrocycle,

as well as on the presence of a metal ion in the coordination cavity, the formation of various types of complexes is possible, which is confirmed by UV-Vis, fluorescence and CD spectroscopy. Three-component “on/off/on” systems based on water-soluble AgInS/ZnS/GSH quantum dots, tetrapyrrole cationic photosensitizers, and DNA have been studied: the interaction of quantum dots with intense fluorescence at 578nm (“on” mode) with tetrapyrrole PS leads to effective quantum dot fluorescence quenching (“off” mode), followed by its recovery upon the PS molecule detaching from the QD surface due to preferential binding to DNA (“on” mode).

ПОЛУЧЕНИЕ И ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ФОРМ ПРОТИВООСПЕННОГО ПРЕПАРАТА ТЕКОВИРИМАТА

Ивлев А.А.^{1,2}, Колыбалов Д.С.^{1,2}, Архипов С.Г.^{1,2}, Кадцын Е.Д.^{1,3}, Дян О.Т.⁴

¹ ЦКП «СКИФ», Кольцово, Россия

² Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

³ Институт химической кинетики и горения им В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴ Институт органической химии им Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия
a.a.ivlev1@g.nsu.ru

Факт ликвидации натуральной оспы (VARV), засвидетельствованный в 1980 г. на заседании Всемирной ассамблеи здравоохранения Глобальной комиссией, привел к прекращению вакцинации населения против этого вируса. Остановка массовой вакцинации вызвала снижение иммунитета людей против ряда ортопоксвирусов. Сложившаяся эпидемиологическая ситуация привела как к необходимости усовершенствования, так и к разработке новых вакцин, созданию диагностических тестов и противооспennых препаратов. На данный момент Европейским агентством по лекарственным средствам одобрен противооспennый препарат тековиримат (рис. 1), эффективный в отношении ряда ортопоксвирусов.

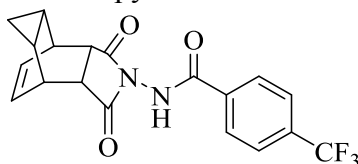


Рисунок 1 – Структурная формула тековиримата.

Из патентной заявки [1] известно, что для тековиримата было обнаружено 6 твердых форм: 2 моногидрата (I, III), полугидрат (V), 3 безводные формы (II, IV, VI). Каждая форма охарактеризована методом порошковой рентгеновской дифракции, однако кристаллическая структура известна только для моногидрата тековиримата формы III (CSD, Refcode: UPUDOZ). Часть методов получения твердых форм тековиримата, описанных в патенте [1], не удается воспроизвести. Так как разные твердые формы противовирусных соединений могут обладать различными фармакологическими свойствами, крайне важно знать условия получения твердых форм лекарственных соединений и их кристаллические структуры.

В рамках исследования была проведена серия кристаллизационных экспериментов, в ходе которых были обнаружены новые способы получения твердых форм тековиримата I, III, IV, V и VI. Были выращены монокристаллы, анализ монокристаллической рентгеновской

дифракции которых позволил получить ранее неизвестные кристаллические структуры. Методом РФА была проведена оценка фазового состава продуктов кристаллизации. Для форм I, III, IV, V были обнаружены методы получения фазово-чистых порошков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ЦКП “СКИФ” Института катализа СО РАН (FWUR-2024-0040) и при поддержке программы «Приоритет-2030» НГУ (молодежный конкурс научно-исследовательских проектов «Рентгеновские, синхротронные, нейтронные методы междисциплинарных исследований»).

1. S. R. Tyavanagimatt, et al. Polymorphic forms of ST-246 and methods of preparation: pat. 9339466 USA. - 2016.

ПОЛУЧЕНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Ордабаева А.Т.¹, Мулдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Ким С.В.

*Институт органического синтеза и углехимии РК, г.Караганда, Казахстан
aigul_serik_kz@mail.ru*

Каменноугольная смола является сложным многокомпонентным продуктом переработки угля, который используется в различных отраслях промышленности. Благодаря своему уникальному составу, каменноугольная смола служит источником широкого спектра химических соединений, включая ароматические, гетероциклические и полициклические углеводороды, а также кислородсодержащие соединения, такие как кетоны, фенолы и пеки. Каменноугольный пек, остающийся, после разгонки каменноугольной смолы, также является ценным сырьем, которое используется для получения электродных материалов, связующих веществ, углеродных волокон, конструкционных углеграфитовых материалов и т.д.

Каменноугольный пек получают путем разгонки каменноугольной смолы на фракции. Данный процесс может осуществляться либо при атмосферном давлении, либо путем вакуумной перегонки. При протекании данных процессов из каменноугольной смолы удаляются низкомолекулярные углеводороды в составе отдельных фракций. В процессе перегонки каменноугольной смолы образуются следующие фракции: легкая ($\leq 170^{\circ}\text{C}$), фенольная ($170\text{--}210^{\circ}\text{C}$), нафталиновая ($210\text{--}230^{\circ}\text{C}$), поглотительная ($230\text{--}270^{\circ}\text{C}$), антраценовая ($270\text{--}360^{\circ}\text{C}$) и пек – выход фракции составляет 50-60%, при температуре $>360^{\circ}\text{C}$.

Целью данной работы является получение пека из каменноугольной смолы коксохимпроизводства «Кармет». Для получения пека была исследована смола, полученная из каменных углей Карагандинского угольного бассейна. В результате вакуумной перегонки пека каменноугольной смолы «Кармет» массой 200 г выход каменноугольного составил 90 г (45%) [1].

Каменноугольный пек также является важнейшим сырьевым компонентом в производстве большинства видов углеродной продукции, применяемой во многих областях, включая производство различных углеродных материалов для цветной и черной металлургии, атомной и ракетной техники, высокоплотных изотропных графитов, литий-ионных батарей большой емкости и конденсаторов высокой плотности.

Таким образом, физико-химические показатели каменноугольного пека (массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, температура размягчения и выход летучих) соответствуют требованиям, предъявляемым к пекам для электродного производства в соответствии с ГОСТ 10200-2017. Образец полученного пека «Кармет» по своим характеристикам в большей степени соответствует марке «В» электродного пека и подходит для производства электродных материалов.

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (программа № BR24992921).

1. A. T. Ordabaeva, Z.M. Muldakhmetov, M.G. Meiramov, S.V. Kim, Z.I. Sagintaeva. *Molecules*, 2025, **30** (7), - P.1441-1454.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ

Ордабаева А.Т.¹, Мулдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Ким С.В., Сулейменов С.И.,
Сулейменова Ш.С.

*Институт органического синтеза и углехимии РК, г.Караганда, Казахстан
aigul_serik_kz@mail.ru*

Первичная каменноугольная смола является побочным продуктом коксового производства ТОО «Сары-Арка Спецкокс» Акционерного общества «Шубарколь комир» в количестве до 30 тыс. тонн в год. Из-за высокого (более 20%) содержания токсичных фенолов она не может использоваться для производства битума, связующего для угольных брикетов, дорожного покрытия и т.д. В настоящее время каталитическое гидрирование фенолов является актуальным направлением, так как в производстве полимеров чаще используются менее токсичные компоненты. В связи с этим целесообразно проводить исследование каталитических превращений в условиях гидрирования как самих индивидуальных фенолов, так и узких фракций [1].

Целью данной работы является получение композитных катализаторов для гидрирования модельных соединений, характеризующих фрагментарный состав тяжелого углеводородного сырья и фракций смолы с получением ароматических соединений.

В качестве носителя для катализатора нами использовался углеродный сорбент, полученный активацией коксовой мелочи смесью водяного пара и углекислого газа CO_2 . Коксовая мелочь является побочным малоколиквидным продуктом, образующимся при коксовании угля Шубаркольского месторождения при температуре 650°C без доступа воздуха [2]. При коксовании удалялись летучие соединения, содержание которых в угле достигало 44%. Затем полученный полупродукт активировался смесью водяного пара и CO_2 при 800°C и 120 минут. Полученный углеродный сорбент обладал высоким значением удельной поверхности ($\sim 433 \text{ м}^2/\text{г}$). Для нанесения на сорбент и последующей термической обработки объектов выбраны сульфат кобальта, который благодаря хорошей растворимости в воде, пропитка сорбента позволяет полноценно распределиться металлу по всей его поверхности. При последующем термическом воздействии сульфат кобальта теряет кристаллизационную воду и разлагается с выделением SO_3 и образованием на поверхности сорбента покрытия из высокодисперсного оксида кобальта. Кобальтоксидный катализатор, нанесенный на углеродный носитель Co/C , приготовлен пропиткой раствором 4,76 г гептагидрата сульфата кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 9,0 углеродного сорбента из расчета 5% Co на

носитель, затем вода удалялась с помощью роторного испарителя, оставшийся продукт подвергался термической обработке в кварцевом реакторе без доступа воздуха при температуре 700⁰ С.

Установлено, что при гидрировании фенола с участием кобальтдержащего катализатора на углеродном носителе образуется бензол с выходом до 63%. Полученный катализатор является эффективным для восстановления фенолов в ароматические углеводороды.

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP23484682).

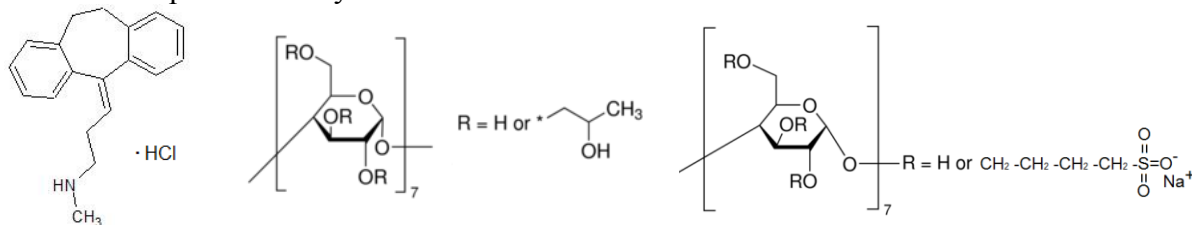
1. А.А. Озеренко, С.Б. Фросин. *Химия твердого топлива*, 2006, №5, - С.22-29.
2. A.T. Ordabaeva, Z.M. Muldakhmetov, A.M. Gazaliev, S.V. Kim, Z.S. Shaikenova, M.G. Meiramov. *Molecules*, 2023, **28** (15), - P.5661-5676.

CYCLODEXTRIN EFFECT ON PERMEABILITY AND PARTITION OF NORTRIPTYLINE HYDROCHLORIDE

Simonova O.R., Volkova T.V.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry RAS, 153045 Ivanovo, Russia
ors@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]. A large number of antidepressants differing in chemical structure and action are available for the treatment of depression. Among others, tricyclic antidepressants (TCAs) have three rings linked together in the molecule, although the structure of these rings and the radicals attached to them can be very different. The object of the present study is nortriptyline hydrochloride (NTT•HCl). As an antidepressant drug it must be freely dissolved in the biological fluids and timely delivered to the brain (i.e. permeate the intestinal membranes and the blood-brain barrier). Cyclodextrin-based delivery systems have been intensively used to improve bioavailability of drugs through modification of their pharmaceutically relevant properties such as solubility, distribution and membrane permeation. The distribution coefficient in the 1-octanol/water system (lipophilicity) serves as a descriptor which determines the drug ability to penetrate the intestinal barriers. In its turn, the partition between n-hexane (as the model of non-polar tissues) and water medium characterizes blood/brain permeability. Membrane permeability and distribution are often intercorrelated. Their correlations are mostly observed when cyclodextrins are present in the aqueous phase of the distribution or permeation system.



The present work is aimed to disclose the influence of HP- β -CD and SBE- β -CD on the distribution and permeability of NTT•HCl. The results demonstrated a dramatic decrease in both the distribution and permeability coefficients as the cyclodextrin concentration rose. The decrease was more pronounced in SBE- β -CD due to the charge-charge attraction and electrostatic interactions between the NTT and SBE- β -CD. Just these interactions were shown to be responsible for the greater value of the constant of NTT association with SBE- β -CD than that with HP- β -CD. The findings of the study revealed similar trends in the 1-octanol/buffer pH 6.8 distribution and permeability through the lipophilic phospholipid membrane PermeaPad barrier in the presence of CDs. These results were attributed to the determinative role of the distribution coefficient (serving as a descriptor) in permeation through the PermeaPad barrier modeling the lipophilic nature of the biologic barriers.

This work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 22-13-00031-P

1. A.E. Faquih et al. *Cureus*, 2019, **11**, e4185.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ГРАФЕНА МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА МЕТОДОМ ПОДВОДНОГО ПЛАЗМЕННОГО РАЗРЯДА

Сарапулов А.С.², Королев В.В.¹, Сироткин Н.А.¹, Балмасова О.В.¹

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия.

²Ивановский государственный химико-технологический университет

vvk@isc-ras.ru

Для наноразмерных частиц ОГ полученного методом низкотемпературной плазмы с применением электродов из спектрально чистого графита обнаружена обратимая аномалия поведения теплоемкости в области температур 293 – 338 К. В этой области температур наблюдается экстремальная зависимость теплоемкости с тремя максимумами. Получены полевые и температурные зависимости магнетокалорического эффекта и изменения энтропии. Методом низкотемпературного подводного плазменного разряда получен оксид графена (ОГ), охарактеризованный методами рентгенофазового анализа, ИК, КР спектроскопии. Морфология поверхности ОГ изучена методами СЭМ, ПЭМ. Получены изотермы адсорбции азота, методами БЭТ рассчитана удельная поверхность и объем пор порошка ОГ. Установлено, что размер частиц, число слоев и количество дефектов ОГ зависит от природы графитовых электродов, их чистоты и плотности. Так при использовании в качестве электродов для плазменной реакции графита высокой плотности получали частицы ОГ в виде многослойных (3-6) наноллистов микронного размера, однако при использовании спектрально чистого графита получали коллоид с частицами 5-7 нм.

Впервые обнаружено влияние внешнего однородного магнитного поля на процесс горения подводного импульсного плазменного разряда при получении оксида графена (ОГ). На основании спектров комбинационного рассеяния было установлено, что изменяя величину ($B=0 \div 1$ Т) и направление индукции однородного магнитного поля (B_0 , B_{\perp} , B_{\parallel}) относительно межэлектродного пространства плазменного разряда, можно воздействовать на плазменные процессы и продукты плазменной реакции (выход продукта, размер частиц, степень дефектности поверхности ОГ).

По данным КР спектроскопии на основании соотношения интенсивностей основных полос ОГ (I_D/I_G и I_{2D}/I_{2G}) установлено, что при переходе от нулевого магнитного поля к

параллельному и перпендикулярному полю, относительно межэлектродного пространства, в процессе образования частиц ОГ в плазменной реакции происходит уменьшение отношения интенсивностей ОГ (ID/IG и I2D/I2G), что соответствует увеличению размера области SP² гибридизации т.е. уменьшение числа дефектов ОГ.

Для наноразмерных частиц ОГ полученного методом низкотемпературной плазмы с применением электродов из спектрально чистого графита обнаружена обратимая аномалия поведения теплоемкости в области температур 293 – 338 К. В этой области температур наблюдается экстремальная зависимость теплоемкости с тремя максимумами. Получены полевые и температурные зависимости магнетокалорического эффекта и изменения энтропии.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА ОСНОВЕ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ДОСТАВКИ ФИНГОЛИМОДА

Делягина Е.С.^{1,2}, Никитина М.Г.¹, Парфенов А.С.^{1,3}, Пануев Д.М.^{1,2}, Терехова И.В.¹

¹*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

²*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

³*Ивановский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации, Иваново, Россия*

nikmariyaa@gmail.com

Финголимок – агонист рецептора сфингозина-1-фосфата, который используется в качестве нового перорального препарата для лечения рассеянного склероза. Однако применение финголимода затруднительно, так как он обладает низкой растворимостью в водных средах. Для решения данной проблемы возможно применение различных систем доставки лекарственных средств. Перспективным направлением в данной области в настоящее время является разработка металл-органических каркасов.

Металл-органические каркасы – это класс пористых материалов, структура которых состоит из ионов или малых кластеров металлов, связанных органическими лигандами. Они способны адсорбировать молекулы лекарственных соединений и влиять на их физико-химические свойства за счет развитой удельной поверхности. Биосовместимыми и перспективными системами доставки могут выступать металл-органические каркасы на основе природных аминокислот и таких металлов как цинк или медь. В связи с этим, целью данной работы являлась разработка биосовместимых металл-органических каркасов на основе природных аминокислот для доставки финголимода.

В данной работе были синтезированы металл-органические каркасы на основе глутаминовой кислоты и катионов меди (II) и цинка (II), которые далее были загружены финголимок. Полученные композиты были охарактеризованы методами низкотемпературной сорбции/десорбции азота, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии.

Получены и обработаны с помощью математических моделей изотермы и кинетические модели адсорбции финголимода на поверхности метал-органического каркаса. Выявлено, что адсорбция финголимода на металл-органическом каркасе является физической и протекает в смешанно-диффузионном режиме.

Проведены исследования процессов высвобождения финголимода из металл-органического каркаса *in vitro* в буферных растворах, имитирующих среду желудка (солянокислый буфер pH=1.6) и кишечника (фосфатный буферный раствор pH=6.8 и среда FaSSIF pH=6.5). Проанализировано влияние металл-органического каркаса на основные фармакологически значимые свойства финголимода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №24-73-10085.

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДАННЫХ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Ведькал А.В.¹, Кадцын Е.Д.^{1,2}

¹ЦКП «СКИФ», р.п. Кольцово, Россия

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия

a.vedkal@alumni.nsu.ru

Знание структуры биологических макромолекул имеет ключевое значение для современной медицины, поскольку она позволяет делать выводы об их функциях и свойствах. Один из традиционных подходов к ее определению — рентгеноструктурный анализ — позволяет определить атомные координаты в кристаллической решетке биомолекулы. Однако его применение ограничено, так как не все белки и комплексы удаётся кристаллизовать. В таких случаях на помощь приходит метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), позволяющий исследовать структуру макромолекул в растворе. Этот метод эффективен не только для определения геометрии отдельных молекул, но и для изучения их агрегации, комплексообразования и даже кинетических процессов (например, с использованием Stop-flow). Несмотря на более низкое пространственное разрешение по сравнению с другими рентгеновскими методами, МУРР имеет ряд важных преимуществ: не требует кристаллизации образца, позволяет исследовать структуры в растворе, применим к широкому кругу биомолекул.

Однако интерпретация данных МУРР остаётся сложной задачей. Один из подходов — *ab initio* моделирование, например, с использованием программы DAMMIN, где создаётся модель в виде упаковки сфер, приближённо воспроизводящая форму молекулы. Этот метод ограничен — он не даёт детальной атомной информации. Более продвинутый подход — использование молекулярной динамики (МД). Этот метод позволяет смоделировать эволюцию молекулы во времени. Далее от МД моделей можно рассчитывать рассеяние и сравнивать его с экспериментальными данными. Совпадение теоретических и экспериментальных кривых подтверждает достоверность МД-модели, которую затем можно использовать для более глубокого анализа. Однако на практике расчёт МУРР по МД моделям сталкивается с рядом проблем: ограниченное количество алгоритмов, низкая скорость их работы, отсутствие поддержки периодических условий и популярных в МД форматов.

Для решения этих проблем нами была подготовлена новая и свободно распространяемая программа на Python 3. Её основные преимущества: быстрый расчёт кривой МУРР по методу Дебая с использованием распараллеливания на GPU, встроенный визуализатор молекул, удобная визуализация полученных кривых и возможность их

обработки, гибкий выбор атомных групп, поддержка распространенных форматов молекулярной динамики.

Программа успешно прошла тестирование на широком наборе структур из SASBDB (база экспериментальных данных по биоМУРР). В комбинации с AlphaFold 2 и с МД моделированием в Gromacs нам удалось успешно расшифровать набор примеров из этой базы, последующее сравнение с известными структурами в PDB показало корректность наших предсказаний. Далее наш подход можно использовать для предсказания структуры новых белков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ЦКП “СКИФ” Института катализа СО РАН (FWUR-2024-0040).

ГИБРИДНЫЙ ПОДХОД К ПРОГНОЗИРОВАНИЮ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ В НЕИОННЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СМЕСЯХ

Федоров К.А.^{1,2}, Гарибян А.А.¹, Голубев В.А.¹, Макаров Д.М.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново, Россия
kir.fed200004@mail.ru

Глубокие эвтектические растворители (DES) представляют собой смеси, образуемые путем сочетания акцепторов водородных связей (НБА), с донорами водородных связей (НВД), включающими, как правило, кислоты, спирты и амины. В результате формируется система с температурой плавления, значительно ниже, чем у отдельных компонентов, что обусловлено отклонением от термодинамической идеальности в эвтектической точке. Благодаря возможности варьировать состав и исходные вещества, физико-химические свойства DES могут быть адаптированы под конкретные задачи, что делает их перспективной заменой традиционным летучим растворителям в промышленности.

Однако экспериментальный подбор компонентов для получения жидких смесей при стандартных условиях требует значительных временных и финансовых затрат из-за необходимости многократных испытаний. Поэтому создание надежного инструмента для прогнозирования температуры плавления DES имеет важное значение.

В данной работе предложен гибридный подход, сочетающий методы термодинамики растворов и машинного обучения (ML) для оценки равновесия твердое тело – жидкость в неионных DES. Модели были построены на основе обширного набора данных, включающего 141 бинарную смесь и 1668 экспериментальных значений температуры плавления. Для описания фазовых равновесий использовался полуэмпирический метод ассоциированного раствора и решетки (ASL) в двух вариантах: с одним подгоняемым параметром, отражающим энергию взаимобмена (ASL(ω)), и с двумя параметрами: энергией взаимобмена и константой гетероассоциации (ASL(ω' , K)).

Сравнивались подходы, основанные на прямом применении ML и на гибридной стратегии. В последней сначала предсказывались параметры модели ASL с помощью ML, а затем использовались для вычисления температуры плавления. Результаты показали, что однопараметрическая модель ASL обеспечивает наилучшие прогнозы по сравнению с

двухпараметрическим вариантом и прямыми ML-моделями, достигая наименьшего среднего абсолютного отклонения – 8.7 К.

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

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ КАТИОНА ЭТАНОЛАММОНИЯ

Стельмах Н.М.¹, Груздев М.С.², Шмуклер Л.Э.², Сафонова Л.П.²

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

²*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
nik.stelmakh02@mail.ru*

Протонные ионные жидкости (ПИЖ) представляют собой соли с температурой плавления ниже некоторого условного значения, принимаемого обычно за 100°C, или находятся в метастабильном (застеклованном) состоянии. Совокупные преимущества простоты синтеза, возможности настройки свойств путем комбинирования подходящей пары катион–анион позиционируют протонные ионные жидкости как превосходный выбор для широкого спектра промышленных применений.

Протонные алканоламмониевые ионные жидкости (ПААИЖ) представляют собой соли, состоящие из органических катионов, содержащих аминогруппу с одной или несколькими гидроксильными группами, и органических/неорганических анионов. Наличие гидроксильных групп существенно влияет на образование водородных связей и, как следствие, на термические и физико-химические свойства, биологическую активность, токсичность и биоразлагаемость. Еще одним их достоинством является то, что они обладают меньшей летучестью по сравнению с аналогичными алкиламмониевыми ПИЖ. Для многих областей, в которых используются ПИЖ, необходимы знания их термической стабильности, а также температур фазовых переходов, таких как температуры плавления и стеклования, которые являются ключевыми параметрами.

В данной работе с использованием своих и литературных данных проведен анализ влияния структур 37 анионов карбоновых, неорганических и сульфоновых кислот на температуры фазовых переходов и деструкции протонных ионных жидкостей на основе катиона этаноламмония.

Наиболее изучены ионные жидкости с формиат, ацетат и нитрат анионами. Сравнение температур стеклования ИЖ на основе катионов этиламмония и этаноламмония показало, что наличие гидроксильной группы на катионе приводит к росту температуры стеклования, при этом выявить влияние гидроксильной группы на изменение температур плавления и декомпозиции ионных жидкостей не удалось. Для солей с карбоксилатными анионами значения температур декомпозиции в основном не превышают 200°C. Наиболее термически стабильными является большинство солей с анионами сульфокислот. Самую высокую температуру декомпозиции имеет бис(трифторметилсульфонил)имид этаноламмония.

Обнаружено, что с увеличением длины алкильной цепи аниона карбоновых кислот энтальпия и энтропия плавления увеличиваются. В случае солей с анионами

неорганических и сульфоновых кислот термодинамические характеристики слабо зависят от природы аниона.

ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПЛЮРОНИКОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ С СОДЕРЖАНИЕМ ТОФАЦИТИНИБА

Пануев Д.М.^{1,2}, Агафонов М.А.¹, Терехова И.В.¹

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

²*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

E-mail: ama@isc-ras.ru

На сегодняшний день мицеллообразующие блок-сополимеры – плюроники активно используются в качестве основы для создания альтернативных систем доставки лекарственных соединений. Плюроники способны к мицеллообразованию в водных растворах, при более высоких концентрациях полимера мицеллы формируют упорядоченные трехмерные структуры – гидрогели. В предыдущей работе мы рассмотрели гидрогели на основе плюроника F127, имеющие температуру золь-гель перехода вблизи физиологической, в качестве инъекционной системы доставки противоревматического препарата нового поколения тофацитиниба. Рассматриваемые гидрогели F127 оказались слабыми, что ограничило возможность достижения пролонгированного высвобождения тофацитиниба. Перспективным подходом для решения данной проблемы является получение гидрогелей на основе комбинации плюроников различного строения. Исследование процесса гелеобразования с участием мицелл разных типов плюроников позволит создать систему доставки лекарств с контролируемой температурой фазового перехода и высокой прочностью полимерной матрицы, что представляет актуальность данной работы.

Целью данного исследования является создание и изучение бинарных гидрогелей на основе плюроников F127, F68 и L64 в качестве контролируемой системы доставки тофацитиниба. На первом этапе работы были приготовлены гели на основе комбинаций F127+F68 и F127+L64 в различных соотношениях. Показано, что введение плюроников F68 и L64 к F127 приводит к возрастанию температуры гелеобразования F127. На основе сравнительного анализа полученных фазовых диаграмм мы определили закономерность изменения температуры золь-гель перехода в зависимости от соотношения полимеров и их общего количества в системе. Для дальнейшего исследования было выбрано 8 составов F127+F68 и F127+L64 с разным соотношением плюроников, но одинаковой температурой золь-гель перехода (32 °C). В ходе исследования вязкоупругих свойств рассматриваемых гидрогелей было показано, что с увеличением общей массы полимеров гидрогели становятся прочнее, при этом гели на основе F127+L64 являются более упругими, чем F127+F68.

Введение лекарства в рассматриваемые гидрогели практически не влияет на температуру гелеобразования и механическую структуру полученных образцов. Проведено исследование процессов высвобождения тофацитиниба из бинарных гидрогелей в фосфатном буферном растворе (рН 7.4) при температуре 37 °C. Анализ полученных кинетических профилей показал, что скорость высвобождения лекарства коррелирует с вязкоупругими свойствами гелей. При увеличении суммарной концентрации плюроников (15-30 мас.%) скорость высвобождения тофацитиниба

снижалась, что связано с уменьшением скорости диффузии растворителя в полимерную матрицу. Полученный результат позволил определить оптимальный состав геля для достижения пролонгированного высвобождения тофацитиниба.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕНТАЭРИТРИТА $C_5H_{12}O_4$

Голодухин Н.А.¹, Севрюкова А.Н.^{1,2}, Ким Е.Л.¹, Александрова Д.Д.³, Андреев П.В.¹

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

²*Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики имени А. В. Гапонова-Грехова РАН, Нижний Новгород, Россия*

³*ООО «НПО СПЕКТРОН», Санкт-Петербург, Россия
thirdmate2@yandex.ru*

Пентаэритрит (РЕТ; $C(CH_2OH)_4$; 2,2-бис (гидроксиметил) пропан-1,3-диол) является широко используемым органическим химикатом, который используется в процессе выращивания монокристаллов. Кристаллы пентаэритрита применяются в качестве кристаллов-анализаторов в составе рентгенооптической схемы для выделения заданного спектрального интервала при рентгенофлуоресцентном анализе [1].

Целью работы является изучение влияния температуры на кристаллизацию пентаэритрита из водных растворов для получения кристаллов размерами до нескольких сантиметров.

Одним из основных факторов, влияющих на кристаллизацию пентаэритрита, являются примеси. Кроме случайных примесей в сырье пентаэритрита, в растворах при температурах 60-75°C из пентаэритрита образуется дипентаэритрит [2], который затрудняет последующий процесс кристаллизации пентаэритрита.

В работе исследуются растворы пентаэритрита при разных температурах насыщения, а также кристаллы, полученные из этих растворов. Температура насыщения растворов 35-70°C. Рассмотрен вопрос о влиянии конструкционных материалов (стекло и полипропилен) на химический состав растворов с течением времени. По результатам элементного анализа, выполненного атомно-эмиссионным методом на спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Electron Corporation, Великобритания), были посчитаны коэффициенты вхождения примесей. Значения коэффициентов увеличиваются с повышением температуры и для стеклянных, и для полипропиленовых материалов, применяемых в конструкции кристаллизатора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030" Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

1. Д.Д. Александрова, В.С. Семеньков, Л.А. Пьянкова. *XX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов и VI Международное совещание по органической минералогии*, 2024, ?, 30.
2. Н.Н. Фёдорова, В.З. Пойлов. *Химическая промышленность сегодня*, 2011, 1, 34-39.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОИНДУЦИРОВАННОГО СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГЦК НАНОКЛАСТЕРОВ В ИКОСАЭДРИЧЕСКИЕ ИЗОМЕРЫ

Каракеян И.В., Пуйтов В.В.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

parcheco.hell@mail.ru

Физические свойства и области применения металлических нанокластеров определяются их структурой. В частности, металлические нанокластеры могут образовываться и существовать в виде различных изомеров, например ГЦК наночастиц и икосаэдрических (ИК) изомеров, характеризующихся различной степенью стабильности [1]. С одной стороны, как отмечается в наших работах [1, 2], магические ИК нанокластеры стабильны при низких температурах. С другой стороны, ИК нанокластеры называют структурами, предшествующими плавлению. С помощью молекулярно-динамического моделирования с использованием метода погружённого атома (ЕАМ) мы воспроизвели процесс нагревания ГЦК наночастиц шести металлов (Ag, Au, Cu, Ni, Pd и Pt), содержащих 561 атом (одно из структурных магических чисел). Моделирование плавления металлических наночастиц было проведено в NVT ансамбле с помощью известной компьютерной программы LAMMPS с использованием алгоритма скоростей Верле и термостата Нозе-Гувера. Скорость нагрева составляла $15 \cdot 10^{10}$ К/с, а время одного шага моделирования составило 10^{-15} с. В ходе моделирования было установлено, что ГЦК (кубооктаэдрические) нанокластеры, переходили в ИК наночастицы. Средние (по 5 компьютерным экспериментам) температуры данного перехода, а также средняя температура плавления наночастиц, представлены в таблице. В соответствии с таблицей, для наночастиц Ag переход ГЦК-ИК не наблюдался. Напротив, ГЦК наночастицы Pt переходили в ИК нанокластеры уже при температуре, равной 10 К.

Таблица. Средняя температура ГЦК-ИК перехода T_{ih} и средняя температура плавления T_m для металлических наночастиц, содержащих 561 атом.

Металл	T_{ih} , К	T_m , К
Ag	–	875
Au	420	875
Cu	380	1060
Ni	795	1430
Pd	425	1240
Pt	10	1220

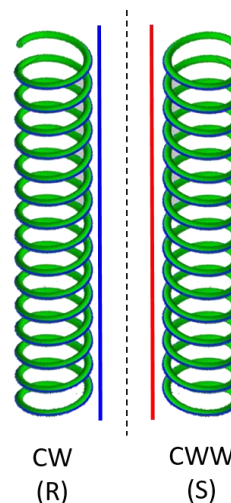
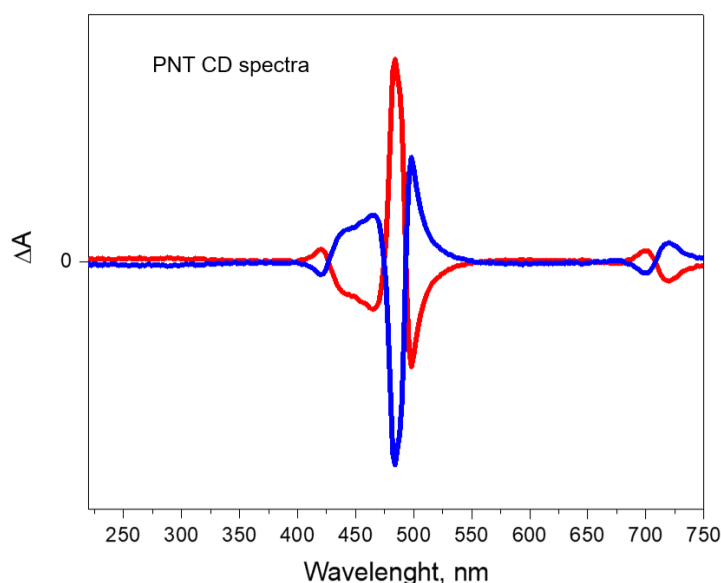
Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

1. V.M. Samsonov, S.A. Vasilyev, I.V. Talyzin, K.K. Nebyvalova, V.V. Puytov, I.V. Karakeyan. Journ. Chem. Phys. 2025, **162**, I. 7, Art. No. 074304.
2. В. М. Самсонов, С. А. Васильев, И. В. Талызин, К. К. Небывалова, В. В. Пуйтов. ЖФХ, 2023, **97**, 1167-1177.

EFFECT OF NATURAL CHIRAL ADDITIVES ON THE ENANTIOMERIC BALANCE OF PORPHYRIN NANOTUBES

Abramov I.V.^{1,2}, Kulikova O.M.¹, Sheinin V.B.¹¹ G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia² Ivanovo State University, Ivanovo, Russia

vbs@isc-ras.ru



Porphyrins are an important class of natural compounds that are involved into the oldest metabolic phenomenon of living beings on Earth. Without porphyrins and their analogues, life as we know it would not be possible. Due to the peculiarities of the molecular structure, porphyrins can be used for the construction of supramolecular systems of various dimensions and architecture. The study of self-assembly mechanisms and properties of self-assembled structures is a contribution to understanding the nature of life, since self-assembly is the basis of multiple intracellular processes. Aggregates based on water-soluble synthetic derivatives of 5,10,15,20-tetraphenylporphine are widely studied as biomimetic models of self-assembling systems that can be obtained under near-physiological conditions. The 5,10,15,20-tetrakis(4'-sulfophenyl)porphine ($\text{H}_2\text{P}(\text{PhSO}_3\text{H})_4$) is the most studied, primarily due to the combination of good solubility and availability of this compound. $\text{H}_2\text{P}(\text{PhSO}_3\text{H})_4$ was obtained by two-stage synthesis from pyrrole and benzaldehyde in propionic acid, followed by direct sulfonation with concentrated sulfuric acid. The final product was purified by column chromatography on aluminum oxide and characterized by electronic absorption and fluorescence spectra, and protonation constants of intracyclic nitrogen atoms. Protonation of two intracyclic nitrogen atoms (22H, 24H) and one sulfo group of the $\text{H}_2\text{P}(\text{PhSO}_3^-)_4$ tetraanion leads to the formation of supramolecular J-aggregates in the form of chiral porphyrin nanotubes (PNT) with a helical structure. PNT form an equilibrium racemic mixture of two CW and CCW enantiomers with oppositely directed circular dichroism (CD) spectra, which are used as their identifiers. This work focuses on the use of amino acids, peptides and polysaccharides as homochiral additives to shift the enantiomeric equilibrium towards the target CW and CCW PNT.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМОРФИЗМА ФЛЮФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ «ЗАХВАТА» МОЛЕКУЛЫ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Кузьмиков М.С., Дышин А.А., Опарин Р.Д., Воронин А.П., Крестьянинов М.А., Киселев М.Г.

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

Контроль полиморфных модификаций лекарственных веществ играет ключевую роль в фармацевтической технологии, поскольку от этого зависят их физико-химические свойства, биодоступность и стабильность. Использование сверхкритических флюидных технологий для получения микронизированных форм препаратов открывает новые возможности для управления полиморфными переходами. Однако, требуется тщательное изучение влияния параметров процесса на формирование различных кристаллических фаз.

При обработке флуфенамовой кислоты (ФК) в автоклаве при 140°C и давлении CO₂ 500 бар, наблюдается образование визуально нового вещества. Совместное применение ИК-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения, квантово-химических расчетов и *in situ* ИК-спектроскопии высокого давления подтвердило образование нового соединения в результате взаимодействия CO₂ с карбоксильной группой ФК. Продукт обладает высокой термической стабильностью и при 140°C способен испаряться без разложения. При этом конденсация паров на покровном стекле образует капли того же аморфного продукта реакции.

Однако, при контакте с поверхностью, содержащей центры кристаллизации, происходит его быстрый распад с выделением CO₂ и образованием кристаллической ФК. Методами рентгенофазового анализа показано формирование третьей полиморфной формы флуфенамовой кислоты, структурно отличной от исходной (первой) формы. Примечательно, что кристаллизация из расплава первой формы воспроизводит исходный полиморф, тогда как кристаллизация аморфного продукта протекает с разложением и образованием третьей полиморфной формы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-13-00257-П.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПЛОСКИХ НАНОПОРАХ КРИСТОБАЛИТА: РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭФФЕКТОВ И КОНФАЙНМЕНТА

Одинцова Е.Г.^{1,2}, Гурина Д.Л.^{1,2}, Будков Ю.А.^{1,2}

¹*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

²*Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики, Москва, Россия*
oeg@isc-ras.ru

Исследование поведения водных растворов электролитов в условиях пространственного ограничения имеет важное значение для понимания фундаментальных процессов, происходящих в микро- и нанопористых материалах. В данной работе методом молекулярной динамики (МД) исследовалось поведение водного раствора электролита в плоских негидроксिलированных нанопорах β-кристобалита (111) различной ширины (0.6–3 нм), что соответствует характерным

размерам нанопористых материалов, используемых в мембранных технологиях и электрохимических устройствах. Основное внимание уделялось влиянию пространственного ограничения на структуру электролита, распределение ионов и динамику воды.

Моделирование проводилось в программном пакете GROMACS 2022.2 с использованием NVT-ансамбля. Взаимодействия воды описывались моделью SPC/E, а дальнотяствующие электростатические эффекты учитывались методом PME. Поры формировались двумя параллельными негидроксилированными стенками кремнезема. Моделирование исследуемых систем выполнялось при температуре 298 К (термостат Нозе-Гувера, $\tau=0.1$ пс) с периодическими граничными условиями во всех трех направлениях.

Результаты показали, что в узких порах наблюдается выраженное слоистое упорядочивание молекул воды. При этом поверхностные свойства оказывают значительное влияние на распределение ионов. Катионы частично адсорбируются на поверхности за счёт слабых взаимодействий с отрицательно заряженными атомами кислорода мостиковых -Si-O-Si- групп. При этом такая негидроксилированная поверхность кристобалита не имеет явно выраженных положительных центров, поэтому Cl^- слабо взаимодействует с такой поверхностью и предпочитает оставаться в объеме раствора или в гидратированном слое. В условиях сильного пространственного ограничения динамика молекул воды и ионов существенно замедляется по сравнению с объемным раствором, причем подвижность анионов снижается сильнее из-за особенностей гидратации.

Полученные результаты подчеркивают важную роль наноконфайнмента и поверхностных эффектов в поведении водных электролитов. Дальнейшие исследования в этом направлении могут быть сосредоточены на изучении влияния внешних воздействий и модификации поверхности пор на транспортные характеристики растворов и расклинивающее давление в поре.

Все расчеты выполнялись на суперкомпьютере «сHARISMa» Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-11-00096).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРУ И ПОВЕДЕНИЕ КОМПЛЕКСА ВКЛЮЧЕНИЯ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С ХЕЛИДОНОВОЙ КИСЛОТОЙ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Терехина Е.Н.¹, Одинцова Е.Г.², Антипова М.Л.², Петренко В.Е.²

¹*Ивановский государственный университет, Иваново*

²*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*

lena.aleksandrovskaya.lena@mail.ru

Циклодекстрины (ЦД) представляют собой циклические олигосахариды, имеющие форму усеченного конуса с центральной полостью. Благодаря своему уникальному свойству – способности образовывать комплексы, ЦД имеют большие перспективы для применения в фармацевтической, пищевой, косметической промышленности. Комплексы на основе ЦД, несомненно, являются наиболее часто используемыми адресными системами для доставки лекарств и контролируемого высвобождения в организме. Их эффективность зависит от их способности инкапсулировать целевые молекулы с сильным

сродством и специфичностью, но точное количественное определение сродства в этих системах является непростой задачей.

Хелидоновая кислота (ХК) - гетероциклическая органическая кислота, содержащаяся в более чем 688 видах растений, обладает широким спектром фармакологических эффектов: обезболивающим, противомикробным, противовоспалительным, онкостатическим и седативным [1, 2].

Считается, что термочувствительные носители лекарств на основе ЦД станут одними из самых перспективных кандидатов для систем доставки лекарств. С этой целью мы провели молекулярно-динамическое (МД) моделирование комплекса включения β -ЦД/ХК в водном растворе в широком диапазоне температур, чтобы изучить влияние внешних условий на высвобождение ХК и структурные изменения β -ЦД.

Все МД моделирование выполнено с использованием пакета программ GROMACS 2019.6. Параметры силового поля для молекул комплекса включения были сгенерированы с помощью LigParGenServer. Комплексы включения были сольватированы в периодической кубической ячейке со случайно распределенными 5832 молекулами воды (модель TIP4P) и буферным расстоянием между комплексом включения и стенкой, равным 6 нм. Структурный анализ состояний включения молекулы ХК в β -ЦД был проведен при температурах 298 К до 370 К и давлении 0.1 МПа на молекулярно-динамической траектории до 1 мкс.

Получено, что вероятность частичного включения, приводящего к высвобождению ХК из β -ЦД, увеличивается с ростом температуры.

1. E. Avdeeva, E. Shults, T. Rybalova, et.al. *Biomolecules*, 2019, **9**, 189-194.

2. E.Y. Avdeeva, N.M. Igidov, V.L. Gein, et.al. *Drug development & registration*, 2023, **12**, 47-52.

КРИСТАЛЛЫ ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО 9,10-ДИСТИРИЛАНТРАЦЕНА: РОСТ, СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО- ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Лесников А.С.^{1,2}, Сорокина Н.И.¹, Юрасик Г.А.¹, Борщев О.В.³, Постников В.А.^{1,2}

¹ КККиФ НИЦ «Курчатовский институт» РАН, Москва, Россия

² НИТУ МИСиС, Москва, Россия

³ ИСПМ РАН, Москва, Россия

alex-sax02@mail.ru

Поиск и дизайн органических молекул, эффективно флуоресцирующих в кристаллическом состоянии, является актуальной научной задачей, поскольку обычно в агрегированном состоянии наблюдается тушение флуоресценции. Среди молекул с агрегационно усиленной эмиссией 9,10-дистирилантрацен (DSA) и его производные широко используются в оптоэлектронике и фотонике [1-2]. В настоящем докладе представлены исследования роста, структуры, термических и оптико-флуоресцентных свойств нового триметилсилильного производного DSA - 9,10-бис((Е)-4-(триметилсилил)стирил)антрацена (TMS-DSA) (рис. 1а) [3].

Кристаллы TMS-DSA представляют собой желтые прозрачные пластинки, хорошо флуоресцирующие под УФ зеленым свечением (рис. 1б). Структура кристаллов триклинной сингонии (пр. гр. P-1, Z=1) относится к слоистому типу (рис. 1в). В работе

представлены результаты моделирования межмолекулярных взаимодействий и анализ вкладов межмолекулярных взаимодействий по Хиршфельду в сравнении с незамещенным DSA. Получены и проанализированы спектры поглощения и флуоресценции молекулярных растворов и кристаллических пленок. Исследования показали, что наличие триметилсилильных групп дает улучшение ростовых характеристик и спектрально-флуоресцентных свойств кристаллов в сравнении с незамещенным DSA.

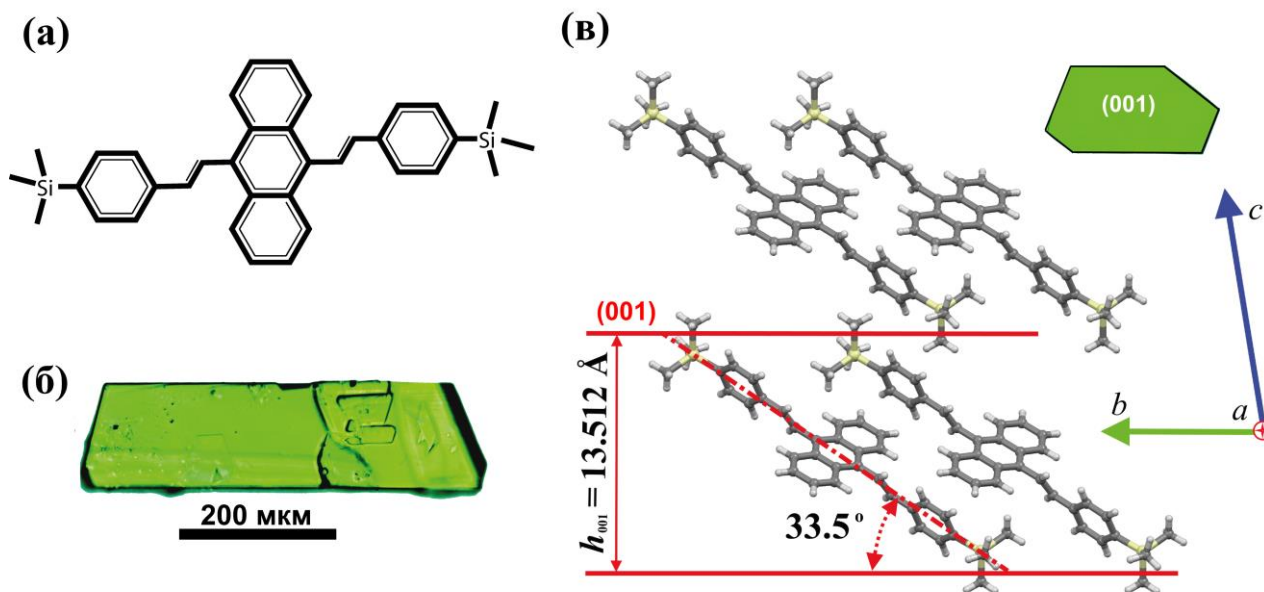


Рис. 1. (а) Химическая структурная формула TMS-DSA; (б) кристалл, выращенный из раствора в гексане; (в) проекция структуры кристалла на плоскость (001).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ «Курчатовский институт».

1. Zhang J., *Mater. Chem. Front.* 2017, **1**, 1422-1429.
2. Zhao J., et. al. *Mater. Chem. Front.* **2018**, **2**, 1595–1608.
3. Пятаков Д. А. и др. *Журнал органической химии* **2019**, **55**, 1619–1626.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ КАПСУЛИРОВАНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ СЕРНОГО ПОКРЫТИЯ

Фуфаева В.М., Таран Ю.А., Стрельникова В.О., Разин С.А., Калгашкин Н.И.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
fufaeva@mirea.ru

Серa – это один из первых материалов, который был опробован в качестве капсулирующего агента для получения удобрений пролонгированного действия [1]. Современные же исследования посвящены изучению свойств продуктов с серными капсулами, что связано с тем, что такое покрытие хрупкое и склонно к растрескиванию и истиранию, что существенно снижает пролонгированный эффект. Введение

пластификаторов в расплав серы позволяет получить более однородное и плотное покрытие, снизить его хрупкость и увеличить сроки растворения удобрения, однако температурные режимы капсулирования оказывают существенный эффект на кристаллизацию расплава на поверхности ядер удобрений. Это влияние было отмечено при разработке способов получения капсулированных серой удобрений пролонгированного действия на тарельчатом грануляторе [2].



Рисунок 1 – Удобрения пролонгированного действия с серным покрытием.

При повышении температуры от точки плавления до 150 °С вязкость расплава серы уменьшается с 12 до 7 мПа·с, после чего резко повышается до 23 мПа·с уже при 160 °С, поэтому, как правило, используют расплавы серы в интервале температур от температуры плавления до 155 °С. В проведенных нами экспериментальных исследованиях температура расплава серы для формирования покрытия составляла 150-155°С. Температура слоя гранул на тарелке варьировалась от 20 до 65°С. Отмечено, что при большой разности температур расплава и слоя гранул ($\Delta t=105-135^{\circ}\text{C}$) и высокой движущей силе процесса происходила быстрая кристаллизация расплава на поверхности, скорость зарождения кристаллов была высокая, а скорость их роста небольшая, при это происходило резкое изменение плотности серы в твёрдом состоянии. Такие процессы приводят к усадке оболочки, образованию мелкокристаллической структуры покрытия, что в последствии ведет к возникновению трещин, снижению прочности продукта. Данные факторы способствуют преждевременному проникновению влаги через образующиеся поры внутрь капсулы, что снижает пролонгированный эффект продукта. При менее резких перепадах температур ($\Delta t=85-105^{\circ}\text{C}$) наблюдается обратный эффект. Если провести достаточный нагрев слоя гранул, кристаллизация расплава серы на поверхности ядер происходит медленнее, что позволяет получить более крупнокристаллическую структуру, образующую более гладкое, прочное капсулирующее покрытие, что, в свою очередь способствует замедлению скорости высвобождения питательных веществ из гранулы капсулированного удобрения [3].

1. D.W. Rindt, G.M. Blouin, J.G. Getsinger. *J. Agric. Food Chem.*, 1968, **16**, 773-778.
2. Yu.A. Taran, V.M. Fufaeva. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2022, **58**, 499-504.
3. Ю.А. Таран, В.М. Фуфаева, Н.Д. Разина. *Энергосбережение – теория и практика*, 2022, 354-357.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Полякова И.Г., Лушникова Е.О., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г.

Филиал НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»-ПИЯФ-ИХС, Санкт-Петербург, Россия
ira_pp@list.ru

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ привлекла внимание исследователей после обнаружения выдающихся нелинейно-оптических (НЛО) свойств метабарата бария $\beta\text{-BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ (ВВО). Систематического изучения кристаллизации в области стеклообразования с содержанием B_2O_3 более 50 мол. % не проводилось. Известны два тройных кристаллических соединения, не обладающих значимыми НЛО свойствами: $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{Ba}_9\text{B}$) и $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{Ba}_5\text{B}$). Целью работы было построение фазовой диаграммы системы и, тем самым, получение информации о структуре стекол.

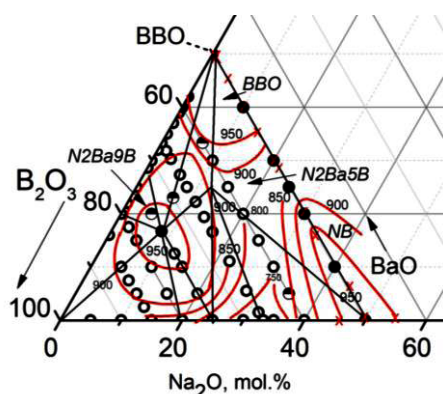


Рисунок 1. Триангуляция в исследуемой части системы для температур 600--700 °C и изотермы ликвидуса (цифры у кривых – температуры в °C). Пустыми точками обозначены составы стёкол, черными – закристаллизовавшиеся при выработке расплава, в метаборатном разрезе приведены данные из работы [3].

Стекла кристаллизовали и затем исследовали методами РФА и ДТА, результаты представлены на рис. 1. Большая часть поверхности ликвидуса в исследуемой части системы представляет собой поле первичной кристаллизации тройного соединения $\text{Na}_2\text{Ba}_9\text{B}$. Это соединение имеет самую высокую температуру плавления в исследуемой области, на его основе образуется семь бинарных систем. Очевидно, что именно его структурные единицы будут определять структуру стекол в этом диапазоне составов. Поля кристаллизации метаборатов натрия и бария значительно меньше по площади и вытянуты вдоль соединяющей их линии.

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту 1024030700034-2-1.4.3 (0081-2025-0003).

1. N.Penin, L. Seguin, M. Touboul, G. Nowogrocki. *Int. J. Inorg. Materials*, 2001, 3, 1015.
2. Yu. Hongwei, Sh. Pan, H. Wu, X. Su, Z. Yang. *J. Alloys Compd.*, 2014, 585, 602.
3. P.Fedorov, A. Kokh, N. Kononova, T.Bekker. *J. Crystal Growth*, 2008, 2008,10,1943.

О ПРОБЛЕМЕ УСТОЙЧИВОСТИ/НЕУСТОЙЧИВОСТИ В БИНАРНЫХ Cu-Ni И ТЕРНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ Cu-Fe-Ni ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА

Непша Н.И., Соколов Д.Н., Колосов А.Ю., Савина К.Г., Григорьев Р.Е., Сдобняков Н.Ю.
 ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь, Россия
 nsdobnyakov@mail.ru

Стабильность наночастиц критически важна для их применения в катализе и при производстве сенсоров. Бинарные наночастицы Cu-Ni характеризуются фазовой гомогенностью при оптимальном синтезе (например, методом экзотермического горения в растворе) [1, 2], что подтверждается результатами атомистического моделирования [3, 4]. Основной проблемой является склонность меди к поверхностной сегрегации. Допирование бинарной системы Ni повышает термическую устойчивость за счёт формирования более стабильной сердцевины [5], а медь концентрируется на поверхности, формируя ядро-оболочку, что улучшает механические и каталитические свойства. В данной работе структура бинарных и тернарных наночастиц моделировалась методом молекулярной динамики (ПО LAMMPS) с использованием альтернативных потенциалов: погруженного атома (embedded atom model) и сильной связи (tight-binding potential). Тернарные системы позволяют создавать псевдо-Янус структуры (рис. 1) или аморфные наносплавы с улучшенной устойчивостью к окислению и деформациям. В то же время бинарные Cu-Ni наночастицы ограничены в устойчивости из-за сегрегации меди, но введение Fe позволяет более гибко управлять структурой и свойствами тернарной системы, где один из элементов является допантом.

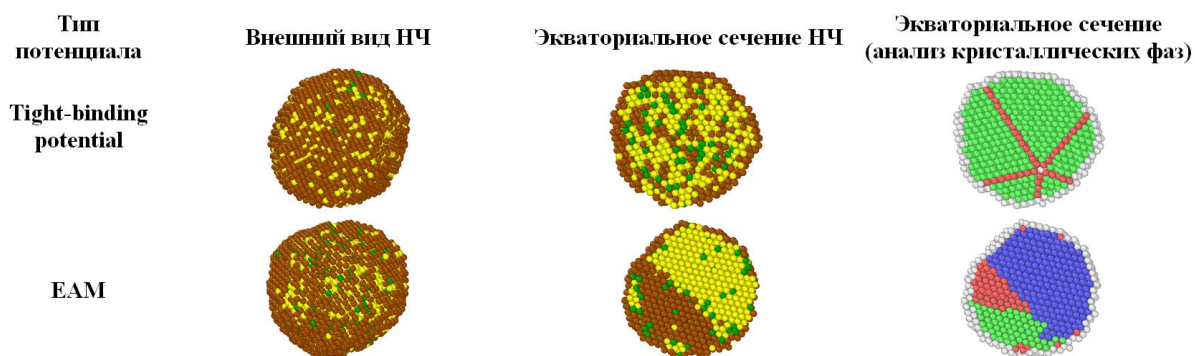


Рис. 1. Пример конечных конфигураций тернарных систем $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{10}$. Коричневые – атомы меди, желтые – атомы железа, зеленые – атомы никеля. Светло-зелёные – атомы ГЦК, красные – атомы ГПУ, синие – атомы ОЦК, желтые – ИК ядра, серые – атомы нераспознанных структур.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00039, <https://rscf.ru/en/project/24-23-00039/>).

1. V. Romanovski, N. Sdobnyakov, S. Roslyakov et. al. *Inorg. Chem.*, 2024, **63**, 24844-24854.
2. N. Sdobnyakov, A. Khort, V. Myasnichenko et. al. *Comput. Mater. Sci.*, 2020, **184**, 12.
3. V. Romanovski, N. Sdobnyakov, A. Kolosov et. al. *Nano-Struct. Nano-Objects.*, 2024, **40**, 10.
4. В.И. Романовский, А.Ю. Колосов, А.А. Хорт и др. *Физ.-хим. асп. изуч. кластеров, наноструктур и наномат.*, 2020, **12**, 293-309.
5. Н.И. Непша, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов и др. *Физ.-хим. асп. изуч. кластеров, наноструктур и наномат.*, 2024, **16**, 517-531.

О МНОГОКРАТНЫХ ЦИКЛАХ ОТЖИГА ТЕРНАРНОГО НАНОСПЛАВА Ni-Pd-Pt

Сдобняков Н.Ю., Непша Н.И., Колосов А.Ю., Савина К.Г., Соколов Д.Н.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
nsdobnyakov@mail.ru

Многочисленные циклы отжига представляют собой эффективный метод улучшения свойств наносплавов, обеспечивая их надежность и долговечность в различных технологических приложениях. В частности, увеличение термических циклов способствовало трансформации микроструктуры феррита, что уменьшало долю хрупких фаз в среднеуглеродистой стали AISI 1045 [1]. Механические испытания продемонстрировали рост предела прочности и ударной вязкости с увеличением числа проходов, изменялся тип разрушения: от хрупкого разрушения при трёх проходах до пластического разрушения при семи проходах. Циклы нагрева-охлаждения улучшают структурный и магнитный порядок в сплавах Гейслера [2], что делает их перспективными для применения в устройствах магнитного охлаждения. Не менее перспективными материалами для изучения являются тернарные наносплавы Ni-Pd-Pt благодаря их уникальным каталитическим, магнитным и структурным свойствам. Незаменимым инструментом работы с нанообъектами является атомистическое моделирование. В качестве первоначальной модели была выбрана наночастица смешанного состава $\text{Ni}_{250}\text{Pd}_{500}\text{Pt}_{500}$ с ГЦК структурой. Были использованы два вида потенциала: потенциал сильной связи (ПСС) [3] и метод погруженного атома (МПА) [4]. Для верификации результатов и устранения различных артефактов было выбрано два метода моделирования: метод молекулярной динамики (МД) [5] и метод Монте-Карло (МК) [6]. Начальные и конечные температуры 300 К и 1600 К соответственно. В методе МД скорость нагрева – 0.1 К/пс, МК – 40 млн шагов за один цикл нагрев/охлаждение с шагом 5 К. Всего циклов отжига было пять. Атомная упорядоченность во всех сериях NiPdPt@Pt@Pd (слои идут от ядра к оболочке). ПСС показывает последовательные переходы в кристаллических структурах: пятизернённый дефект, множественное двойникование, разделение ГЦК и ГПУ фаз по подобию Янус-структуры. Разброс по температурам плавления 1300 К – 1320 К (МД) и 1290 К – 1310 К (МК); по температурам кристаллизации 1050 К – 1100 К (МД) и 980 К – 1020 К (МК). МПА показывает образование кристаллических структур: от дефектов в виде икосаэдра до пятизернённого дефекта с последовательным ростом доли кристаллических структур на 13% (разница между первым и пятым циклами). Разброс по температурам плавления 1240 К – 1370 К, по температурам кристаллизации 970 К – 1000 К (МД). Комбинированное использование ПСС и МПА потенциалов в МД и МК позволяет более комплексно изучить многочисленные циклы отжига тернарного наносплава Ni-Pd-Pt.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (0817-2023-0006).

1. M.A. Makhdoom, F. Ahmed, I.A. Channa et. al. *ACS Omega*, 2022, **7**, 42313-42319.
2. A. Wederni, M. Ipatov, M. Khitouni et al. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2024, **149**, 11421-11428.
3. F. Cleri, V. Rosato. *Phys. Rev. B*, 1993, **48**, 22-33.
4. X.W. Zhou, R.A. Johnson, N.G. Wadley. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 144113-1-144113-10
5. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. Available at: [www.url: http://lammps.sandia.gov](http://lammps.sandia.gov).
6. Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов Metropolis. Свидетельство № 2019661915 РФ, 2019.

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЕ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Эгамов М.Х.^{1,3}, Ёров М.Н.² Рахимова У.Дж.^{1,2}

¹Худжандский научный центр Национальной Академии наук Таджикистана, Худжанд

²Таджикский государственный университет права, бизнеса и политики, Худжанд

³Горно-металлургический институт Таджикистана, Бустон, Таджикистан

egamov62@mail.ru

Методами поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) исследованы нематический жидкий кристалл (НЖК) из класса алкилцианобифенилов, 4-п-пентил-4'-цианобифенил (5CB), (E. Merck, Великобритания), в котором были равномерно распределены легированные молекулы наночастиц (НЧ) сульфида кадмия (CdS). ЖК капли распределены в полимерной матрице с показателем преломления (n_p), близким к обыкновенному показателю преломления (n_0) ЖК. За пределами капель находилась полимерная матрица (поливиниловый спирт, ПВС (Sigma-Aldrich)) в твердом состоянии с показателем преломления $n_p \approx n_0$. Когда металлическая НЧ с геометрической анизотропией в различных концентрациях (0,0625%, 0,125%, 0,25%, 0,50% и 1,0% вес. часть) растворяется в НЖК, молекулы CdS стремятся расположиться так, чтобы их длинная молекулярная ось выравнивалась вдоль директора нематика [1]. Поскольку ПВС и молекулы НЖК 5CB практически не поглощают видимый свет, поглощение в ЖК ячейки обусловлено металлическими НЧ и зависит от коэффициента экстинкции, концентрации НЧ и расстояния l , пройденного светом в зависимости от толщины пленки (d).

Установили, что в присутствии электрического поля, оси симметрии капель НЖК 5CB, легированных НЧ, переориентируются в одном направлении, и, следовательно, молекулы ЖК лишь незначительно поглощают свет при нормальном падении, так как вектор электрического поля распространяющегося света колеблется вдоль короткой оси молекулы ЖК внутри капли. Кроме того, поскольку ($n_p \approx n_0$), уровень рассеяния очень низок, и большая часть падающего света I_0 проходит через НЧ в легированной металлическим НЧ ЖК ячейки.

Изменения контрастности нами достигался путем контроля ориентации молекул ЖК. Структура в форме длинного стержня способствует сильному дихроичному поглощению. Ориентация вытянутой молекулы НЧ определяется конфигурацией директора нематика внутри капли [2]. Поэтому поглощение металлических НЧ модулируется ориентацией директора нематика под действием внешнего электрического поля. Измерения температуры фазового перехода позволили оценить стабильность и однородность распределения НЧ и ЖК капель в полимерной матрице, что оказывает влияние на оптические и электрооптические свойства ЖК ячейки. После добавления CdS в различных концентрациях мы заметили значительное изменение температуры перехода нематической фазы в изотропную (T_{N-I}) для капли НЖК 5CB внутри полимерной матрицы. Результаты показали схожие значения с погрешностью ± 1 °C, о снижении температуры фазового перехода ЖК-капель в ПДЖК пленке при добавлении более высоких концентраций НЧ [3].

Эндотермические пики при 41 °C, 40 °C, 38.9 °C, 37 °C и 34.4 °C, соответствуют переходу материала из нематической фазы в изотропную для концентраций 0%, 0.0625%,

0.125%, 0.25% и 0.5%, соответственно. Сравнение этих результатов показывает хорошее согласие по температуре перехода, что подтверждает точность измерений.

1. D.M. Lee, Y.J. Lee, H.B. Park, C.J. Yu, J.H. Kim. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 2017, **647**, 44–51.
2. R.K. Shukla, A. Chaudhary, A. Bubnov, K.K. Raina. *Liq. Cryst*, 2018, **45**, 1672–1681.
3. A. Chaudhary, M. Klebanov, I. Abdulhalim. *Liq. Cryst*, 2018, **45**, 3–10

ОСОБЕННОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ЛОКАЛЬНОЙ УТРАТЕ ТРАНСЛЯЦИОННОЙ СИММЕТРИИ

Лаптев В.И.

*Автономная некоммерческая организация высшего образования
«Российский новый университет», Москва, Россия
vilap@rosnou.ru*

Кристаллизация вещества рассмотрена здесь как регулярное механическое движение одинаковых атомарных частиц до устойчивой пространственной конфигурации в форме правильной системы, которая служит кристаллографической идентичностью вещества. Частицы правильной системы тождественны. Мы обращаем внимание на тождественность как свойство идентичности, в нашем случае, кристалличности вещества. Ее признаком служит трансляционная симметрия, локальная утрата которой неизбежна с ростом кристалла. Известны способы ее изучения. Однако тестирование тождественности частиц в технологии кристаллов нами не найдено.

В основу тестирования тождественности частиц кристалла нами положено сохранение суммарной энергии сближающихся частиц, которое отражено здесь в дисперсии скоростей и вариации их количества движения и в вариации энергии стационарных состояний. Далее мы утверждаем, что одинаковы по составу частицы, но обладающие различным количеством движения или внутренней энергии, могут нарушить кристаллографическую идентичность вещества, когда они меняют позиции.

Движение частиц в кристалле порождает его симметрию. Поэтому тест на тождественность должен быть построен на сравнении движений частицы и операции симметрии. Топологический эффект Дирака отвечает этому условию. Вначале два тела скручивают соединяющую ленточку, затем они сближаются, касаются и расходятся в сходные позиции. Результатом такой последовательности движения тел является дальнейшее скручивание ленточки, кроме особого случая. В нем ленточка восстанавливает топологию - начальную форму без узлов скручивания.

Движения в эффекте Дирака можно мысленно повторить на атомарных частицах кристалла. Тогда восстановление топологии ленточки можно считать подтверждением их тождественности. В ином исходе происходит утрата трансляционной симметрии.

Пусть тестируемая пара частиц составит элементарный центр кристаллизации. Рост зародыша сведем к репликации первоначальной пары так, что она будет воспроизводить цепную схему умножения частиц. Когда в схеме все частицы тождественны в топологическом аспекте, их позиции будут связаны трансляционной симметрией. В графике кристаллической структуры она фиксирована черточкой между частицами. Когда эффект Дирака указывает на топологическое различие хотя бы одной выбранной пары

частиц, трансляционная симметрия принципиально запрещена во всей конфигурации и в графике структуры рисуют кристаллический дефект.

Когда цепочка тождественных частиц обрывается, образуется локальная устойчивая пространственная конфигурация, которая в комбинации других цепочек представляет кристаллическую структуру, индивид которого может быть как моно-, так и поликристаллом. Крайне большое число обрывов цепочек роста формирует аморфное тело. В процессе, обратном кристаллизации, например, плавлении или растворении, все частицы кристалла или аморфного тела теряют топологическую тождественность Дирака. Таковы особенности кристаллизации, скрытые утратой трансляционной симметрии, но выявляемые с помощью топологического эффекта Дирака между частицами растущего кристалла.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
kostromina.n.v@muctr.ru

Цель работы заключается в рассмотрении эффективности применения углеродных нанотрубок в качестве модификатора для полипропилена. При проведении исследований использовали полипропилен (ПП) марки 01030, отечественные углеродные нанотрубки с удельной поверхностью 1308 м²/г, полученные в лабораторном реакторе на катализаторе С+Мо/МgО [1]. Известны работы, где детально исследуются свойства композита, представляющего собой ПП с добавлением углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон [2, 3]. Задача исследования – выявить оптимальную степень наполнения ПП синтезированными углеродными нанотрубками. Углеродные нанотрубки (УНТ) вводились в расплав ПП от 0,1 до 0,5 масс. %. Смешение компонентов осуществляли в двухшнековом экструдере со смесительными секциями при температуре 170-200 °С. Изготовление образцов проводилось на литьевой машине при температуре 190-230 °С. Предварительно компаундирование компонентов осуществляли в смесителе с использованием ультразвукового диспергатора.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что кристаллическая структура ПП в присутствии УНТ формируется при температурах более высоких, чем у исходного ПП. Температура кристаллизации расплавов возрастает с 119 °С для исходного ПП для композиций с УНВ до 122-124 °С. По данным значений энтальпий плавления рассчитаны степени кристалличности композиций ПП, которые свидетельствуют о том, что введение УНТ повышает степень кристалличности и температуру кристаллизации. Это может быть связано с тем, что часть полимера, перешедшего в адсорбционный слой вблизи поверхности наполнителя, участвует в кристаллизации, а УНТ являются центрами зародышеобразования. Повышение температуры кристаллизации приводит к образованию плотной однородной мелкокристаллической структуры, а также уменьшению дефектов за счет более раннего начала процесса кристаллизации полимера. Кроме того, меняется характер взаимодействия на границе раздела фаз при сохранении достаточной сегментальной подвижности ПП. При этом температура плавления композиций практически не меняется. Оптимальным является

содержание 0,1 масс. % УНТ. При этом прочность при изгибе увеличилась с 39 до 80 МПа, ударная вязкость увеличилась с 58 до 75 кДж/м²; При определении физико-механических характеристик при пониженных температурах (до –40 °С в течение 25 суток) показано: если для исходного ПП ударная вязкость снижается с 58 до 13 кДж/м², то при содержании 0,1 масс. % УНТ – с 75 до 56 кДж/м², что соответствует значениям ударной прочности ПП при комнатной температуре. Для синтезируемых УНТ оптимальной концентрацией наполнителя в ПП является 0,1 масс. %.

1. Э.Г. Раков, Э.Г. *Рос. хим. ж.*, 2004, **5**, 12-20.
2. Н.Ф. Майникова, А.Ю. Ярмизина, Д.В. Трофимов, Н.В. Костромина., Т.П. Кравченко, К.А. Яковлева. *Пласт. массы*, 2020, **3-4**, 23-25.
3. Н.Г. Давидьянц, Н.В. Костромина, В.А. Шишкинская, Т.П. Кравченко., И.Ю Горбунова, Е.В. Юцкова. *Все мат. Энцикл. справочник*, 2024, **6**, 10-17.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СИНТЕЗЕ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ

Пермякова А.Е., Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
anastasia.permiakova@urfu.ru

Каталитическая активность материалов во многом зависит от морфологии частиц и величины удельной поверхности. Данные факторы определяются на этапе формирования частиц. На процессы формирования морфологии при синтезе могут влиять различные факторы, в том числе температура синтеза, используемый органический компонент и его количество (избыток или недостаток относительно стехиометрического количества ($\varphi=1$), рассчитанного по реакции горения), а также воздействие электрического и магнитного полей на этапе термического разложения прекурсоров. Наиболее показательным в этом случае является пример получения каталитических материалов на основе манганита лантана в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров. В этом случае на процесс формирования морфологии кристаллических частиц влияет ряд процессов, протекающих в ходе синтеза. Первый этап — получение нитрат-органической композиции в виде раствора и дальнейшее удаление растворителя путем высушивания на воздухе с получением нитрат-органической пленки. На данном этапе при использовании различного органического компонента после удаления растворителя пленки имеют разную текстуру и вид, что далее не может не влиять на процессы, протекающие на втором этапе синтеза — при термическом разложении прекурсоров. На втором этапе дополнительными факторами, которые могут влиять на формирование частиц и агрегатов, выступает воздействие электрического и магнитного полей, которые способны ориентировать частицы определенным образом. Также на данном этапе значительное влияние оказывают процессы газовой выделения и термохимическое генерирование зарядов высокой плотности, с ростом интенсивности которых формируются более разветвленные структуры ввиду разрыхления прекурсоров потоком газов и ввиду взаимного отталкивания заряженных частиц, ведущего к минимизации контактов между частицами, соответственно. На третьем этапе — окончательная термическая обработка прекурсора — на размеры частиц и

величину удельной поверхности влияет температура отжига. Как правило, с увеличением температуры окончательной термообработки размер частиц и агрегатов увеличивается, размеры пор уменьшаются. Примеры морфологии манганита лантана-натрия, синтезированного в различных условиях, представлены на Рисунке 1.

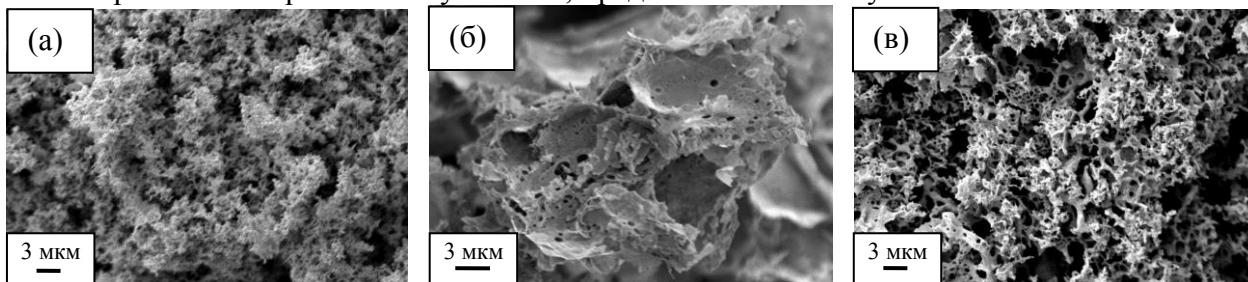


Рисунок 1. СЭМ-изображения манганита лантана-натрия, синтезированного в различных условиях: (а) поливиниловый спирт (ПВС), $\phi=1$, 1000 °С; (б) ПВС, $\phi=4$, 650 °С; (в) ПВС, $\phi=1$, 650 °С.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА-ДМСО

Гудыменко А.В.^{1,2}, Коморников В.А.¹, Тимаков И.С.¹, Новикова Н.Е.¹, Волошин А.Э.^{1,2,3}

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

²Национальный университет науки и технологий «МИСиС»,

Москва, Россия

³Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

alex-gudym@bk.ru

Для современных оптических приборов особый интерес представляют кристаллы, выращенные из низкотемпературных (преимущественно водных) растворов. Некоторые кристаллы, несмотря на возможность их получения различными методами, могут использоваться только при условии их получения именно из низкотемпературных растворов.

Однако, на сегодняшний момент не до конца известен вклад компонентного состава и природы компонентов раствора на кинетику роста кристаллов. С целью определения особенностей влияния добавки апротонного растворителя на условия роста в качестве объекта исследования был использован смешанный растворитель вода - диметилсульфоксид.

К числу хорошо изученных кристаллов, выращиваемых из водных растворов, относятся соли Тугтона и сульфаты переходных металлов [1]. Поэтому, в качестве объекта исследования были использованы кристаллы сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (NSH)). Такой выбор обусловлен возможностью не только исследовать рост кристаллов в смешанном растворителе, но и провести сравнительный анализ с известными данными по кристаллизации из чисто водного раствора.

В данной работе были проведены исследования условий фазообразования в тройной системе $\text{NiSO}_4 - \text{DMSO} - \text{H}_2\text{O}$. Было выявлено образование двух новых соединений, ранее до этого не изученных. На основании полученных данных построена

тройная фазовая диаграмма для исследуемой системы и изучены кривые температурной растворимости.

Методом изотермического упаривания насыщенных растворов при комнатной температуре впервые получены монокристаллы одного из новых соединений, пригодные для структурных и спектральных исследований.

Рентгеноструктурный анализ нового монокристалла $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ показал, что его структура образована удвоенной решёткой шестиводного сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), в которой одна молекула воды замещена молекулой диметилсульфоксида (ДМСО).

Оптические спектры пропускания, исследованные с помощью спектрофотометра Cary 300 в диапазоне длин волн 200 – 800 нм выявили две основные полосы пропускания в диапазонах $\lambda = 250\text{--}375$ нм и $\lambda = 425\text{--}625$ нм.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ “Курчатовский институт”.

1. Маноменова В. Л., Руднева Е. Б., Волошин А. Э. Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта как оптические фильтры для приборов солнечно-слепой технологии // Успехи химии, 85:6 2016, 585–609. doi:10.1070/rct4530.

УПРАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ И МОРФОЛОГИЕЙ ВОЛОКОН $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: РОЛЬ ПОЛИМЕРНОЙ ДИСПЕРСИИ В ФОРМИРОВАНИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Якупов Р.П.^{1,2,3}, Бузько В.Ю.^{1,2,3}, Сухно И.В.³

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

²Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия

³Кубанский государственный аграрный университет, Краснодар, Россия

yakupov@nano-fiber.ru

Разработка методов управления процессом кристаллизации функциональных материалов является ключевой задачей для создания структур с улучшенными свойствами. В данном исследовании изучено влияние полимерной дисперсии на кинетику кристаллизации и морфологию волокон никель-цинкового феррита $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезированных методом электроформования. Волокна формировались из растворов нитратов металлов и поливинилового спирта (ПВС) по методу [1] с добавлением дисперсии сополимера бутилакрилата и стирола к формовочному раствору, выполняющей роль порообразователя.

Термический анализ прекурсоров волокон в диапазоне 25–650°C выявил значимые различия в поведении образцов с добавкой и без неё. Для волокон без добавления полимерной дисперсии потеря массы (72,01%) связана с потерей кристаллизационной воды, с разложением ПВС и нитратов металлов, а пик кристаллизации ферритной фазы на кривой ДСК наблюдается при 294,3°C. Введение полимерной добавки привело к дополнительной потере массы (1,44%), соответствующей деструкции полимерной дисперсии, и появлению дополнительного экзотермических пиков

340°C и 481°C, что свидетельствует о разложении полимерной дисперсии после формирования фазы феррита при 295°C.

СЭМ-анализ (рисунок) показал, что термическое разложение полимерной дисперсии индуцирует образование пор диаметром 50 ± 5 нм в структуре волокон. Предположительно образование пор позволяет увеличить удельную поверхность материала для модифицированных образцов, что повысило их фотокаталитическую активность на 10% в реакции деградации метиленового синего при экспозиции видимым светом по сравнению с недекорированными волокнами.

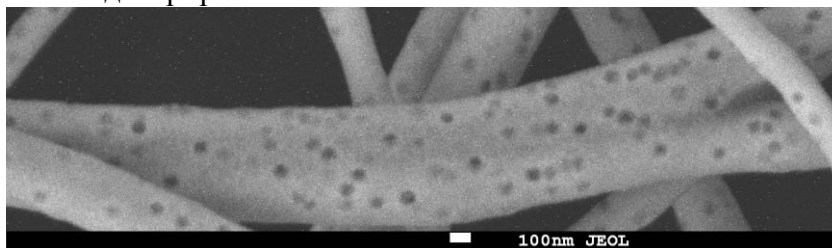


Рисунок – Микрофотография волокон $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с модифицированной поверхностью

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (проект государственного задания FZEN-2023–0006).

1. S. N. Ivanin, V. Yu. Buz'ko, R. P. Yakupov [et al.]. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2024, **69**, 683–689.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ РОДЕНТИЦИДНОЙ СУБСТАНЦИИ БРОМАДИОЛОН

Сергеенкова А.А., Кочетов А.Н., Носикова Л.А., Кудряшова З.А., Цивадзе А.Ю.
МИРЭА-Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия.
alinenok1998@mail.ru

«Бромадиолон» обладает антикоагулянтным действием для теплокровных животных, при этом более 40 лет он используется в сельском хозяйстве и медицинской дератизации. Технические субстанции, являющиеся веществами первого класса опасности, представляют собой аморфные пылящие порошки, что делает работу с данным производным чрезвычайно сложной. В настоящем исследовании при попытке выделения из технических субстанций менее пылящих форм получен, в числе прочих, хорошо закристаллизованный образец субстанции с размером кристаллитов до 0.5 мкм, точечная группа $R\ 2_1/c$.

Скрининг всех выделенных форм методом ИК-спектроскопии (таблетки в KBr) позволил выделить несколько различающихся образцов (двух аморфных форм с разной степенью закристаллизованности и кристаллов). Установлено, что спектральные характеристики кристаллической формы и исходного препарата очень близки, что согласуется с литературными данными, приведенными для технической субстанции [1]. Для одной из технических субстанций были зафиксированы нехарактерные полосы поглощения в области $1710\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ на ИКС.

Дополнительно проведенный термический анализ показал неожиданные результаты: температуры плавления аморфного образца I варьируется от 183.7°C до 201.0°C; $T_{пл}$ аморфного образца II от 191.2°C до 197.4°C, что отличается от представленных в литературе 190.0°C и 200.0-210.0°C. Стоит отметить, что температура плавления изначальной субстанции бромодиолон (до перекристаллизации) совпадает с литературными данными [2]. В случае кристаллического образца было зафиксировано значение температуры плавления в диапазоне от 173.5°C до 180.0°, причём вплоть до 196.7°C отмечается наличие кристаллов в расплаве (возможно наличие ещё одной фазы).

Изучение растворимости в сольвентах различной полярности, дало весьма неоднозначные результаты. Было выявлено, что при переходе от аморфной формы к хорошо закристаллизованной, время на растворение в изопропанол увеличилось на 34%. Однако, время растворения в диметилсульфоксиде оказалось сопоставимым для всех образцов (разница не превышала 10%).

Отличия выделенных форм побуждают провести сравнительные испытания токсичности вариантов субстанции, однако уже сейчас выделенные продукты представляют значительно менее опасные объекты для манипуляций в условиях производства.

1. D. Subbiah, S. Kala, A.K. Mishra. *Chemosphere*, 2005, **61**, 1580.
2. Г.Н. Заева, М.М. Мальцева, О.И. Березовский. *Дезинфекционное дело*, 2004, **3**, 58.

СПЕЦИФИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ge(Si), ОБОГАЩЕННЫХ Ge

Стрелов В.И., Косушкин В.Г., Супельняк С.И., Коробейникова Е.Н.
НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия.
strelovvi@mail.ru

Интерес к монокристаллам твердых растворов германий - кремний связан с потребностями развивающихся в настоящее время приоритетных направлений электроники. Этот материал удобен тем, что управление электрофизическими свойствами осуществляется путем изменения периода решетки от 0.54308 до 0.56574 нм [1]. Близкое соответствие периода решетки сплава $Si_{99.98}Ge_{0.02}$ обусловили интерес к гетероструктурам GaAs/SiGe (GaAs на подложке SiGe) для солнечной энергетики [2]. Однако получение твердых растворов Ge-Si, обогащенных германием связано с определенными технологическими трудностями из-за того, что компонент-растворенное вещество имеет температуру плавления намного выше, чем компонент – растворитель ($T_{пл,Si} = 1414^\circ C$, $T_{пл,Ge} = 937^\circ C$).

Целью данной работы является поиск технологических подходов, позволяющих разработать лабораторную технологию получения слитков твердых растворов Ge-Si с содержанием кремния менее ат 1%. Для исследований использовали усовершенствованный нами метод Бриджмена в вертикальной модификации [3].

Для достижения однородного сплавления твердого раствора Ge-Si заданного состава (1 ат % Si) были разработаны компактный высокотемпературный и специальный трехсекционный резистивный нагреватели. Сплавление твердых растворов

осуществлялось в два этапа. На первом этапе с помощью высокотемпературного нагревателя при температуре $\sim 1450^\circ\text{C}$ сплавляли смесь, состоящую из 49,848 г Ge и 0,152 г Si. На втором этапе к расплаву полученного материала добавили 25 г Ge и переплавили с помощью трехсекционного резистивного нагревателя при температурах 955, 985 и 795°C , соответственно, на нижнем, среднем и верхнем нагревателе. Расчетный градиент температуры в печи составил 6 К/см.

Пластины для исследований вырезали вдоль оси роста кристалла, подвергали полному циклу химико-механической обработки и селективному травлению.

На подготовленных образцах изучили распределение Si с использованием энергетического дисперсионного рентгеновского микроанализа на FEI Scios с приставкой EDAX Octane Super Elect. Концентрация Si по длине кристалла длиной 50 мм измеряли в восьми точках по длине слитка. Результаты измерений представлены в таблице.

Расстояние от низа слитка, мм	3	8	23	30	38	40	45	49
C _{Si} , ат.%	0,42	0,32	0,35	0,81	0,37	0,44	0,35	0,40

Измерения, проведенные в произвольных точках, расположенных по оси кристалла, выращенного при температурах значительно ниже $T_{\text{пл.Si}}$, показали, что этот элемент вошел в германиевую матрицу во всем объеме. Это подтверждает возможность получения твердого раствора Ge-Si разработанным и описанным выше методом.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

1. E.R. Johnson, S.M. Christian. *Physical Review*, 1954, **95** (2), 560-561.
2. K. Nakajima, S. Kodama, S. Miyashita, G. Sazaki, S. Hiyamizu. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **205** (3), 270-276.
3. Ostrogorsky A. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **211** (1-4), 378—383.

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЕЛКОВ

Стрелов В.И., Сафронов В.В., Супельняк С.И.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт», Москва, Россия
strelovvi@mail.ru

Проведено математическое моделирование процесса зарождения и роста в капиллярах кристаллов белка в растворе, основанное на концепции промежуточной фазы, состоящей из смеси долей твердой и жидкой фаз. Математическая модель описывает образование зародышей кристаллов и их рост в зависимости от локального значения пересыщения, а также тепломассоперенос во всей области раствора, включая кристаллы белка. Тепломассоперенос описывается уравнениями Навье-Стокса в приближении Буссинеска с учетом термогравитационной и концентрационной конвекций в заданном температурном поле. Разработанная модель была опробована применительно к росту кристаллов белка лизоцима в капилляре. На основании проведенных исследований установлено, что управлять процессом роста кристаллов белков можно не только изменением концентрации белка на одном из торцов капилляра, но, что более важно и легче реализуется на практике, с помощью постепенного локального охлаждения, т.е. с помощью локального температурного градиента как в пространстве, так и во времени.

Этот метод нами был успешно реализован на практике не только в земных, но и в

условиях микрогравитации [1]. На основании полученных результатов была разработана и сконструирована установки для кристаллизации биологических макромолекул методом температурного управления с холодным клином. Разработанное оборудование обеспечивает поддержание температуры с точностью не хуже ± 0.1 С. Идея метода заключается в следующем. Капилляр с подготовленным кристаллизационным раствором, помещается в термостатированную камеру с температурой выше точки зародышеобразования (для случая прямой зависимости растворимости белка от температуры). Локальная область размером около (0.1×0.1) мм² на стенке капилляра приводится в тепловой контакт с медным клином, температура которого на начальном этапе устанавливается равной температуре термостата. При понижении по заданной программе температуры на клине, в области раствора, примыкающей к точке теплового контакта капилляра с клином происходит локальное пересыщение раствора белка сопровождающееся процессом зародышеобразования. Таким образом, в капилляре создаются температурные условия для возникновения одного или несколько зародышей (кристалликов), ростом (или растворением) которых можно управлять, меняя по заданной программе температуру в объеме камеры и на клине. Разработанный метод так же позволяет, прикладывая достаточно быстрые (с периодом в единицы минут) и интенсивные (десятки градусов) осцилляции температуры к локальной (десятые доли миллиметра) области на стенке тонкостенного (10 мкм) капилляра, заполненного пересыщенным метастабильным раствором, стимулировать образование единственного зародыша кристалла, дальнейший рост которого происходит под действием обычного концентрационного пересыщения, как в методе объемной кристаллизации. Нами успешно был применен этот подход для получения единичных монокристаллов ксиланазы.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

1. В.И. Стрелов, Б.Г. Захаров, Сафронов В.В. *Кристаллография*, 2018, **63** (1), 163-168.

НАНОСТРУКТУРЫ ВИСМУТА НА ПОРИСТЫХ ПОДЛОЖКАХ ИЗ АНОДИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Супельняк С.И.¹, Артемов В.В.², Палладин А.Е.¹

¹ Отделение «Лаборатория космического материаловедения - Калуга» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Калуга, Россия

² Отделение «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

Supelnyak_SI@nrcki.ru

Специфические физико-химические характеристики висмута определяют интерес исследователей в области фотоники, энергетики и сенсорики [1-3]. Изучение свойств наночастиц висмута, во многом, зависит от методов их получения. Одним из известных способов синтеза наноструктур является термическое испарение. Известна работа об особенностях формирования нано- и микрочастиц висмута, полученных методом термического испарения в среде аргона на подложках из стеклоглерода и оксида алюминия [4].

В настоящей работе получены наноструктуры висмута методом термического испарения на подложках со слоем анодированного оксида алюминия различной пористости и проведен анализ их размеров, формы и количества на изображениях электронного микроскопа. Исследование распределения размеров, формы, количества нано- и микрочастиц на изображениях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа РЭМ Jeol JSM-7401F показало, что наибольшее количество наночастиц (21%) на образце с поверхностным слоем анодированного оксида алюминия, не имевшего пор, характеризовалось диаметром 70 нм. Для пористой поверхности наличие пор диаметром 20 – 100 нм привело к снижению диаметра наиболее распространенных наночастиц висмута с 80 до 40 нм. Наночастицы диаметром 90 нм были преобладающими (25 %) для образца с порами диаметром 60 - 220 нм. На основании этого предположено, что наличие пор на поверхности влияет на миграцию осажденных атомов и частиц расплава висмута до момента образования стабильных центров конденсации. Наибольшее количество кристаллитов сферической формы на всех подложках имело диаметр 110 нм. Показано, что наиболее равномерное распределение частиц получено на образце, поверхность которого не подвергалась химической полировке.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт». В части электронной микроскопии работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» КККиФ НИЦ «Курчатовский институт».

1. J. Toudert, R. Serna, C. Deeb, E. Rebollar *Optical Materials Express*, 2019, **9**(7), 2924-2936.
2. A.N. Romanov, E.V. Haula, V.N. Korchak, *Quantum Electronics*, 2020, **50**(10), 910-916.
3. A.S. Goncharova, K.S. Napolskii, O.V. Skryabina, V.S. Stolyarov, E.E. Levin, S.V. Egorov, A.A. Eliseev, Yu.A. Kasumov, V.V. Ryazanov, G.A. Tsirlinab *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, **22**(26), 14953-14964.
4. G.N. Kozhemyakin, V.V. Artemov, A.V. Kiiko, S.A. Kiiko, O.E. Bryl *Russian Metallurgy (Metally)*, 2021, **1**, 68-73.

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 1720 К

Супельняк С.И., Баскаков Е.Б., Косушкин В.Г., Палладин А.Е.

Отделение «Лаборатория космического материаловедения - Калуга» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Калуга, Россия

Supelnyak_SI@nrcki.ru

Вольфрам является важным материалом для электровакуумной техники и электрооборудования благодаря высокой тугоплавкости ($T_{пл}=3420^{\circ}\text{C}$) и стойкости к электрохимической коррозии. В связи применяемостью материала в качестве нагревательного элемента в установках синтеза высокотемпературных твердых растворов приобретает актуальность исследование физических процессов, вызываемых высокотемпературным нагревом. Известны работы, посвященные исследованию окисления вольфрама в диапазоне температур 1000 – 3300 К, испарению вольфрама в вакууме и при низких давлениях водорода и паров воды при температурах 1650 – 3230 К, а также в среде аргона при нагреве в интервале 2850 – 3150 К.

В настоящей работе проведено исследование поверхности применяемой в нагревателях проволоки ВА, подверженной нагреву в диапазоне температур от 1170 до 1720 К в среде аргона при давлении $\sim 1,8 \cdot 10^5$ Па. Отмечены активные процессы испарения и конденсации на поверхности проволоки. Анализ изображений, полученных с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Jeol JCM-6000, показал наличие микрокристаллов вольфрама в форме куба и ромбододекаэдра. Применение ЭДС микроанализа позволило установить содержание вольфрама в исследуемой области 97,25 % по массе, характерных для сплава ВА примесей Al и O в количестве 0,31 и 0,49 %. Высокое содержание углерода в количестве 1,95% по массе объясняется загрязнением исходной проволоки в процессе изготовления.

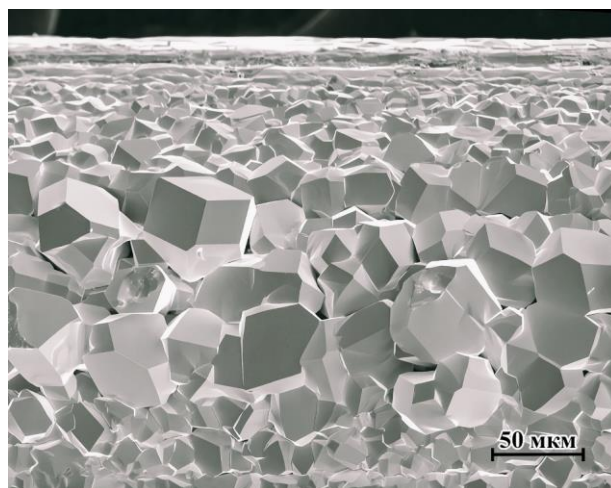


Рисунок 1. Кристаллы вольфрама на поверхности проволоки ВА

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт». В части электронной микроскопии работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» КККиФ НИЦ «Курчатовский институт».

MULLITE CRYSTALLIZATION FROM XEROGEL COMBUSTION PRODUCT

Filatova N.V., Badanov M.A., Kosenko N.F.

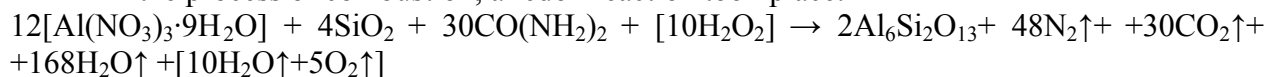
*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia
zyanata@mail.ru*

The mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (A_3S_2) obtaining from usually-used raw materials such as clay materials and alumina (Al_2O_3) requires high temperatures (above 1500°C). In view of its big practical importance, there is applied every effort to substitute the difficult synthesis using classical method by unconventional synthesis methods such as the sol-gel, coprecipitation, etc. The solution combustion synthesis belongs to these methods.

The purpose of this work is to synthesize mullite by xerogel combustion using urea as a fuel and hydrogen peroxide H_2O_2 as a combustion aid and to study the mullite crystallization from xerogel combustion product. Aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) and colloidal silica suspension (aerosil, SiO_2) served as sources of alumina and silica. Dissolved/suspended initial

components were mixed with 20 mol. % in excess of silica over the stoichiometric ratio by heating with continuous stirring until a transparent gel was formed. The latter was dried in a drying chamber to the xerogel state. Ignition and combustion were carried out in a porcelain cup on a heating plate. Xerogel combustion product (XCP) was heat-treated at various temperatures (500-1200 °C), ground in a mortar, and then subjected to studies.

In the process of combustion, a redox reaction took place:



On the XCP thermogram up to 150 °C, a slight endo effect associated with the removal of residual moisture was observed. In the range of medium temperatures, exothermic peaks were observed at 158-178 (weak) and 271 (sharp intense) °C, which could be associated with the flash and ignition of urea (182 °C and at least 233 °C, respectively [1]), as well as at 363-493 (weak) °C, apparently explained by the end of combustion of the initial mixture. The maximum combustion temperature measured by optical pyrometer was 467 °C. In the area of high temperatures, there was a strong exothermic peak in the region of 1132-1166 °C, indicating the crystallization of mullite, and a weaker one (1281 °C) associated with the growth of its grains [2].

Individual diffraction peaks appeared at 1000 °C, by 1100 °C an almost complete set of peaks characteristic of mullite was observed, and at 1200 °C a well-crystallized single-phase product was formed.

The morphology of the powder was evaluated using electron microscopy. The SEM image of XCP with no annealing showed that the powder was composed of unevenly granular agglomerates of sharp-angled particles with a size up to ~10 µm.

Adsorption-desorption isotherms demonstrated the presence of a hysteresis loop characteristic to mesoporous materials. The predominant pore size was up to 4-6 nm. The specific surface area of XCP powder (700 °C) by BET, S_{BET} , was equal to $239 \pm 6 \text{ m}^2/\text{g}$. The equivalent particle size d_{BET} , nm, calculated by the formula: $d_{\text{BET}} = 6000/(\rho \cdot S_{\text{BET}})$, where ρ is the true density of alumina (3.2 g/cm^3 [3]) was 7.8 nm.

The work was carried out within the framework of the state assignment for the implementation of research work (Topic No. FZZW-2024-0004).

1. GOST 6691-77. – M.: Standartinform, 2009. – 10 p.
2. A.M. Zimichev, N.M. Warrick. *Trudy VIAM*. 2014. № 2. P. 06 (In Russian).
3. R. Roy, D. Das, P.K. Rout. *Eng. Sci.*, 2022, **18**, 20-30.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНОЙ СЕРЫ

Филиппов Д.Д., Нагдалян А.А., Рехман З.А., Серов А.М., Андиралов А.Ю., Татов А.В.,
Голик Д.Б.

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия
dio_5@mail.ru

В настоящее время наноразмерная сера (S) является перспективным материалом для применения в различных отраслях промышленности. В медицине данный материал используют при приготовлении серных мазей ввиду своих бактерицидных и антиоксидантных свойств. Широкое применение наноразмерная сера нашла в сельском

хозяйстве. Так, наноразмерная сера регулирует экспрессию генов и усиливает антибактериальную активность растений. Обработка наноразмерной серой на ранней стадии развития пшеницы приводит к заметному ускорению роста побегов и корней, а на стадии вегетации – к существенному увеличению содержания белка. Кроме того, наноразмерная сера может компенсировать повреждение токсичными металлами за счёт уменьшения накопления вредных веществ в корнях, побегах и зёрнах. Помимо этого, наноразмерная сера также применяется в строительстве, химической технологии и электронике [1]. Именно поэтому, целью данной работы было провести синтез и исследование морфологии поверхности наноразмерной серы.

Синтез наноразмерной серы осуществляли методом осаждения из раствора с последующей сушкой [2]. В качестве прекурсора серы использовали тиосульфат натрия 5-водный ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), в качестве растворителя – дистиллированную воду (H_2O), в качестве осадителя – соляную кислоту (HCl). В раствор прекурсора добавляли раствор осадителя, после чего полученную смесь перемешивали 30-40 минут. После перемешивания образец ставили в сушильный шкаф до полного высыхания. Затем полученный высушенный образец перетирали в керамической ступке керамическим пестиком.

Полученный образец исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофотография полученного образца представлена на рисунке 1.

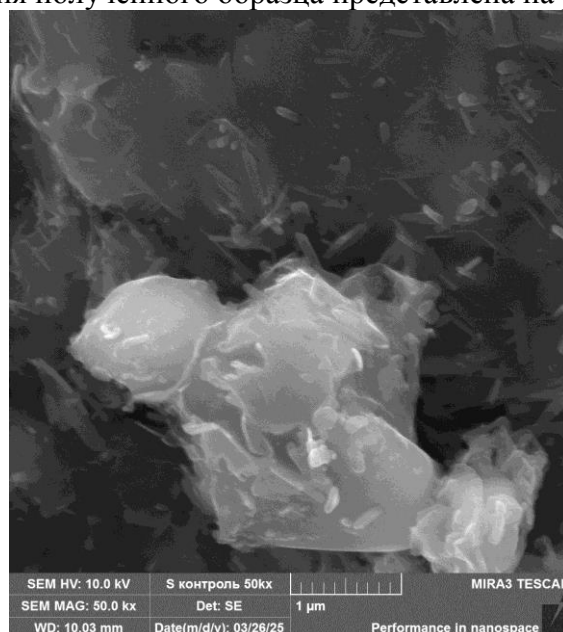


Рисунок 1 – Микрофотография образца наноразмерной серы

Анализ полученной микрофотографии показал, что образец наноразмерной серы представляет из себя агломераты неправильной формы размером от 2 до 30 мкм, на поверхности которых наблюдаются наностержни толщиной от 50 до 120 нм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-76-10046), <https://rscf.ru/project/23-76-10046/>.

1. И.А. Массалимов, А.Е. Чуйкин, Б.И. Массалимов, А.Г. Мустафин. *Nanobuild*, 2023, **15**, 27-36.
2. R.G. Chaudhuri, S. Paria. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **343**, 439-446.

СИНТЕЗ ПРИРОДОПОДОБНЫХ ТИТАНОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Щукина Е.С., Герасимова Л.Г.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.

Тананаева Кольского научного центра РАН г Апатиты, Россия

e.shchukina@ksc.ru

Титаносодержащие сорбенты включают широкий класс сорбирующих материалов ионнообменного типа, используемых в технологиях очистки жидких стоков от токсичных элементов и от радионуклидов. Производство этого вида продукции практически отсутствует в России за исключением небольших установок, работающих в режиме предварительного заказа. С учетом новой экономической ситуации в стране, связанной с потребностями внутреннего рынка в импортозамещенной продукции актуальным становится вопрос о получении титаносодержащих сорбентов, потребность в которых на сегодняшний день с учетом острых экологических проблем значительна. Отдельный класс титаносодержащих сорбентов занимают щелочные титаносиликаты каркасной структуры. Интерес к природным щелочным титаносиликатам (ТС) и их синтетическим аналогам обусловлен специфической структурой, активной поверхностью частиц, наноразмерной монопористостью, и соответственно универсальными свойствами в сорбционных системах, при катализе и др.

Авторами выполнен огромный объем экспериментов, в результате которых было установлено, что самым узким местом в синтезе щелочных титаносиликатов, в том числе и со структурой иванюкита, является операция гидротермального синтеза. Проанализировав полученные результаты, мы изобразили выявленную зависимость в координатах состав - свойство твердой фазы – рис.1. В качестве характеристики свойств приняли фазовый состав осадков, выделяемых в процессе гидротермального синтеза. Полученное кристаллизационное поле состоит из девяти зон.

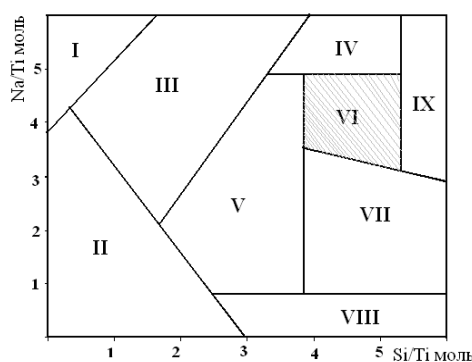


Рисунок 1. Кристаллизационное поле щелочных титаносиликатных твердых фаз в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Характеристика состава твердых фаз в зонах:

I – $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ (натисит) + TiO_2 (анатаз);

II – $\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ситинакит) + SiO_2 (кварц) + TiO_2 (анатаз);

III – $\text{Na}_6\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{O},\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (зорит);

IV – $\text{Na}_6\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{O},\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (зорит) +

$\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (иванюкит-Т);

V – $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (иванюкит-Т) +

$\text{Na}_6\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{O},\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (зорит) +

$\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ситинакит);

VI – $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (иванюкит-

Т) + $\text{Na}_3\text{H}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (иванюкит-С);

VII – $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (иванюкит-Т) +

$\text{Na}_6\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{O},\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (зорит);

VIII – SiO_2 (кварц) + неидентифицированная Ti-Si фаза;

IX – SiO_2 (кварц) + $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (иванюкит-Т).

**ТРЕХМЕРНОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЭВОЛЮЦИИ ФОРМЫ ЖИДКОГО ВКЛЮЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ**

Гармашов С.И., Тонконогов Н.И.

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

Модель стационарного [1–3] и нестационарного [4] двумерного массопереноса во включении жидкой фазы, мигрирующем в кристалле под действием градиента температуры (кратко - термомиграция [1–8]), позволяет определить степень анизотропии удельной межфазной энергии и относительную затрудненность процессов кристаллизации и растворения по установившейся форме поперечного сечения включения. Однако более строгий подход к анализу результатов экспериментов по термомиграции включений требует учета трехмерности их формы и построения соответствующей трехмерной модели, на основе которой можно было бы оценить пределы применимости двумерных моделей.

Авторами разработаны несколько вариантов трехмерной модели включения для случая, когда его равновесная форма представляет собой куб с округлыми ребрами. Модель основана на численном решении нестационарного трехмерного уравнения диффузии с граничными условиями, учитывающими распределение температуры, анизотропию удельной межфазной энергии и конкретные механизмы процессов кристаллизации и растворения, протекающих на соответствующих участках межфазной границы. Для моделирования формы включения использовался метод граней [7], согласно которому криволинейные участки межфазной границы аппроксимировались набором граней с фиксированным наклоном. Алгоритм моделирования эволюции формы включения заключался в многократном повторении следующих операций: решения уравнения диффузии в области в виде многогранника, нахождения скоростей граней, смещения этих граней согласно найденным скоростям за небольшой интервал времени и построения новой области моделирования (нового многогранника) как результата пересечения смещённых граней. Рассмотрены несколько вариантов аппроксимации формы включения многогранником с разной степенью детализации.

Корректность построенных моделей была проверена на тестовых случаях: (а) эволюции неравновесной формы включения к равновесной при заданной анизотропии удельной межфазной энергии и равновесных условиях; (б) эволюции формы включения от равновесной к стационарной неравновесной под действием градиента температуры с учетом межфазных ограничений на сингулярных участках границы трехмерного включения.

1. С.И. Гармашов. *Кристаллография*, 2018, **63**, 827-831.
2. S.I. Garmashov. *J. Cryst. Growth*, 2021, **574**, 126312.
3. С.И. Гармашов. *Модель термомиграции жидких цилиндрических включений в кристалле и ее применение*, Ростов-на-Дону; Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2022.
4. S.I. Garmashov. *J. Cryst. Growth*, 2024, **627**, 127532.
5. Г.Г. Леммлейн. *Докл. АН СССР*, 1952, **85**, 325-328.
6. W.G. Pfann. *J. Metals*, 1955, **7**, 961-964.
7. H.E. Cline, T.R. Anthony. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**, 5096-5104.
8. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. *Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов*, М.: Металлургия, 1987.

ТЕРМОМИГРАЦИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ В КРИСТАЛЛЕ KDP

Гармашов С.И., Марков Е.И.

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

При выращивании кристалла дигидрофосфата калия (KH_2PO_4 , KDP) возможно появление дефектов в виде включений раствора этого кристалла [1], что ухудшает его оптические свойства. Такая проблема имеет место и при росте других кристаллов [2]. Один из способов удалить включения из кристалла заключается в их перемещении под действием градиента температуры [2–7]. Неоднородный нагрев кристалла и, соответственно, включения жидкой фазы в нем приводит к нарушению условий равновесия вдоль межфазной границы и, как следствие, возникновению растворения кристалла на более нагретой части границы и кристаллизации – на менее нагретой, что инициирует массоперенос вещества кристалла через жидкую фазу. В результате включение движется в кристалле в направлении градиента температуры [2–7]. Это явление кратко называют термомиграцией включений [5]. Скорость движения включений зависит не только от градиента температуры и температурной зависимости растворимости рассматриваемого кристалла, но и от межфазных ограничений [4], требующих достаточного пересыщения (недосыщения) на границе включения для осуществления на ней процессов кристаллизации (растворения) с заметной скоростью. Увеличение градиента температуры, конечно, облегчает появление на границах необходимых пересыщений (недосыщений), но может неблагоприятно сказаться на целостности кристалла.

В настоящей работе была проведена серия экспериментов по выяснению возможности термомиграции включений в кристалле KDP. Включения формировались искусственно, подобно способу, описанному в [5], а именно путем заполнения небольшой полости в кристалле насыщенным раствором, её герметизации и воздействия на нее градиентом температуры. В результате со временем от этой полости отделялись включения разного размера, движение которых затем изучалось по серии изображений, снятым цифровым оптическим микроскопом через заданный интервал времени.

Из проведенных экспериментов следует, что термомиграция включений в кристалле KDP возможна, происходит со скоростью 5 – 10 мкм/ч при градиенте температуры около 20 К/см для включений размером 100 – 200 мкм. Межфазные процессы более затруднены на гранях (100) включений, нежели (101), в результате чего движение включений, в общем случае, происходит под углом к направлению градиента температуры. В принципе, увеличение скорости миграции включений возможно за счет ослабления межфазных ограничений при наличии колебаний температуры [7] и требует отдельного изучения.

1. Н.А. Вerezub, А.Э. Волошин, В.Л. Маноменова, А.И. Простомолотов. *Кристаллография*, 2020, **65**, 654-659.
2. C. Stelian, D. Calestani, M. Velázquez, A. Zappettini. *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2021, **176**, 121490.
3. Г.Г. Леммлейн. *Докл. АН СССР*, 1952, **85**, 325-328.
4. W.A. Tiller. *J. Appl. Phys.*, 1963, **34**, 2757-2762.
5. T.R. Anthony, H.E. Cline. *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**, 3380-3387.
6. В.Н. Лозовский, Л.С. Луин, В.П. Попов. *Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов*, М. : Металлургия, 1987.
7. В.Ю. Гершанов, С.И. Гармашов. *Нелинейные нестационарные эффекты в процессах массопереноса*, Ростов-на-Дону : Изд-во Южного федерального университета, 2014.

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕН ЗАМЕЩЕННЫХ Mn(II, III) ПОРФИРИНОВ

Чиждова Н.В., Лихонина А.Е., Мамардашвили Н.Ж.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

nvc@isc-ras.ru

Интерес к синтезу и исследованию комплексов порфиринов с марганцем вызван возможностью их применения в катализе. В связи с повышенной фотостабильностью галоген замещенных Mn-порфиринов возрастает интерес к использованию их в качестве сенситизаторов в фотодинамической терапии, при лечении микробных инфекций.

В настоящей работе, с целью синтеза и изучения свойств замещенных по пиррольным и фенильным кольцам комплексов марганца, исследованы реакции координации β -октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина ($H_2TPPBr_8F_8$), β -октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина ($H_2TPPBr_8F_8$), β -октахлор-5,10,15,20-тетра-(пентафторфенил)порфирина ($H_2TPPBr_8F_{20}$) и β -октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина (H_2TPPBr_{16}) с хлоридом марганца(II) в диметилформамиде (ДМФА). Показано, что пергалогенированные порфирины, находясь в растворе ДМФА в анионной форме, способны уже при комнатной температуре вступать в реакцию координации с $MnCl_2$ с образованием соответствующих Mn(II)-порфиринов. Напротив, хлорирование $Mn(III)TPPF_8$ и $Mn(III)TPPF_{20}$ большим избытком N-хлорсукцинимидом в ДМФА при комнатной температуре в течение 5 - 8 сут (соответственно) приводит к образованию смеси комплексов марганца(II, III) с $H_2TPPBr_8F_8$ и $H_2TPPBr_8F_{20}$. После выделения полученных соединений из реакционной смеси и хроматографии на основном оксиде алюминия получены $MnTPPBr_8F_8$ и $MnTPPBr_8F_{20}$.

Синтезированные соединения охарактеризованы методами электронной абсорбционной, ЯМР 1H спектроскопии и масс-спектрометрии. ЭСП комплексов марганца(II) типичны для металлопорфиринов в степени окисления +2. Марганец(III)-порфирины имеют особенные электронные спектры поглощения так называемого гипер-типа с большим количеством хорошо разрешенных полос. В спектре ЯМР 1H ($CDCl_3$) парамагнитного $MnTPPBr_8F_8$ присутствует уширенный сигнал *мета*- и *пара*-протонов фенильных колец при 8.28 м.д. Сигналы *мета* и *пара*-протонов β -октахлорзамещенного комплекса марганца смещены в сильное поле ~ на 0.5 м.д., в область 7.78 м.д. В масс-спектрах галоген замещенных Mn(II)-порфиринов присутствуют сигналы с m/z 1441.50, 1086.38, 1304.79 и 1217.66, соответствующие молекулярным ионам полученных соединений.

Приведены порошковые рентгеновские дифрактограммы незамещенного и галогенированных Mn-порфиринов. Показано, что введение большого числа заместителей в Mn(III)-тетрафенилпорфирин приводит к формированию аморфной структуры комплекса марганца(II). Изучена фотостабильность Mn(II, III)-порфиринов к УФ-облучению в диметилформамиде и хлороформе. Выявлено и подробно описано влияние природы растворителя на состояние степени окисления катиона марганца в координационном центре полученных соединений.

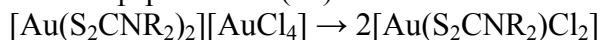
СТРУКТУРНАЯ РЕОРГАНИЗАЦИЯ ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III) В РАСТВОРАХ

Родина Т.А.

Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия
t-rodina@yandex.ru

Соединения золота(III) с дитиолигандами представляют практический интерес, так как обладают целым рядом практически важных свойств. Они проявляют каталитическую активность, являются прекурсорами для получения коррозионно-устойчивых наночастиц и тонких пленок, обнаруживают цитотоксические и антибактериальные свойства и перспективны при создании эффективных противоопухолевых препаратов.

Дитиокарбаматно-хлоридные комплексные соединения золота(III) были получены в результате гетерогенного взаимодействия свежееосажденных биядерных диалкил(алкилен)дитиокарбаматов цинка, кадмия или ртути $[M_2(S_2CNR_2)_2]$ с растворами $AuCl_3$ в 2М HCl. Данные РСА призматических кристаллов, выращенных из среды органических растворителей, свидетельствуют, что образующиеся соединения построены по типу двойных комплексных солей общего состава $[Au(S_2CNR_2)_2][AuCl_4]$ (где R_2 – диалкильные или алкиленовые заместители) и включают золото(III) как в катионной, так и в анионной части (рисунок). Однако, последующее повторное растворение и кристаллизация комплексов из органической фазы приводит к формированию кристаллов игольчатого типа, причем при многократной перекристаллизации происходит увеличение общей массы игольчатых кристаллов. Структурные и ЯМР-спектральные исследования свидетельствуют в этом случае об образовании разнолигандных комплексов молекулярного строения общего состава $[Au(S_2CNR_2)Cl_2]$ (рисунок). Таким образом, ионные дитиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III) в растворе претерпевают структурную реорганизацию с перераспределением лигандов и усреднением состава внутренней координационной сферы золота(III):



При этом и ионные и молекулярные комплексы характеризуются одинаковым стехиометрическим соотношением $Au : R_2Dtc : Cl = 1 : 1 : 2$. Золото(III) в составе комплексных молекул, катионов и анионов находится в низкоспиновом внутриорбитальном dsp^2 -гибридном состоянии и формирует хромофоры плоско-тетрагонального строения.

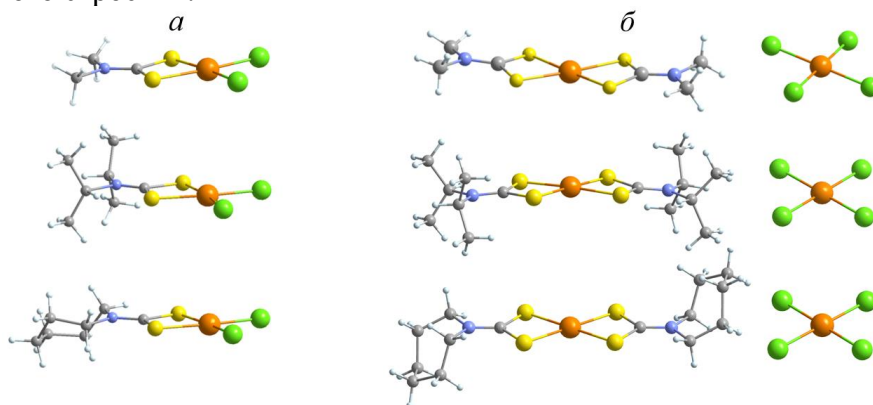


Рисунок – Структурная организация молекулярных (а) и ионных (б) дитиокарбаматно-хлоридных комплексов золота(III)

НОВАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ДИИЗОБУТИЛДИТИОКАРБАМАТА РТУТИ(II)

Родина Т.А.

Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия
t-rodina@yandex.ru

Ртуть(II) с дитиокарбаматными лигандами образует комплексные соединения как мооядерного, так и биядерного строения. В первом случае 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).

Известно, что комплекс ртути(II) с *iso*-BuDtc лигандом представлен мооядерными молекулами $[Hg\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_2]$ искаженно-тетраэдрического строения. Кристаллы этого соединения (α -модификация) были выращены из раствора ДМФА [1]. Новая кристаллическая модификация (β -модификация) ди-*изо*-бутилдитиокарбамата ртути(II), призматические кристаллы которой получили из ацетонитрила, была идентифицирована по данным MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N), ИК-Фурье-спектроскопии и PCA. Кристаллическая решетка одновременно включает мооядерную, $[Hg\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_2]$ и биядерную, $[Hg_2\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_4]$ формы комплекса в соотношении 1:1 (рисунок).

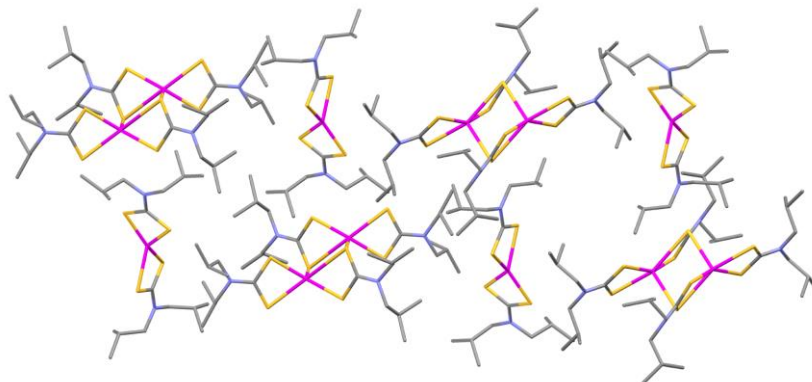


Рисунок – Биядерные и мооядерные молекулы ди-*изо*-бутилдитиокарбамата ртути(II) в составе β -модификации

Мономерные молекулы α - $[Hg\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_2]$ имеют нецентросимметричное строение, в то время как мономер в составе β -модификации включает структурно-эквивалентные Dtc лиганды. В обеих молекулах координационный полиэдр ртути(II) имеет искаженно-тетраэдрическое строение, однако в случае β -модификации это искажение больше, вклад тетраэдрической составляющей 60.8 % (для α -модификации – 55.5 %). Биядерные молекулы $[Hg_2\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_4]$ являются результатом объединения нецентросимметричных мооядерных фрагментов $[Hg\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_2]$ двумя дополнительными связями Hg–S при участии двух Dtc лигандов со смешанной терминально-мостиковой функцией. В центросимметричных димерах атом ртути формирует координационный полиэдр $[HgS_5]$ преимущественно тетрагонально-пирамидального строения с 12.3 % вкладом тригонально-бипирамидальной составляющей.

1. M.J. Cox, E.R.T. Tiekink. *Z. Kristallogr.*, 1999, **214**, 571–579.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОМОЩИ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O

Лановецкий С.В., Косвинцев О.К., Гилева А.А., Руденко Д.О.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь, Россия
lsv98@mail.ru

В настоящее время переработка гидроминерального сырья становится всё более актуальной проблемой в развитии современных экологических способов извлечения химических веществ и соединений. Для выделения из подземных вод таких солей, как KCl, MgCl₂ и CaCl₂, могут использоваться такие технологические передель, как выпаривание и регулируемая кристаллизация. Теоретическое обоснование и моделирование кристаллизационных процессов базируется на анализе диаграмм растворимости, которые помогают определить состав равновесных фаз и выполнить соответствующие расчеты [1].

На рисунке 1 представлена безводная проекция диаграммы растворимости системы KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O, построенная по справочным данным [2].

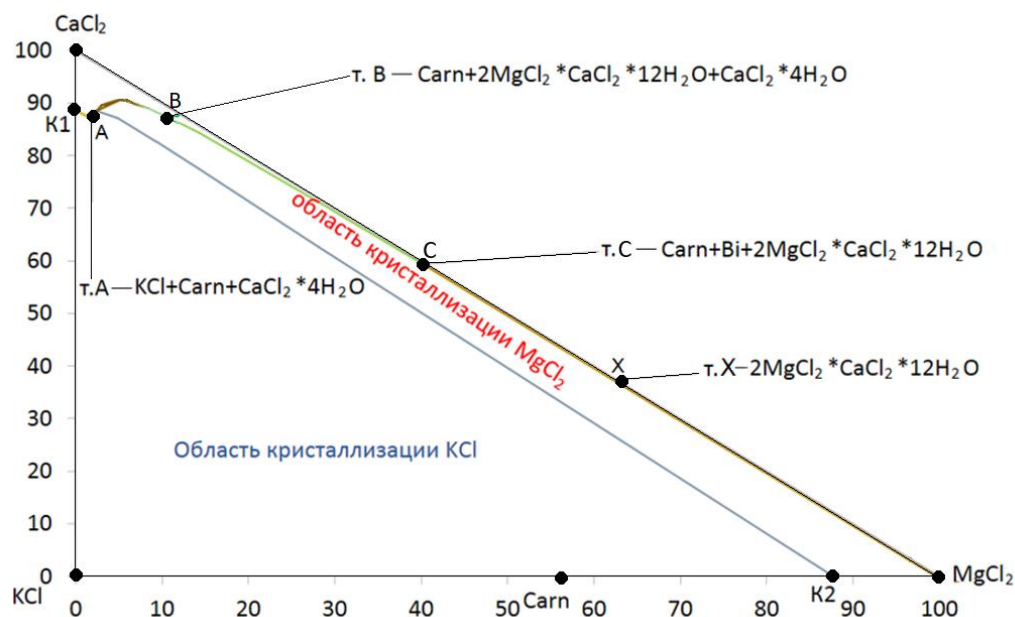


Рис. 1. Диаграмма растворимости KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O.

На основе общих принципов анализа диаграммы растворимости в работе проведено моделирование кристаллизационных процессов различных веществ из хлоридно-кальциевых растворов различного состава. Установлена последовательность извлечения солей калия, натрия, магния, кальция и определены оптимальные условия для получения целевых химических продуктов заданного химического состава.

1. Ruberlan Gomes da Silva [et al.]. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, 2018, **15**(3), 350.
2. Здановский А.Б. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т2. Четырехкомпонентные и более сложные системы. – Л.: Ленгосхимиздат, 1954. – 596 с.

КИНЕТИКА РОСТА МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Башлаев Л.А., Баринова Д.Д.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

Golubina.E.N@muctr.ru

Межфазные образования нередко формируются в экстракционных системах, состоящих из водного раствора, содержащего извлекаемый элемент, и органического раствора с экстракционным реагентом [1]. Механизм их возникновения при извлечении Tb(III) из 0,1÷1 М водного раствора нитрата тербия 1 М раствором ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в декане описан Е.В. Юртовым с соавторами [2,3]. Авторы показали, что увеличение начальной концентрации нитрата тербия от 0,1 до 1 М приводит к увеличению толщины структурированного слоя с 20 до 65 мкм, наблюдаемого через 10 мин от момента контакта фаз.

В настоящем сообщении представлены результаты исследований кинетики роста межфазных образований в системах с водным раствором соли редкоземельного элемента (РЗЭ) и раствором Д2ЭГФК в органическом разбавителе.

При экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК протекает реакция между катионом металла и молекулами кислоты. Образующиеся молекулы ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида удерживаются в межфазном слое, агрегируют, образуя частицы, которые коагулируют, при этом появляются кристаллы соли, диспергированной в динамическом межфазном слое (ДМС). Толщина визуальной области ДМС изменяется как со временем, так и при изменении начальных концентраций РЗЭ, экстракционного реагента, кислотности среды, природы растворителя и извлекаемого элемента. В диапазоне начальных концентраций Er(III) от 0,01 до 0,1 М при неизменной концентрации Д2ЭГФК в гептане корневые анаморфозы зависимостей наблюдаемой толщины ДМС от времени линейны в течение 60 минут проведения эксперимента, указывая на диффузионный характер лимитирующей стадии. Уменьшение начальной концентрации Д2ЭГФК при неизменной концентрации соли РЗЭ в водной фазе приводит к сокращению диапазона выполнения корневой зависимости толщины визуальной области ДМС (при $c_0(\text{Д2ЭГФК}) = 0,05$ М диапазон составляет 0-60 мин, при $c_0(\text{Д2ЭГФК}) = 0,03$ М – 0-45 мин, а при $c_0(\text{Д2ЭГФК}) = 0,01$ М – 0-30 мин). Затем толщина визуальной области ДМС выходит на постоянное значение. В системах с празеодимом, представителем подгруппы легких РЗЭ, толщина визуальной области ДМС заметно меньше. Рост толщины визуальной области ДМС замедляется во времени, достигает определенного постоянного значения или проходит через максимум. Повышение кислотности водной фазы приводит к уменьшению толщины ДМС к заданному времени. В ряду исследуемых разбавителей минимальная толщина визуальной области ДМС наблюдается для систем с тетрахлорметаном. В системах с толуолом, также как и в системах с гептаном корневые анаморфозы линейны практически в течение всего времени наблюдения (0-60 мин).

Знание закономерностей роста межфазных образований может быть полезным при определении оптимальных условий проведения жидкостной экстракции РЗЭ.

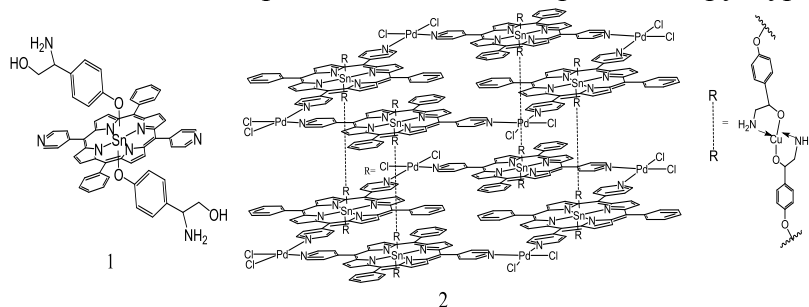
1. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция: принципы и применение в металлургии. М. Металлургия. 1983. 480 с.
2. Е.В. Юртов, Н.М. Мурашова, А.М. Даценко. *Ж. неорг. химии*, 2006, **51**, 728-734.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ В РАСТВОРЕ, ПОРОШКЕ И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ.

Лихонина А.Е., Никитин К.С., Мамардашвили Н.Ж.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

Создание функциональных материалов на основе координационных олигомеров макроциклических соединений является одной из активно развивающихся областей химии и наук о материалах. Координационные полимеры представляют собой молекулярные структуры, состоящие из катиона металла и органических лигандов различной природы. Наибольший интерес такие высокопористые структуры представляют при создании



сенсорных материалов для мониторинга изменения свойств среды, а также в качестве молекулярных контейнеров для транспортировки и хранения субстратов различной природы.

Объектами настоящего исследования выступали триада 1, состоящая из Sn(IV)-5,15-дифенил-10,20-дипиридилпорфирина и двух аксиально связанных с ним молекул октопамина, координационный олигомер 2, полученный связыванием триады катионами металлов различной природы [Pd(II) и Cu(II)] и сформированные на их основе пленки Ленгмюра-Шеффера. С целью установления перспективности использования полученных материалов в качестве термочувствительных флуоресцентных покрытий нами были исследованы флуоресцентные свойства триады 1 и олигомера 2 в растворе DMSO [1] и в тонкопленочном материале в интервале температур 25-180°C. Ранее в работе [1] было показано, что олигомеризация порфириновой триады в результате комплексообразования с катионами Pd(II) и Cu(II) приводит к появлению термозависимой флуоресценции и возрастает в интервале 25-110°C в три раза. Аналогичная зависимость флуоресценции олигомера 2 наблюдается и в составе тонкопленочного материала. Дальнейшее повышение температуры приводит к тушению флуоресценции, как в растворе, так и в ЛШ пленке, причем процесс является необратимым. Для триады 1, на всем интервале 25-180°C, наблюдается обратимый рост флуоресценции. Установлено, что полученный порфириновый олигомер является мезопористым материалом преимущественно с цилиндрической формой пор и обладает улучшенными адсорбционными свойствами, по сравнению с триадой 1. В пленке ЛШ радиус пор координационного олигомера остается практически неизменным (~2 нм). Для оценки возможности использования полученных тонкопленочных материалов в качестве молекулярных контейнеров проведено исследование их сенсорной способности по отношению к газам различной природы. Показано, что пленки ЛШ на основе олигомера 2 дают легко-идентифицируемый флуоресцентный отклик на присутствие паров ацетона и аммиака в воздухе.

1. А.Е. Likhonina, G.M. Mamardashvili, I.A. Khodov, N.Z. Mamardashvili. *Polymers*, 2023, **15**, 1055.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ СЛОЯ ПОЛОВИННОГО ОСЛАБЛЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ЧЕРЕЗ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СТЕКЛА ЛИТИЕВОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ

Сычева Г.А.

*Курчатовский центр-ПИЯФ-Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова
sycheva_galina@mail.ru*

При изучении гетерогенного зарождения кристаллов в фоточувствительных стеклах для сравнения количества кристаллов n , зарождающихся в них, в зависимости от дозы излучения, необходимо подсчет числа частиц проводить на глубинах, получивших одинаковую дозу излучения. Удобно при этих подсчетах пользоваться величиной слоя половинного ослабления излучения. Известно, что ослабление излучения при прохождении через вещество описывается экспоненциальной зависимостью (закон Луи-Ламберта-Бера) [1]. В показатель степени при экспоненте входят массовый коэффициент ослабления μ_m , плотность вещества ρ и толщина поглотителя x . Произведение массового коэффициента на плотность дает значение линейного ослабления излучения. Массовый коэффициент ослабления μ_m связан с природой излучения [1, с. 199] и для стекла рассчитывается, исходя из массовых коэффициентов ослабления оксидов, входящих в его состав. Суммирование производится по всем оксидам, входящим в состав стекла. В свою очередь, массовые коэфф ослабления излучений оксидами находят суммированием коэфф-в массового ослабления излучения всеми элементами, входящими в состав оксидов, умноженными на соответствующие весовые доли этих элементов. Коэфф-т ослабления для оксидов рассчитывают в соответствии с правилом аддитивности $\mu_{R_m O_n} = f_R \mu_R + f_O \mu_O$, где μ_R и μ_O - массовые коэффициенты ослабления металла и кислорода, а f_R и f_O - весовые доли металлов и кислорода в соединении $R_m O_n$, соответственно. Значения массовых коэффициентов ослабления излучения для металлов и кислорода для соответствующего излучения (в нашем случае для CuK_α) берутся из таблиц [2, с. 162], а весовые доли f_R и f_O вычисляются. Подробные вычисления массовых коэффициентов ослабления рентгеновского излучения для стекол сделаны в [3-5]. Были рассчитаны значения слоя половинного ослабления излучения для исследуемых стекол литиевосиликатной системы $x Li_2O \cdot (1-x) SiO_2$, где $x=23.4-45.0$ мол.%. Установлено, что для этих составов значения слоев половинного ослабления рентгеновского излучения Δ (в нашем случае для CuK_α) близки друг к другу и составляют значения от 0.878 до 1.044 мм.

Работа выполнена в рамках Госзадания «Курчатовский центр-ПИЯФ-Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова» на 2025г.

1. Действие излучений на неорганические стекла. / Г.В. Бюргановская, В.В.Варгин, Н.А.Леко и др. М.: Атомиздат, 1968, 242 с.
2. International tables for x-ray crystallography, 1962, v. 3, p.162.
3. Brewster G. Calculated X-Ray Mass Absorption Coefficients of glass Components. J. Amer. Ceram. Soc., 1952, v.35, №8, p. 194-197.
4. Richardson D. The X-Ray and γ -ray absorption coefficients of a number of glasses. Brit. J. Appl. Phys., 1952, v.8, №1, p.11-14.
5. Sun L., Sun K., X-Ray absorbing and transmitting glasses, 1948, v.29, №12, p.686-691, 714, 716.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕПРОЗРАЧНОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ, ИЗ ПЕСКА РАМЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Колобов А.Ю.¹, Сычева Г.А.²

¹ *Непубличное акционерное общество "Орден Трудового Красного Знамени и Дружбы народов Первоуральский динасовый завод имени Ефима Моисеевича Гришинуна" (АО «ДИНУР»), Первоуральск, Россия*

² *Филиал ФГБУ "Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ "Курчатовский институт"- Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова, Санкт-Петербург, Россия
art.kolobov@yandex.ru*

Непрозрачное кварцевое стекло в АО «ДИНУР» получают методом плазменного плавления из песка Раменского месторождения. Минералогический состав большей части исследованных образцов кварцевого стекла, очищенного от поверхностных кристаллических корок, представляет собой чистое кремнезёмистое стекло. В некоторых образцах присутствие кристобалита было установлено методом РФА (до 1,0 %). Петрографические исследования подтвердили зарождения кристаллов на пузырьках газа, трещинах или границах инородных включений [1-2]. Частицы электродного графита или металлического оборудования, к примеру, могут быть представлены в качестве таких включений. На рисунке 1 изображены: внешний вид исходного кварцевого песка, кристаллической корки (шубы) кварцевостекольного блока, нитевидная кристаллизация вокруг пузырька газа, внешний вид кварцевого стекла (сердцевины блока), корка с расплавленным кварцем.

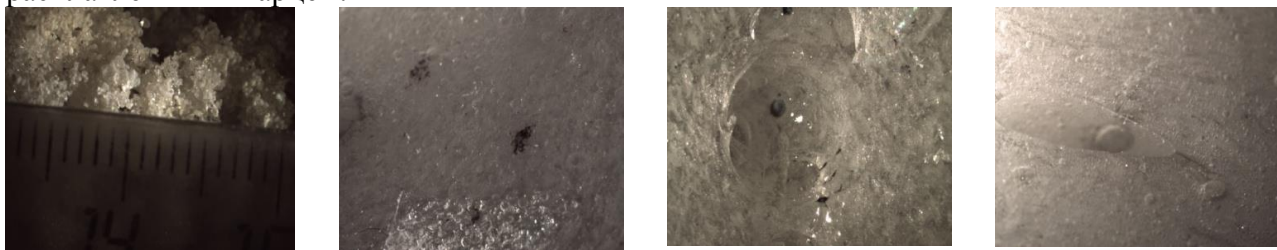


Рисунок 1 – Внешний вид кристаллической корки (шубы) кварцевого блока (а), внешний вид кварцевого стекла (сердцевины блока) с включениями графита (б), нитевидная кристаллизация вокруг пузырька газа (в), газовый пузырь в массе кварцевого стекла (г). Масштаб указан на рисунке (а)

1. Kolobov, A. Yu. Features of crystallization and characteristics of quartz glass obtained on OAO Dinur plasma torches from the quartz sand of the Ramenskii deposit / A. Yu. Kolobov, G.A. Sycheva // Glass Physics and Chemistry. – 2020. – Vol. 46, №3. – P. 249-255
2. Колобов, А. Ю. Испытания на устойчивость к кристаллизации непрозрачного кварцевого стекла для получения огнеупорной кварцевой керамики / А. Ю. Колобов, Г. А. Сычева // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. – 2024. - Серия 1. №4. – С. 116-122.

КИНЕТИКА РОСТА КРИСТАЛЛОВ KDP В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСЕЙ С РАЗНЫМИ ГИДРАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Охрименко Т.М.¹, Ефремова Е.П.¹, Лященко А.К.²

¹Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»,
Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
povelika71@mail.ru

Известно, что при выращивании кристаллов KH_2PO_4 (KDP) введение ряда добавок солей или неэлектролитов может приводить к заметному увеличению скоростей роста граней. Работа посвящена исследованию связи кинетики роста кристаллов KDP с гидратационными характеристиками вводимых примесей.

Гидратационные характеристики рассматриваемых ионов или молекул изучались методом СВЧ-диэлькометрии [1]. Было показано, что в растворах KH_2PO_4 структурно-кинетические свойства воды практически не изменяются, поэтому влияние добавок может проявляться достаточно отчётливо [1]. Кристаллы KDP выращивались в кинетическом режиме по методике, описанной в [2].

Было показано [2], что, в случае введения в раствор добавок неэлектролитов с гидрофильной гидратацией молекул (мочевина, этиленгликоль, муравьиная кислота), скорость роста граней {101} кристаллов KDP возрастала, а в присутствии примесей с гидрофобной гидратацией (изопропанол, диметилмочевина) снижалась. Исследование гидратационных характеристик солей LiH_2PO_4 и CsH_2PO_4 показало, что подвижность воды в растворе значительно сильнее снижается в присутствии иона Li^+ , имеющего существенно меньшие размеры и, соответственно, более гидратированного, чем ион Cs^+ (рис.1). Соответственно, скорость роста граней {101} кристаллов KDP возрастает в случае добавки Cs^+ и уменьшается при введении в раствор Li^+ (рис.2). Скорость роста граней {100} в обоих случаях снижается (рис.3).

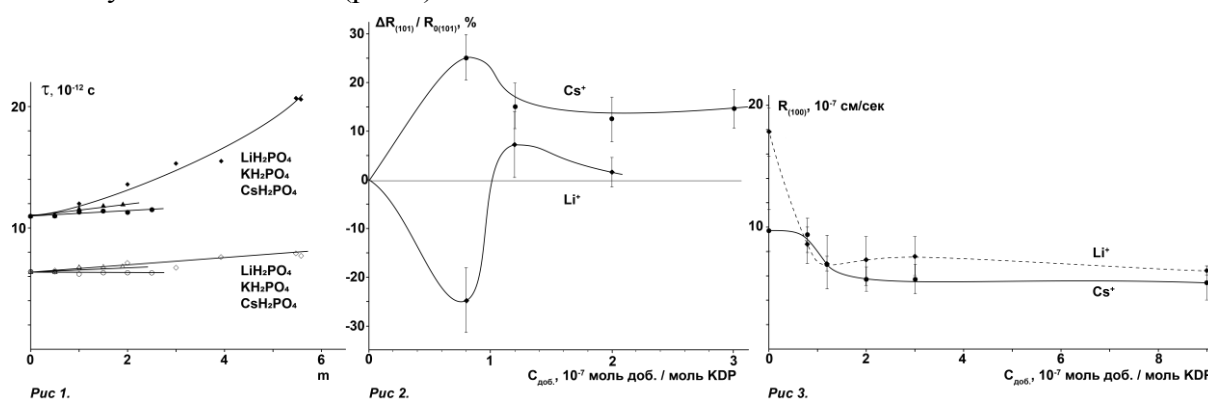


Рис 1. Концентрационные зависимости времени диэлектрической релаксации водных растворов дигидрофосфатов лития, калия и цезия

Рис 2. Относительные изменения скоростей роста граней (101) кристаллов KDP при введении в раствор добавок Li^+ и Cs^+

Рис 3. Влияние примесей Li^+ и Cs^+ на кинетику роста граней (100) кристаллов KDP

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИЦ «Курчатовский Институт».

1. A. Lyashchenko, A. Lileev. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 2008-2016.
2. Е.П. Ефремова, Т.М. Охрименко, А.К. Лященко. *Кристаллография*, 2019, **64**, №4, 645-649.

ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ В ЛИТИЕВОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Юрицын Н.С.¹, Фокин В.М.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ), Санкт-Петербург, Россия

²Department of Chemical Engineering, Federal University of Bahia, Salvador, Brazil
yuritsyn@mail.ru

Стекла являются удобными объектами для исследования скорости зарождения кристаллов в виду их высокой вязкости. До недавнего времени считалось, что релаксация структуры стекла при температурах зарождения кристаллов, близких к температуре стеклования T_g , успевает завершиться до появления первых кристаллов, и кинетика зарождения согласно классической теории зарождения определяется постоянными значениями параметров. Детальные исследования, проведенные в последние годы для стекла состава дисиликата лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ при температурах ниже $T_g = 453^\circ\text{C}$, позволили выявить ступенчатое изменение скорости зарождения кристаллов со временем [1]. Такой результат мы объяснили, предположив ступенчатую релаксацию структуры стекла. Переход от одной скорости зарождения к другой, более высокой, является следствием перехода структуры стекла из одного метастабильного состояния в другое, более стабильное.

Для проверки обнаруженного эффекта проведено изучение зарождение кристаллов твердых растворов на основе дисиликата лития в стекле состава $34.3\text{Li}_2\text{O} \cdot 65.7\text{SiO}_2$, мол.%, ($T_g = 451^\circ\text{C}$) с более высоким содержанием оксида лития по сравнению с дисиликатом лития. Зарождение кристаллов при температуре 430°C изучено, как и в [1], методом проявления. Полученные данные (рис. 1) подтверждают ступенчатый характер изменения скорости зарождения кристаллов в стекле при температурах ниже T_g , установленный ранее в [1] для стекла состава дисиликата лития.

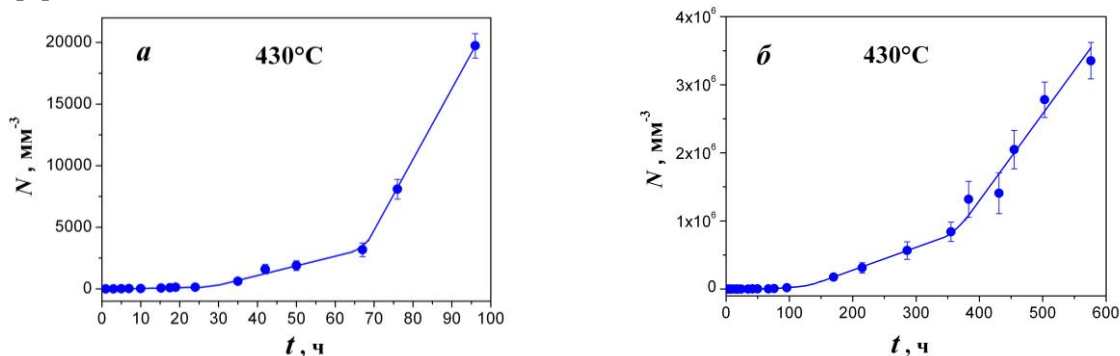


Рис. 1. Зависимость числа зародившихся кристаллов в единице объема, N , стекла состава $34.3\text{Li}_2\text{O} \cdot 65.7\text{SiO}_2$, мол.%, от времени, t , термообработки при 430°C в интервале 0–100 ч (а) и в интервале 0–600 ч (б).

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту 1024030700034-2-1.4.3 (0081-2025-0003).

1. V.M. Fokin, A.S. Abyzov, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer, E.D. Zanutto. *Acta Materialia*, 2021, **203**, 116472.

ПОЛИМОРФИЗМ КРИСТАЛЛОВ ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО 4,7-ДИФЕНИЛ-2,1,3-БЕНЗОТИАДАЗОЛА

Аладьева А.В.^{1,2,3}, Юрасик Г.А.¹, Сорокин Т.А.¹, Постников В.А.^{1,2}, Борщев О.В.³

¹ КККиФ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

² НИТУ МИСИС, Москва, Россия

³ ИСПМ РАН, Москва, Россия

E-mail: m2003019@edu.misis.ru

Линейные сопряженные молекулы с центральным бензотиадиазольным фрагментом и периферийным фенильными группами имеют широкое потенциальное применение для органической электроники в связи с большим сдвигом Стокса, высоким квантовым выходом флуоресценции и высокой термо-химической стабильностью [1]. В докладе представлены результаты исследования полиморфизма кристаллов 4,7-бис((4-триметилсилил)-фенил)-2,1,3-бензотиадазола (**TMS-P-BTD**) (рис. 1). Ранее рост из растворов, термические и флуоресцентные свойства кристаллов **TMS-P-BTD** моноклинной фазы ($P2_1/c$, $Z/Z'=32/8$) (форма I) были исследованы в [2].

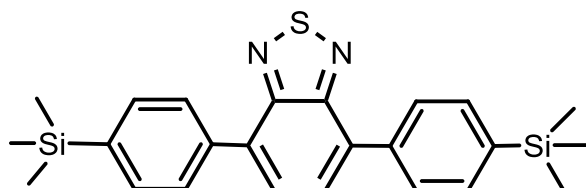


Рис. 1. Химическая структурная формула **TMS-P-BTD**.

Исследован рост кристаллов **TMS-P-BTD** в серии различных растворителей в слабо и сильно неравновесных условиях. Методом монокристалльной рентгеновской дифракции удалось выявить две новые полиморфные формы **TMS-P-BTD** монокристаллического типа: II – в ромбической сингонии с пр. гр. $Pnaa$ ($Z/Z'=12/1.5$) и III – в триклинной сингонии с пр. гр. $P-1$ ($Z/Z'=8/4$). Исследованы параметры фазовых переходов и спектрально-флуоресцентные свойства кристаллов выявленных полиморфных форм.

1. Skorotetcky M.S., et. al. *Dye. Pigment*, 2018, **155**, 284–291.

2. Postnikov V. A., et al. *ACS Omega*, 2024, **9**(13), 14932–14946.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00255-П.



II Всероссийская молодежная школа по химической термодинамике

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЦИРКОНАТА ИТТРИЯ

Бетенев Г.И.¹, Гуськов А.В.², Гуськов В.Н.², Гагарин П.Г.², Гавричев К.С.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
glebbetenev@mail.ru

Одним из требований к термобарьерным покрытиям (ТБС) является низкая теплопроводность [1]. В настоящее время широко применяются стабилизированные иттрием диоксиды циркония 3YSZ и 8YSZ, содержащие 3 и 8 мол.% оксида иттрия Y_2O_3 , соответственно. Хотя эти материалы изучены широко, теплопроводность и термодинамические свойства твердого раствора $Y_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ освещены в литературе недостаточно, что и послужило основанием для настоящего исследования.

Температурную зависимость теплоемкости определяли при низких температурах (5 – 325 К) методом адиабатической калориметрии, при высоких (300 – 1800 К) – методом дифференциальной сканирующей калориметрии (см. Рис. 1а). Теплоемкость цирконата иттрия при высоких температурах с хорошей точностью описывается уравнением Майера-Келли:

$$C_p \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))} = 255.522 + 0.0315914 \times T - 4367757.3/T^2$$

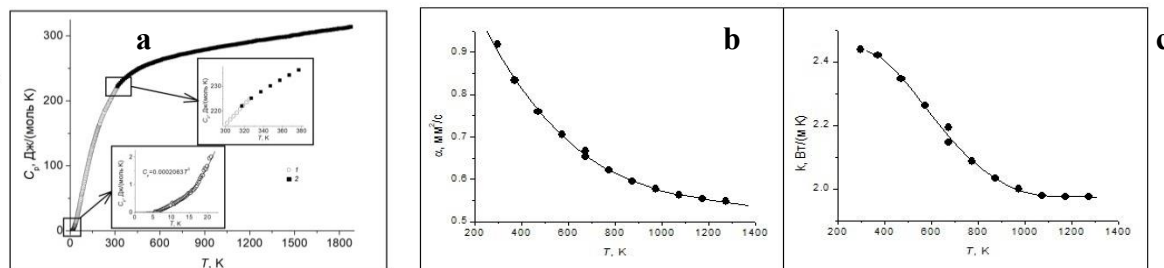


Рисунок 1. **a** – изобарная теплоемкость; **b** – температуропроводность; и **c** – теплопроводность $Y_2O_3 \cdot 2ZrO_2$

Температуропроводность определяли методом лазерной вспышки; теплопроводность рассчитывали из температуропроводности (см. Рис. 1b, 1c) [2]. Температуро- и теплопроводность с повышением температуры уменьшается из-за рассеяния фононов точечными дефектами – вакансиями кислорода и растворенными ионами иттрия.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 18-13-00025 с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N.P. Padture, et al. // *Science*. – **2002**. – 296. – P. 280–284.
2. K.W. Schlichting, et al. // *J. Mater. Sci.* – **2001**. – 36. – P. 3003–3010.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СУБЛИМАЦИИ КАК МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ СОКРИСТАЛЛОВ

Бойцов Д.Е.¹, Крылова Ю.А.^{1,2}

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

²*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
denboycov11@gmail.com*

В настоящее время получение разнообразных твёрдых форм лекарственных соединений с использованием «зелёных» технологий является актуальной задачей. В этой связи, синтез сокристаллических твёрдых форм представляет особый интерес, поскольку сокристаллы позволяют улучшить фармацевтически значимые характеристики лекарственных соединений, включая стабильность, скорость растворения и др. На настоящий момент разработан широкий спектр методик синтеза сокристаллов, включая разнообразные термодинамические и кинетические подходы. Однако, большинство из известных методов синтеза предполагают использование органических растворителей, что может оказывать негативное воздействие на окружающую среду при производстве лекарственных субстанций. Альтернативным способом синтеза сокристаллов является получение их из газовой фазы в результате совместной сублимации компонентов. Основным преимуществом сублимационного метода является отсутствие растворителя, что позволяет рассматривать его в качестве «зелёного» способа синтеза.

В настоящей работе был проведён скрининг сокристаллов методами перемола, суспендирования и кристаллизации из раствора на примере модельных нестероидных противовоспалительных лекарственных соединений. В частности, отработаны методики синтеза трёх сокристаллов индометацина, образование которых было доказано с использованием различных физико-химических методов анализа. Подтверждённые сокристаллы в дальнейшем были использованы в качестве объектов для оценки эффективности сублимационного метода синтеза. Эксперимент по сублимации проводился с использованием трубки Шленка, оснащённой охлаждающим пальцем. Эффективность сублимационного подхода оценена по соответствию профилей дифракции образцов, полученных различными методами. Полученные экспериментальные результаты были проанализированы с использованием литературных данных по термодинамическим параметрам сублимации компонентов сокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00031-П.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ/РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА: ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ДО ПРИЛОЖЕНИЙ

Будков Ю.А.^{1,2}

¹*НИУ ВШЭ, Лаборатория вычислительной физики, Москва, Россия*

²*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
urabudkov@rambler.ru*

Современные теоретические модели двойного электрического слоя (ДЭС) достигли значительного прогресса и теперь способны точно воспроизводить ключевые

экспериментальные параметры, такие как дифференциальная электрическая ёмкость и качественный анализ локальных концентраций ионов [1,2]. Этот прорыв открывает путь к созданию прогностических моделей электрохимических взаимодействий на молекулярном уровне, что является критически важным для преодоления узких мест в технологиях будущего. Интеграция сложной физики ДЭС в квантово-химические пакеты предоставит уникальную возможность заменить упрощённые модели сольватации физически более точными описаниями, ионов, молекул растворителя и поверхность электрода. Это, в свою очередь, позволит более рационально проектировать передовые электрохимические устройства.

В этом докладе мы обсудим возможности современной теории самосогласованного поля для моделирования ДЭС, который образуется на границе между металлическими электродами и растворами электролитов. Мы продемонстрируем, как эта теория может быть применена к реальным системам, в частности, для воспроизведения структуры ДЭС, состоящего из плотного и диффузного слоёв, а также для расчёта дифференциальной электрической ёмкости — ключевого параметра современных суперконденсаторов. Также будут рассмотрены вопросы, связанные с моделированием растворов электролитов, полиэлектролитов и ионных жидкостей, заключённых в нанопоры пористых электродов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 24-11-00096

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu.A. Budkov, et.al. // *Current Opinion in Electrochemistry*. – **2022**. – 33. – P. 100931.
2. S. Kondrat, et al. // *Chemical Reviews*. – **2023**. – 123(10). – P. 6668-6715.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА С ПРИМЕСЬЮ ЦВИТТЕРИОННЫХ ОСМОЛИТОВ, ЗАКЛЮЧЕННЫХ В ЩЕЛЕВИДНУЮ ПРОВОДЯЩУЮ НАНОПОРУ, В СОСТОЯНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В РАМКАХ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТЕОРИИ ПУАССОНА-БОЛЬЦМАНА

Васильева В.А.^{1,2,3}, Мазур Д.А.¹, Брандышев П.Е.^{1,2}, Будков Ю.А.^{1,2,4}

¹Лаборатория вычислительной физики, НИУ ВШЭ, Москва, Россия

²Департамент прикладной математики, НИУ ВШЭ, Москва, Россия

³Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

⁴Лаборатория мультимасштабного моделирования молекулярных систем, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

vavasileva_3@edu.hse.ru

Жидкофазные электролиты, заключенные в наноразмерные пористые электроды, занимают центральное место в развитии технологий электрохимического хранения энергии, в частности суперконденсаторов [1]. Наноконфигурация ионов в этих порах усиливает межфазные явления, где стерические эффекты, корреляции между ионами, и диэлектрическое насыщение резко отличаются от поведения объемной фазы раствора, что напрямую влияет на термодинамику и, следовательно, эффективность устройства [2]. Интересно выяснить, как добавление высокополярных растворителей, таких как цвиттерийные осмолиты [3], повлияет на электрохимические характеристики системы.

В данной работе используется модифицированная теория Пуассона-Больцмана для систематического исследования влияния добавок цвиттерийных осмолитов в раствор

электролита на расклинивающее давление и дифференциальную электрическую емкость в заряженных щелевидных нанопорах с проводящими стенками. Продемонстрировано, что увеличение концентрации цвиттерионных осмолитов одновременно усиливают как расклинивающее давление, так и дифференциальную емкость, подчеркивая их двойную роль в потенциальном улучшении характеристик суперконденсаторов. Полученные результаты подчеркивают уникальные возможности цвиттерионных осмолитов для преодоления разрыва между емкостной эффективностью и долговечностью микропористых электродов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-11-00096).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. Augustyn, et al. // *Energy & Environmental Science*. – **2014**. – 5. – P. 1597–1614.
2. Y.A. Budkov, et al. // *Current Opinion in Electrochemistry*. – **2022**. – 33. – P. 100931.
3. M. Warepm, et al. // *Cellular Osmolytes*. – **2024**. – P. 55–72.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЗОМАСШТАБНЫХ СТРУКТУР В РАСТВОРАХ ЦЕПОЧЕЧНЫХ АМФИФИЛОВ: МОЛЕКУЛЯРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Викторов А.И.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
a.viktorov@spbu.ru*

Управляемая самосборка молекул в мезомасштабные структуры – ключевая проблема при разработке методов инкапсуляции лекарств, мицеллярного разделения и катализа, в изготовлении нанопористых материалов и др. Надежный прогноз агрегативного поведения весьма важен для направленного поиска систем с управляемой самосборкой агрегатов.

Для различных типов мезомасштабных структур, образуемых цепочечными амфифильными молекулами, развивались молекулярно-термодинамические модели [1-4], позволяющие связать параметры мезоструктуры с молекулярными характеристиками компонентов. Примеры систем включают мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ, блоксополимерные гели, и др. Несмотря на существенные различия в химической природе и применениях рассмотренных систем, их общая черта – самосборка «мягких» структур, весьма чувствительных к окружающим условиям и внешним стимулам. Разработанные модели успешно предсказывают целый ряд термодинамических и структурных характеристик (равновесный размер и стабильность агрегатов различных морфологий, набухание, распределение растворенного вещества, и др.), исходя из молекулярных характеристик компонентов. Рассмотрение наномасштабной морфологии приводит к ряду интересных проявлений связи структура-свойство, отражаемых относительно простыми моделями. Новые результаты помогают оценить, как вариация контролируемых факторов (кислотность, солевой фон, различные добавки) влияют на характер самосборки и свойства агрегатов. Обсуждаются недавние достижения и факторы, ограничивающие применение рассматриваемых моделей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 25-43-01003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K.A. Emelyanova, et al. // *PCCP*. – **2020**. – 22. – P. 26438.
2. A.I. Victorov, et al. // *Langmuir*. – **2022**. – 38(39). – P. 11929.
3. P.O. Sorina, et al. // *Langmuir*. – **2024**. – 40(3). – P. 1577.
4. P.O. Sorina, et al. // *J. Mol. Liquids*. – **2024**. – 414. – P.126229

**СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ
NI-CR-MO**

Гибадуллина А.Ф., Хотинев В.А., Карабаналов М.С., Половов И.Б.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г.

Екатеринбург, Россия

vvlnnie.me@gmail.com

Тройная система Ni-Cr-Mo зарекомендовала себя как основа для создания универсальных коррозионностойких никелевых сплавов [1], отличающихся высокой стойкостью не только в растворах, но и в расплавах солей, а сочетание с хорошим уровнем механических свойств, свариваемостью и технологичностью обеспечило широкое применение данной группы материалов в химической промышленности и атомной энергетике. Отличительной особенностью коррозионностойких сплавов на основе никеля является чувствительность к термическому воздействию в широком диапазоне температур. При различных температурах в зависимости от содержания основных легирующих элементов – хрома и молибдена – в сплавах системы Ni-Cr-Mo возможно как формирование упорядоченной фазы Ni-(Cr,Mo), так и образование интерметаллических фаз, например, P, μ , σ , оказывающих воздействие на механические и коррозионные свойства сплавов, в большинстве случаев снижая пластичность и увеличивая склонность к охрупчиванию.

Поскольку образование отдельных фаз в никелевых сплавах при сравнительно низких температурах может происходить в течение сотен и тысяч часов, а их присутствие зачастую приводит к снижению эксплуатационного ресурса материалов, то применение термодинамического моделирования на основе подхода CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [2] позволяет предварительно оценивать изменение фазового состава. В данной работе были выполнены расчёты для никелевых сплавов с различным содержанием хрома и молибдена при использовании программного обеспечения Thermo-Calc (Thermo-Calc Software) и базы данных для никелевых сплавов TCNI v. 10.0. Расчётные данные сопоставлены с экспериментальными результатами, полученными при исследовании структуры сплавов после длительного старения в течение 500–5000 часов в интервале температур 450...700 °С, а также оценено влияние структурно-фазовых изменений на механические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Mishra // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*. – **2017**. – 30. – P. 306–318.
2. P.J. Spencer // *Calphad*. – **2008**. – 32 (1). – P. 1–8.

**УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ БЕЛКА ETTA ИЗ
ЗОЛОТИСТОГО СТАФИЛОКОККА МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО
РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ**

Гималетдинова А.Э.^{1,2,3}, Гараева Н.С.^{1,2,3}, Рябов С.А.^{1,2}, Усачев К.С.^{1,2,3}

¹Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия

²ФИЦ «Казанский научный центр РАН», Казань, Россия

³НИИ Курчатовский институт, Москва, Россия

gimaletdinova_2001@mail.ru

Золотистый стафилококк способен вызвать гнойно-воспалительные процессы во всех органах человеческого организма. Одним из наиболее эффективных методов борьбы с подобными патогенными агентами являются антибиотики, ингибирующие процесс биосинтеза белка. Потенциальной мишенью для разработки селективных антистафилококковых препаратов может послужить энергозависимый фактор регуляции трансляции EttA (Energy-dependent translational throttle A). Белок EttA взаимодействует с рибосомой, связываясь в Е-сайте, и, в зависимости от внутриклеточного соотношения АТФ и АДФ, либо поддерживает цикл трансляции, либо останавливает работу рибосомы. Предполагается, что при взаимодействии комплекса EttA-АТФ рибосома гидролизует АТФ до АДФ и белок EttA высвобождается, претерпевая конформационные изменения [1]. При связывании с АДФ белок EttA останавливает работу рибосомы и переводит ее в состояние гибернации, тем самым защищая клетку в стрессовых условиях [2]. Таким образом, предполагается наличие нескольких конформационных состояний белка.

На профилях гель-фильтрации белка EttA из *S. aureus* в растворе наблюдается наличие двух форм, одна из которых соответствует димерной форме, что далее подтверждается экспериментами по малоугловому рентгеновскому рассеянию, статистическому (СРС) и динамическому (ДРС) рассеяниям света [3]. Согласно результатам динамического рассеяния света раствор является полидисперсным. Мономерная форма белка нестабильна и частично переходит в димерную форму. Также было установлено, что соотношение мономерной и димерной форм EttA зависит от концентрации, в то время, как димерная форма, согласно кривым малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), стабильна и конформационных изменений без участия иных агентов не претерпевает [4]. Электронная плотность, полученная методом МУРР, соответствует димерной форме белка. Дальнейшие структурные исследования белка EttA из *S. aureus* методом рентгеновской кристаллографии позволят выявить структурные и функциональные особенности данного белка.

Исследования выполнены за счет государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Boël, et al. // *Nature Structural & Molecular Biology*. – 2014. – 21. – P. 143–151.
2. R. Ero, et al. // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – 22. – P. 5356.
3. D.I. Svergun // *Biophysical Journal*. – 1999. – 5. – P. 2879–2886.
4. D.I. Svergun, et al. // *Crystallography Reports*. – 2011. – 5. – P. 725–750.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСЛЯЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ КАК СПОСОБ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ БЕЛКОВ

Зуев Ю.Ф., Ситницкий А.Э.

Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

zuev@kibb.knc.ru

Рассмотрен экспериментальный подход к анализу межмолекулярных взаимодействий белков, основанный на исследовании поступательной диффузии макромолекул [1]. Анализируется самодиффузия и коллективная диффузия белков, экспериментально получаемая с помощью ЯМР-спектроскопии с градиентом импульсного поля (ЯМР ИМГП) и метода динамического рассеяния света (ДЛС). Объединение подхода Х. Винка к анализу формализма трения в неравновесной термодинамике [2] и теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) для взаимодействующих коллоидных частиц в растворах электролитов [3,4] обеспечивает надежную основу для анализа экспериментов ЯМР ИМГП и ДЛС по концентрационной зависимости коэффициентов диффузии белковых макромолекул.

В докладе представлены основные детали теоретических и математических процедур и примеры анализа экспериментальных данных с применением предлагаемой концепции на белках различной структуры, размера и формы. Показано, что возможности предлагаемого подхода позволяют количественно оценить основные вклады в межмолекулярные взаимодействия белков. Экспериментально показана универсальность подхода Винка, который дает адекватное описание экспериментальных результатов для белков сложной структуры и формы.

Работа частично выполнена в рамках гранта РНФ 23-64-10020.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu.F. Zuev, et.al. // *Biophysical Reviews*. – **2023**. – 15. – P. 1111–1125.
2. H. Vink // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. – **1985**. – 81. – P. 1725–1730.
3. B. Derjaguin, et.al. // *Acta Physico Chimica URSS*. – **1941**. – 14. – P. 633.
4. E.J.W. Verwey, et.al. // *Journal of Physical and Colloid Chemistry*. – **1948**. – 51(3). – P. 631–636.

ПАРАДОКС НЕРАВНОВЕСНОСТИ РАСТВОРОВ ИОННЫХ ПАВ: МАКРО- И МИКРОПОДХОД

Зуева О.С.¹, Зуев Ю.Ф.²

¹*Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия*

²*Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
ostefzueva@mail.ru

Известно, что самопроизвольно возникающие в растворе при определенных концентрациях ионных ПАВ коллоидные наночастицы – ионные мицеллы – характеризуются ограниченным временем жизни (от 10^{-4} до 1 с). Однако число распадающихся и образующихся мицелл в единицу времени остается прежним, что определяет динамическое равновесие в объеме раствора. Таким образом, мицеллярные растворы, которые в макромасштабе являются гомогенными, однофазными и

термодинамически устойчивыми системами, в наномасштабе проявляют себя как микрогетерогенные, двухфазные и неравновесные системы из-за постоянных процессов самосборки и распада мицелл. Тот факт, что мицеллы ионных ПАВ представляют собой наноразмерные надмолекулярные объекты, не имеющие классических аналогов, заставил нас проанализировать возможные изменения в теории мицеллизации, учитывающие указанные факты. В частности, нами использовались предположения о квантовых свойствах мицелл и неравновесности мицеллярных систем в наномасштабе, что привело к применению теории самоорганизации в неравновесных системах (теории хаоса) и к переосмыслению процессов, происходящих в системах ионных ПАВ.

Вышеуказанные соображения дали возможность разработать альтернативную модель [1], предполагающую те же макроскопические свойства мицеллярных растворов на макроуровне, но видоизмененные структурные характеристики мицелл на наноуровне. Выявлено, что в усовершенствованной модели мицелла организована как слоистая фуллереноподобная структура с полостью в центре, обладающая твердоподобными свойствами в радиальном направлении и жидкоподобными в перпендикулярных. Оценены размеры наименьшей фуллереноподобной структуры, образованной концевыми атомами водорода метильных групп ПАВ, и образованной ими полости. Показано, что разработанная модель не только допускает проникновение воды между головными и верхними метиленовыми группами ПАВ, но также приводит к большей структурированности поверхности углеводородного ядра с увеличенным размером приповерхностной псевдофазы. Установлено, что участие в процессах самоорганизации/распада мицелл, требует пересмотра механизмов процессов, происходящих в мицеллярных системах ионных ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O.S. Zueva, et.al. // *Colloids Interfaces*. – 2025. – 9(2). – P. 15.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ (II) С ГЛИЦИЛГЛИЦИНОМ И АМИНОКИСЛОТАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Карасева Я.Е., Алимпиева М.Е., Малова А.В., Пырзу Д.Ф.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
karasevaaroslavna255@gmail.com

Смешаннолигандное комплексообразование с участием аминокислот и олигопептидов уже длительное время изучается с привлечением различных физико-химических методов. Основное внимание при этом уделяется вопросу совмещения аминокислотного и олигопептидного остатков в одной координационной сфере, их дентатности, а также различным типам межлигандного взаимодействия. В то же время в большинстве работ составы смешанных комплексов выявлены не полностью, а выводы по структуре часто бывают сделаны только на основе анализа констант устойчивости. Изучение смешанного комплексообразования в системах с гистидином, лизином и аргинином представляет интерес, поскольку эти аминокислоты способны как к поливариантной координации, так и межлигандному взаимодействию в одной координационной сфере, что делает тройные системы с их участием интересными объектами изучения. Поэтому актуальными являются не только уточнение ионного

состава тройных систем металл-аминокислота-олигопептид, но и анализ термодинамических параметров образования смешаннолигандных комплексов в этих системах. Последний часто позволяет делать обоснованные выводы относительно способов координации биолигандов.

В работе были рассчитаны термодинамические параметры процессов образования смешаннолигандных комплексов различной стехиометрии в системах Cu(II) – GlyGly – L, где GlyGly – остаток глицилглицина, L – остатки аргинина (Arg), орнитина (Orn), лизина (Lys), гистидина (His) в L-форме и этилендиамина (en). Состав и устойчивость смешанных комплексов рассчитывали в процессе компьютерной обработки потенциометрических данных по программе PHMETR [1]. Для этого была проведена серия pH-потенциометрических титрований растворов $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HGlyGly} + \text{HL} \cdot \text{HCl} + \text{KNO}_3)$ 0,2 М раствором NaOH при 25°C и ионной силе 0.5 (KNO_3) при соотношениях Cu:GlyGly:L = 1:1:1, 1:2:1 и 1:1:2.

Измерения тепловых эффектов были выполнены на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой и термистерным датчиком температуры. Обработку калориметрических данных проводили по программе HEAT [1]. Были рассчитаны полные термодинамические параметры ряда процессов смешанного комплексообразования, в том числе образования комплексов состава CuLGlyGlyH_1 (заряд опущен) (L = HArg, Arg⁺, Orn⁺, Lys⁺, en).

Сравнительный анализ термодинамических параметров образования тройных комплексов с привлечением данных электронной спектроскопии позволил указать на особенности координации аминокислотного и дипептидного остатков катионом меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.А. Бородин, др. // Новосибирск: Наука. – 1985. – С. 219–226.

МЕТОДЫ ЦИФРОВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Квашнин А.Г.

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

a.kvashnin@skoltech.ru

В цифровом материаловедении исторически было два основных метода для описания свойств материалов: методы квантовой химии, в частности теория функционала электронной плотности и метод классической молекулярной динамики/механики. Основным преимуществом первого является точность, в то время как второй подход позволяет проводить многомасштабное моделирование больших систем.

Развитие методов машинного обучения позволят объединить преимущества обоих методов: точность квантовой химии и скорость молекулярной динамики. В настоящее время машиннообучаемые потенциалы межатомного взаимодействия стали очень эффективным инструментом для предсказания структуры материалов, исследования их свойств. Кроме того, сложность исследуемых материалов также увеличилась.

В докладе будут приведены примеры использования современных методов цифрового моделирования материалов для поиска структур новых конструкционных и функциональных материалов, таких как бориды и карбиды переходных металлов [1–4], поликристаллические системы [5]. Особое внимание будет уделено методам машинного

обучения, которые могут использоваться не только для атомистического моделирования, но и для предсказания свойств материалов без прямых структурных расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.G. Kvashnin, et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* – **2018**. – 9(12). – P. 3470–3477.
2. A.G. Kvashnin, et al. // *Adv. Funct. Mater.* – **2022**. – 32(38). – P. 2206289.
3. V.S. Baidyshev, et al. // *Sci. Rep.* – **2024**. – 14(1). – P. 28678.
4. N.A. Matsokin, et al. // *Npj Comput. Mater.* – **2025**. – 11(1). – P. 163.
5. F.N. Jalolov, et al. // *Adv Theory Simul.* – **2024**. – 7(5). – P. 2301171.

КОНФОРМАЦИОННАЯ ЛАБИЛЬНОСТЬ ИНДОМЕТАЦИНА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ^1H - ^1H NOESY

Ковалев А.Е., Белов К.В., Ходов И.А.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
aleks-kovalev-2001@mail.ru*

Пространственная структура (конформация) малых молекул лекарственных соединений в различных средах может подвергаться существенным изменениям ввиду формирования различных внутри и межмолекулярных взаимодействий. Вследствие этого из растворов могут формироваться различные твердые формы, которые отличаются термодинамическими и физико-химическими свойствами. Поиск, получение и исследование данных форм является одной из актуальных задач фармацевтической химии, а исследование пространственной структуры малых молекул – первым шагом на пути к её решению. Объектом исследования в настоящей работе является индометацин (ИНД) – нестероидный противовоспалительный препарат, который используется с целью предупреждения ревматизма, а также подавления боли и воспалительных процессов. Важно отметить, что ИНД способен находится в анти- и син-конформациях в зависимости от расположения парахлорбензоильного фрагмента относительно индольного остова. Эффективным инструментом для определения пространственной структуры, а также количественной оценки долей групп конформеров малых молекул в различных средах, является спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

В процессе выполнения работы, были получены одно- и двумерные ЯМР спектры ИНД в дейтерированных растворителях – диметилсульфоксиде (DMSO-d_6) и бензоле (C_6D_6). Проведено отнесение резонансных сигналов соответствующим группам атомов в структуре исследуемого соединения. На основе данных анализа спектров NOESY получена информация о значениях межъядерных расстояний, которые и характеризуют конформационные изменения. С использованием модели двухпозиционного обмена установлено соотношение долей син- и анти-конформеров ИНД в средах полярного и неполярного растворителей – DMSO-d_6 (68.4 % и 31.6 %) и C_6D_6 (6.9 % и 93.1 %). Данные результаты позволили рассчитать константы конформационного равновесия молекул ИНД в данных растворителях, значения которых составили 2.165 и 0.074 соответственно. Наблюдаемые отличия в полученных результатах могут стать основой для разработки новых твердых форм ИНД из растворителей различной полярности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24–23–00318.

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ УРАНИЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ: ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА И ПОЛОЖЕНИЯ ГИДРОКСОГРУПП В ЛИГАНДЕ

Логачева О.И., Яруллин Д.Н., Рощин И.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
o.logachiova@yandex.ru

Информация о взаимодействии уранила и различных гидроксibenзойных кислот имеет большое значение, поскольку эти лиганды входят в состав биомолекул. Литературные данные о константах устойчивости комплексов UO_2^{2+} недостаточны: подробно изучено только комплексообразование с бензойной и салициловой кислотами, в то время как для других карбоновых кислот результаты не обнаружены. В то же время, значения констант устойчивости уранила с этими двумя лигандами, приведенные разными авторами, зачастую противоречат друг другу. Целью настоящей работы является надежное экспериментальное определение констант устойчивости комплексов UO_2^{2+} с большим рядом ароматических карбоновых кислот и определение общих закономерностей комплексообразования. Процессы протонирования и комплексообразования гидроксикарбоновых кислот были исследованы методом спектрофотометрического и спектрофлуориметрического титрования при $T = 298.2 \text{ K}$ и величине ионной силы 0.05 M (NaClO_4). Обнаруженная линейная зависимость между константами протонирования лиганда и устойчивости металлокомплекса (см. Рисунок 1) предположительно указывает на то, что в комплексообразовании преимущественно участвует карбоксильная группа, а связь уранил – лиганд в тех случаях, когда координация осуществляется через карбоксильную группу, имеет не донорно-акцепторную природу, а электростатический характер: чем сильнее кислотный остаток притягивает по закону Кулона ион водорода, тем сильнее он притягивает и ион уранила.

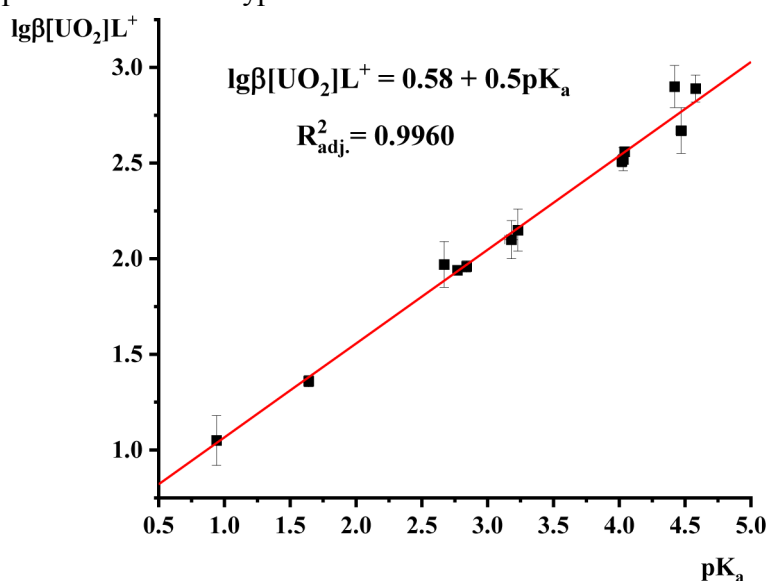


Рисунок 1. Зависимость константы устойчивости комплекса уранила с гидроксibenзойными кислотами от константы диссоциации

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FZZW-2023-0008).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ML-ПОТЕНЦИАЛА

Луканов М.М., Байдышев В.С., Квашнин А.Г.

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

Michel.Lukanov@skoltech.ru

Высокоэнтروпийные сплавы – перспективный класс материалов, обладающий широким спектром практически значимых свойств, к которым можно отнести высокие показатели термической и коррозионной устойчивости, прочности и ряд других. Как правило, высокоэнтропийные сплавы представляют собой карбиды, нитриды, бориды различных переходных металлов, однако в последние годы особое внимание ученых привлекают именно карбиды металлов (НЕС), что делает актуальным создание методов и подходов для их изучения как на экспериментальном, так и на теоретическом уровнях [1]. Последнее включает моделирование материала в атомистическом масштабе, что может быть осложнено рядом причин, особенно когда речь идет о моделировании систем, состоящих из большого числа частиц.

В этой работе мы поставили перед собой цель провести моделирование НЕС, используя алгоритмы на основе машинного обучения для предсказания механических и термических свойств. Для ускоренного расчета больших структур применялся нейрозволюционный потенциал [2], позволяющий эффективно использовать графические карты для проведения крупномасштабного атомистического моделирования.

В этой работе был задействован алгоритм на основе работы [3], который был модифицирован для использования его с многокомпонентными системами (двухфазный метод сэндвич-структуры). Структура такого сэндвича состояла из трех слоев и представляла собой параллелепипед, причем два внешних слоя имели кристаллическую структуру, в то время как средний слой – аморфную. Кристаллическая и аморфная фазы брались при одной и той же температуре из заранее смоделированной петли гистерезиса. При наложении достаточно жестких ограничений на межграничное пространство нам удалось получить структуры, в которых был плавным переход между кристаллической и аморфной фазами. Моделирование такого сэндвича в рамках граничных температур гистерезиса позволяет достаточно точно определить точку разрыва, характеризующую температуру плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.Y. Pak, et.al. // *npj Comput Mater.* – **2023**. – 9. – P. 7.
2. Z. Fan, et.al. // *Phys. Rev. B.* – **2021**. – 104. – P. 104309.
3. K. Rybacki, et.al. // *J. CMST.* – **2019**. – 25(2). – P. 105–116.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ
МЕТАЛЛ-ЭЛЕКТРОЛИТ В РАМКАХ ТЕОРИИ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ**

Мазур Д.А.¹, Брандышев П.Е.^{1,2}, Доронин С.В.³, Будков Ю.А.^{1,2,4}

¹Лаборатория вычислительной физики, НИУ ВШЭ, Москва, Россия

²Департамент прикладной математики, НИУ ВШЭ, Москва, Россия

³ФИЦ химической физики имени Н. Н. Семенова РАН Москва, Россия

⁴Лаборатория многомасштабного моделирования молекулярных систем, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
dmazur@hse.ru

Двойной электрический слой (ДЭС) – это фундаментальное понятие в электрохимии, описывающее структуру и поведение накопления заряда на границе раздела электрод-электролит. Это межфазное явление играет ключевую роль в функционировании электрических двухслойных конденсаторов, также известных как суперконденсаторы, которые накапливают энергию за счет накопления заряда.

В данной работе мы представляем среднеполевую модель [1], которая учитывает ключевые компоненты теории двойного электрического слоя на границе раздела между электродом и раствором электролита. Модель учитывает короткодействующие специфические взаимодействия между различными видами ионов, включая электродно-ионное отталкивание, гидратацию ионов, диэлектрическую насыщенность растворителя (воды) и эффект исключенного объема. Решая модифицированное уравнение Пуассона-Больцмана, мы можем точно аппроксимировать дифференциальные профили емкости водных растворов (KPF_6 , $NaClO_4$ и NaF) электролитов на границе с серебряным электродом. Предполагается, что специфические взаимодействия между ионами и электродами в рассматриваемых системах значительно слабее их кулоновских взаимодействий. Новым аспектом нашего исследования является изучение влияния ближнего взаимодействия ионов с водой на дифференциальную емкость, что позволяет по-новому взглянуть на поведение двойного электрического слоя. Эта модель может быть полезна инженерам-электрохимикам, работающим над созданием суперконденсаторов и связанных с ними электрохимических устройств хранения энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D.A. Mazur, et al. // *ChemPhysChem*. – 2024. – 25(23). – e202400650.

**РОЛЬ СРЕДЫ И НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В
КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ БИКАЛУТАМИДА:
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЯМР**

Мололина А.А., Соборнова В.В., Белов К.В., Крестьянинов М.А., Ходов И.А.

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

Поскольку структура и упаковка молекул в элементарной ячейке кристалла играют ключевую роль в формировании различных твердых форм лекарственных соединений, исследование конформационных равновесий малых молекул активных фармацевтических ингредиентов в насыщенных растворах представляет особый интерес для физической,

органической и фармацевтической химии. Системное понимание процессов нуклеации, конформационных преобразований, а также основных факторов влияния сольватации на пространственную структуру открывает новые возможности для модификации существующих и разработки новых твердых форм лекарственных соединений с улучшенными свойствами. В докладе будут представлены результаты анализа конформационных равновесий бикалутамида – антиандрогенного препарата, применяемого в терапии рака предстательной железы, в растворителях различной полярности. Предварительный конформационный поиск выполнен с использованием квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT), а основным экспериментальным методом исследования стала спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Данные, полученные из одно- (^1H , ^{13}C) и двумерных (^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC) спектров, послужили надежной основой для интерпретации результатов спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера (^1H - ^1H NOESY), что позволило провести комплексный анализ конформационного состояния молекул бикалутамида в дейтерированных растворителях: бензоле (C_6D_6), хлороформе (CDCl_3), ацетонитриле (CD_3CN) и диметилсульфоксиде ($\text{DMSO}-d_6$) [1].

Полученные результаты демонстрируют выраженную зависимость конформационного распределения бикалутамида от природы растворителя. Так в C_6D_6 преобладает «открытая» конформация, тогда как в CD_3CN , $\text{DMSO}-d_6$, CDCl_3 стабилизируется «закрытая» конформация. Дополнительные квантово-химические расчеты, выполненные с использованием методики QTAIM, подтвердили, что стабилизация «закрытых» и «открытых» конформеров бикалутамида обусловлена множественными невалентными взаимодействиями, что согласуется с экспериментальными данными ЯМР-спектроскопии. Комплексный подход, позволил установить конформационные переходы бикалутамида, что имеет важное значение для прогнозирования его полиморфных форм и разработки стратегий направленного синтеза новых лекарственных соединений с улучшенными фармакокинетическими свойствами.

Это исследование финансировалось за счет гранта РНФ (проект № 24-23-00318).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.A. Mololina, et.al. // *Journal of Molecular Liquids*. – **2025**. – 423. – P. 126921.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ СТАТИСТИЧЕСКИХ И РЕГУЛЯРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Полоцкий А.А., Иванова А.С.

Филиал ФГБУН «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений», Санкт-

Петербург, Россия

alexey.polotsky@gmail.com

Адсорбция полимерных цепей на поверхностях и границах раздела фаз играет важную роль в науке о полимерах и в таких прикладных областях как хроматография, модификация поверхностей, биотехнология, создания полимерных нанокомпозитов и других. В отличие от адсорбции гомополимеров, адсорбция сополимеров, состоящих из мономерных звеньев различной химической природы, открывает новые возможности для управления адсорбцией и эффективной модификации поверхностей. В докладе будут

рассмотрены три задачи, связанные с адсорбцией сополимеров: (1) адсорбция одиночной цепи статистического или регулярного сополимера на непроницаемой твердой поверхности, (2) адсорбция мультиблок-сополимера на плоскую твердую поверхность из раствора и (3) задача о механической десорбции при отрывании одиночной макромолекулы мультиблок-сополимера, адсорбированной на плоской поверхности. Будут представлены подходы, используемые для решения таких задач – метод матриц перехода и метод производящих функций для одиночных макромолекул и метод самосогласованного поля Схойтенса-Флира для полимерных растворов. Будут рассмотрены особенности решения задачи для статистического сополимера со случайной последовательностью звеньев в рамках приближения «размороженного» и «частично размороженного» беспорядка (приближения Мориты). Будет показано, что метод производящих функций даёт точное решение задачи об адсорбции одиночной макромолекулы регулярного сополимера, а адсорбцию статистических сополимеров на однородной поверхности можно адекватно описать с помощью приближения Мориты высоких порядков. Будет продемонстрирована немонотонная зависимость количества адсорбированного из раствора мультиблок-сополимера от соотношения длин адсорбирующегося и неадсорбирующегося блоков. Будет показано, что зависимость возвращающей силы от положения конца при механической десорбции мультиблок-сополимера, содержащего сильно адсорбирующиеся блоки, имеет «пилообразный» вид с затухающими осцилляциями.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» по теме «Равновесные и динамические характеристики полимерных систем сложного состава и архитектуры: эксперимент, теория и компьютерное моделирование» (рег. № 1023031700046-9-1.4.4).

СОПОСТАВЛЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТЕЙ ВЫСШИХ БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Радина А.Д., Квашнин А.Г.

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

a.radina@skoltech.ru

На данный момент множество российских учёных сосредоточено на изобретении нового отечественного катализатора, который по эффективности являлся бы аналогом имеющихся, однако был бы дешевле за счёт отсутствия в его составе благородных или редкоземельных металлов. В более ранних работах, посвящённых данной тематике, было проведено комплексное исследование каталитической активности высшего борид вольфрама (WB_{5-x}). В ходе исследования адсорбционных свойств поверхностей данного соединения было выявлено, что борная подрешётка принимает активное участие во всех адсорбционных и каталитических процессах, происходящих на поверхности [1]. Также была теоретически предсказана эффективность данного катализатора для различных реакций окисления, реакции восстановления CO_2 и получения водородного топлива, как в ходе разложения воды, так и в ходе разложения аммиака.

В дальнейшем полученные данные были подтверждены экспериментально в совместной работе с учёными из Института катализа им. Борескова СО РАН и Томского политехнического университета [2]. Показано, что в ходе фотокаталитического восстановления CO_2 каталитическая активность WB_{5-x} сопоставима с каталитической

активностью Pt, а в ходе получения H_2 из водного раствора этанола выход продукта при нанесении WB_{5-x} возрастает примерно в 20 раз. Так как WB_{5-x} является наиболее инертным среди высших боридов переходных металлов, было сделано предположение, что высшие бориды молибдена (MoB_{5-x}) и хрома (CrB_4) будут обладать более высокой каталитической активностью.

С целью определения стабильных поверхностей MoB_{5-x} и CrB_4 было выполнено построение Вульфа с помощью библиотеки Python WulffPack. Для MoB_{5-x} такими гранями оказались Mo-(101), Mo-(100), Mo-(001) и Mo-(010), при том наибольшие по площади из них Mo-(101) и Mo-(010). Для CrB_4 наиболее стабильными являются поверхности Cr-(011) и Cr-(110). Исследование адсорбционных свойств поверхностей MoB_{5-x} показало перспективность использования данного катализатора для различных реакций окисления, процесса разложения воды с целью получения водородного топлива и восстановления CO_2 . Также стоит отметить, что на поверхности MoB_{5-x} происходит диссоциация молекул N_2O , SO_2 и H_2S – токсичных газов, входящих в состав промышленных выбросов множества предприятий химической и целлюлозно-бумажной промышленности. Исследование адсорбционных свойств поверхностей CrB_4 показало перспективность использования данного катализатора для различных реакций окисления и процесса получения водорода путём разложения аммиака. Аналогично MoB_{5-x} , на поверхностях CrB_4 происходит диссоциация молекул N_2O , SO_2 и H_2S .

Таким образом, в ходе данного исследования были выявлены стабильные поверхности MoB_{5-x} и CrB_4 и рассмотрены их адсорбционные свойства. Согласно полученным данным, каталитические свойства рассматриваемых соединений существенно отличаются от рассмотренного ранее WB_{5-x} , и их предполагаемая каталитическая активность превосходит каталитическую активность WB_{5-x} , что будет установлено в ходе дальнейших расчётов энергетических барьеров реакций на поверхностях рассматриваемых соединений.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант 24-23-00125.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.D. Radina, et al. // *Scientific Reports*. – 2024. – 14. – 12788.
2. Yu.A. Kurenkova, et al. // *Applied Surface Science*. – 2024. – 661. – P. 160095.

НОВОЕ СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЭНТАЛЬПИЕЙ РАСТВОРЕНИЯ *n*-АЛКАНОВ И ВКЛАДОМ МЕТИЛЕНОВОГО ФРАГМЕНТА В ЭНТАЛЬПИЮ ИСПАРЕНИЯ

Сибгатуллина Р.Л., Нагриманов Р.Н.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
rezedasibgatullina2003@gmail.com*

Энтальпия испарения является одним из фундаментальных термодинамических параметров, который отражает энергию, необходимую для преодоления межмолекулярных взаимодействий в жидкости при переходе молекул в газовую фазу. Знание энтальпий испарения органических соединений необходимо при оптимизации процессов разделения и очистки веществ, а также для прогнозирования их летучести и распределения в окружающей среде. Поскольку экспериментальное определение энтальпии испарения органических соединений затрудняется низкой летучестью при низкой температуре и склонностью к термической деградации при нагревании, актуальной задачей современной

физической химии является разработка и совершенствование методов расчёта энтальпии испарения.

В связи с этим в работе было получено линейное соотношение, которое связывает вклад метиленового фрагмента в энтальпию испарения и энтальпию растворения *n*-алканов [1]:

$$\Delta_{\text{исп}} H^{-(\text{CH}_2)_i-} / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = (-0.109 \pm 0.007) \cdot \delta_{\text{пол}} h^S \cdot V_x^S + (4.87 \pm 0.02) \quad (1)$$

где, $\Delta_{\text{исп}} H^{-(\text{CH}_2)_i-}$ – вклад метиленового фрагмента в энтальпию испарения, $\delta_{\text{пол}} h^S$ – удельная относительная энтальпия образования полости, V_x^S – объем молекулы растворителя по Мак-Говану.

В рамках нашей работы было показано, что энтальпии образования полости могут быть рассчитаны с помощью метода UNIFAC, что позволяет применять линейное соотношение для расчета вклада метиленового фрагмента в энтальпию испарения без привлечения экспериментальных данных. Найденное количественное соотношение можно использовать для оценки энтальпии растворения *n*-алканов при 298,15 К и энтальпии испарения для различных гомологических рядов при 298,15 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-73-10128, <https://rscf.ru/project/24-73-10128/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R.N. Nagrimanov, et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – 398. – 124316.

НОВОЕ ПРОЧТЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ГИББСА ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) В ТЕРМОДИНАМИКЕ СОЛЬВАТАЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Соломонов Б.Н., Ягофаров М.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М.

Бутлерова, Казань, Россия

boris.solomonov@kpfu.ru

В работе развивается новый взгляд на соотношение между энергией Гиббса, энтальпией и энтропией в уравнении Гиббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) применительно к процессам сольватации и комплексообразования. Он основан на рассмотрении соотношения между экспериментально измеряемыми и рассчитанными энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и комплексообразования (проанализировано около 4000 величин).

Было установлено, что соотношение между энергией Гиббса и энтальпией сольватации зависит от наличия или отсутствия водородных связей растворитель-растворитель и растворитель-растворённое вещество.

На основе данных по термодинамике сольватации было выведено общее соотношение между энергией Гиббса и энтальпией образования водородной связи и донорно-акцепторных комплексов. Соотношение было проверено путём сопоставления с литературными данными по термодинамике комплексообразования в растворе (645 водородно-связанных и 221 донорно-акцепторный комплекс), а также в газовой фазе. Общее уравнение, описывавшее термодинамику комплексообразования и сольватации, имело вид [1,2]:

$$\Delta G = 0.660 \cdot \Delta H + C,$$

где параметр C определяется наличием или отсутствием водородных связей в системе растворитель-растворённое вещество, координационными числами донора и акцептора, но не силой взаимодействий. Анализ полученных результатов показал, что при рассмотрении уравнения Гиббса применительно к термодинамике сольватации и комплексообразования с участием неэлектролитов следует иметь в виду, что энтропия этих процессов может быть разделена на две составляющих: слагаемое, связанное с энтальпией общим линейным соотношением, названное компенсированной энтропией ($\Delta S_{\text{комп}}$), и слагаемое, от не зависящее силы взаимодействий, названное некомпенсированной энтропией ($\Delta S_{\text{некомп}}$). Последнее слагаемое обусловлено изменением степеней свободы системы, сольвофобными эффектами и выбором стандартного состояния. Таким образом, уравнение Гиббса можно записать в виде:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{\text{комп}} - T\Delta S_{\text{некомп}}$$

где $T\Delta S_{\text{комп}} \approx 0.34 \Delta H$, откуда:

$$\Delta G = 0.660 \cdot \Delta H - T\Delta S_{\text{некомп}}$$

С помощью последнего соотношения можно выделить вклад в энергию Гиббса величины $T\Delta S_{\text{некомп}}$, которая не зависит от силы межмолекулярных взаимодействий, а обусловлена другими факторами.

Установленное соотношение было применено для анализа термодинамических данных по распознаванию нейтральных молекул и ионов с помощью α -циклодекстрина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B.N. Solomonov, et.al. // *J. Mol. Liq.* – **2023**. – 372. – P. 121205.
2. B.N. Solomonov, et.al. // *J. Mol. Liq.* – **2025**. – 424. – P. 127053.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СПЕКТРАХ ЯМР: ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ

Толстой П.М.

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
peter.tolstoy@spbu.ru*

В этом обзорном докладе, рассчитанном на студентов и аспирантов, будут рассмотрены основы использования спектроскопии ЯМР для исследования кинетики химических реакций и химического равновесия. Кратко будут упомянуты методики определения констант скорости и порядков химических реакций по интегральным интенсивностям сигналов в спектрах ЯМР для достаточно медленно протекающих реакций. Далее, будет показано, как при наличии процессов химического обмена по форме сигналов можно определять константы скоростей для более быстрых реакций. Наконец, как для наиболее быстрых обратимых реакций в шкале времен ЯМР можно оценивать константы равновесия. Большинство примеров, приводимых в докладе, будут касаться комплексов с водородными связями. В связи с этим часть доклада будет посвящена методам низкотемпературной спектроскопии ЯМР, которая позволяет увеличивать время жизни межмолекулярных комплексов, замедлять процессы химического обмена и получать на спектрах ЯМР отдельные сигналы комплексов разного стехиометрического состава и строения.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЯЗЫВАНИЯ ФАКТОРОВ РЕГУЛЯЦИИ ТРАНСЛЯЦИИ С РИБОСОМОЙ

Усачев К.С.

*ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия
k.usachev@kpfu.ru*

В процессе регуляции трансляции участвуют свыше сотни различных белков, называемых факторами. Среди них факторы инициации (Initiation Factors, IFs), факторы элонгации (Elongation Factors, EFs), факторы терминации и рециклинга (Release & Recycling Factors, RFs), а также различные регуляторные и сигнальные РНК-связывающиеся белки (активаторы и репрессоры трансляции, стресс-факторы, киназы, ITAFs (IRES trans-acting factors for viral/cellular IRES elements)). Кроме того, сборка или биогенез рибосом также регулируется работой факторов созревания (Maturation factors). Благодаря такому разнообразию клеткой достигается тонкая настройка процесса метаболизма и обеспечивается быстрый ответ на изменяющиеся условия среды. Поскольку биосинтез белка является одним из ключевых процессов для поддержания жизненных функций клетки, ингибиторы этого процесса являются эффективными антибиотиками и противораковыми препаратами. Однако оборотной стороной медали такой эффективности выступает высокая консервативность в строении активных сайтов рибосом, что приводит к возникновению побочных эффектов и затрудняет создание селективных антимикробных препаратов. Однако если посмотреть на консервативность факторов регуляции трансляции, то они значительно более вариабельны по своей структуре и аминокислотной последовательности для различных организмов. Таким образом установление особенностей их пространственной структуры, а также механизмов их связывания с рибосомами открывает возможность для направленного дизайна новых ингибиторов нацеленных на инактивацию белковых факторов.

Методами интегративной структурной биологии (биомолекулярная спектроскопия ЯМР и ЭПР, рентгеновская кристаллография и крио-электронная микроскопия) были с высоким разрешением установлены структуры ряда факторов регуляции трансляции (HPF, RsfS, EF-P) и факторов созревания (RbfA, RimP, YsxC, Era), их комплексов с рибосомами патогенной бактерии *Staphylococcus aureus*. На основе строения сайтов связывания предложены пути ингибирования ряда трансляционных факторов, а также предложены последовательности пептидов-ингибиторов как начальных моделей для разработки новых антистафилококковых препаратов.

Исследования выполнены за счет государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭНТАЛПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Хабибуллина Д.С., Нагриманов Р.Н., Сиразиева А.Р.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
habibullina_diana03@mail.ru*

Цианатные и сложные эфиры широко применяются в различных областях промышленности. Цианатные эфиры являются мономерами для получения

высокоэффективных термореактивных материалов для военной промышленности [1]. Бензилацетат применяется в бытовой и косметической химии в качестве ароматизатора [2]. *Орто*-, *мета*- и *пара*-толилацетаты используются в фармацевтическом синтезе [3].

В литературе практически отсутствуют сведения об энтальпиях образования этих соединений. Одна из причин отсутствия данных о фазовых переходах – полимеризация образцов цианатных эфиров при нагревании до того, как становится возможным определить интересующее свойство. Кроме того, получение цианатных и сложных эфиров высокой степени чистоты часто является сложной задачей, а при экспериментальном изучении термохимических свойств фазовых переходов предъявляются высокие требования к чистоте исследуемых соединений.

В настоящей работе энтальпии образования цианатных и сложных эфиров были определены с помощью различных подходов (реакции атомизации и изодесмические реакции) на основе квантово-химических методов расчета. В работе для определения энтальпий образования был предложен еще один подход на основе реакций изомеризации. Сопоставление полученных результатов продемонстрировало хорошее согласие между предложенным и существующими методами. Энтальпии образования цианатных и сложных эфиров в конденсированном состоянии были рассчитаны из полученных энтальпий образования в газовой фазе с использованием экспериментальных и литературных данных. При этом энтальпии образования в газовой фазе и в конденсированном состоянии для цианатных эфиров были получены впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-73-10128, <https://rscf.ru/project/24-73-10128/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. Hamerton, et.al. // *Arkivoc.* – **2021.** –2021. – P. 37-72.
2. D. McGinty, et.al. // *Food and chemical toxicology.* – **2012.** – 50. – P. S363-S384.
3. A.M. Api, et.al. // *Food and Chemical Toxicology.* – **2019.** – 134. – P. 111002.

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЭНЕРГИЯМИ ГИББСА И ЭНТАЛЬПИЯМИ СОЛЬВАТАЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Хисамиев М.Б., Ягофаров М.И., Соколов А.А., Соломонов Б.Н.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
mansur.khisamiev@mail.ru

Изучение компенсации между изменениями энтальпии и энтропии представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес. Данное явление наблюдается в различных физико-химических процессах. В частности, для процессов образования комплексов с переносом заряда в растворе и сольватации при 298,15 К были установлены линейные корреляции между изменениями энергии Гиббса и энтальпии [1,2]:

$$\Delta_{\text{связ}}G = 0,660 \cdot \Delta_{\text{связ}}H + \Delta$$

$$\Delta_{\text{сольв}}G = 0,660 \cdot \Delta_{\text{сольв}}H + 17,0 + \Delta$$

где Δ не зависит от силы взаимодействия, а только от количества водородных связей и координационных чисел донора и акцептора.

В случае комплексообразования в растворе это позволило создать подход для определения энтальпий связывания с помощью лишь одного экспериментального значения константы равновесия при 298,15 К. Данный подход подтвержден на основе 152 литературных значений и характеризуется ошибкой менее $0,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что сопоставимо с экспериментальной ошибкой определения энтальпии связывания.

Совпадение углового коэффициента в линейных зависимостях для комплексообразования в растворе и сольватации позволяет, исходя из термодинамических принципов, вывести аналогичное уравнение для комплексообразования в газовой фазе. Это ставит под сомнение популярное представление об эффекте растворителя как основной причине явления компенсации.

В рамках данной работы было проведено сопоставление значений энергии Гиббса, полученных с помощью компенсационного соотношения, с величинами, рассчитанными на основе литературных данных о константах связывания в газовой фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B.N. Solomonov, et.al. // *J. Mol. Liq.* – **2024**. – 411. – P. 125690.
2. B.N. Solomonov, et.al. // *Liquids.* – **2025**. – 5(2). – P. 17.

РЕАКТОР ИБР-2 И ПРИМЕНЕНИЕ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Худоба Д.М.

Лаборатория нейтронной физики имени И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна, Россия
scientific_secretary@nf.jinr.ru

Высокопоточный импульсный реактор ИБР-2 в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединённого института ядерных исследований (ЛНФ ОИЯИ) в Дубне (Россия) является одним из самых мощных источников нейтронов в Восточной Европе. В период с 2006 по 2010 год реактор и частично его спектрометры были модернизированы. Полученные нейтроны доступны мировому научному сообществу для исследовательских целей. Средняя мощность реактора 2 МВт обеспечивает средний поток тепловых нейтронов на поверхности замедлителя $\sim 10^{13} \text{ н/см}^2/\text{с}$ и максимальный поток $\sim 10^{16} \text{ н/см}^2/\text{с}$ в импульсе.

Рассеяние тепловых нейтронов является экспериментальным методом, который очень хорошо подходит для изучения структуры и динамики веществ в конденсированных фазах материи. Это связано с тем, что длина волны этих нейтронов ($0,9 \div 40 \text{ \AA}$) соответствует типичным расстояниям между атомами, а их энергия ($0,05 \div 100 \text{ мэВ}$) – типичным энергиям возбуждения в исследуемых твердых телах и жидкостях. Более того, поскольку для большинства ядер рассеяние нейтронов содержит некогерентную составляющую, можно получить информацию о движениях отдельных атомов или молекулярных групп, а не только о коллективных возбуждениях, происходящих в образце. Неупругое рассеяние нейтронов (НРН) в настоящее время является универсальным методом для исследования атомной и магнитной динамики самых разнообразных материалов. Важным преимуществом метода НРН является особая чувствительность тепловых нейтронов к водороду. Это определяет перспективы и конкурентноспособность НРН для изучения структуры и динамики биологически активных соединений, поскольку подавляющее количество этих соединений содержит водород в своей структуре.

В докладе представлены экспериментальные возможности метода неупругого рассеяния нейтронов для исследования биологически активных соединений на установке НЕРА, работающей на импульсном реакторе ИБР-2 (ЛНФ ОИЯИ, Дубна).

ИНКРЕМЕНТАЛЬНЫЙ ПОДХОД К РАСЧЕТУ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ С СЫВОРОТОЧНЫМИ АЛЬБУМИНАМИ

Яруллин Д.Н., Гамов Г.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
nuriakhmetov.74@mail.ru

Сывороточные альбумины, наиболее распространенные белки крови у млекопитающих, необходимы не только для поддержания коллоидного осмотического давления, но и для переноса плазмой различных эндогенных химических соединений и ксенобиотиков. Если химические вещества попадают в организм, они почти обязательно оказываются в сыворотке крови и связываются с белками-носителями, такими как альбумины. Из-за относительной доступности среди белков (дешевизна и простота приготовления) и практической важности сывороточные альбумины, выделенные из бычьей и человеческой крови, являются популярными модельными объектами для изучения при проверке их биологического действия новых химических соединений. Бензойная кислота и её производные распространены в живой природе, играя регуляторную и защитную роль у растений. Они используются на практике как пищевые консерванты и лекарственные соединения в связи с наличием противовоспалительного, жаропонижающего и антиоксидантного действия.

В связи с этим, в настоящей работе мы определили методами спектрофлуориметрического и КД-спектрального титрования константы связывания ряда гидроксibenзойных кислот с сывороточными альбуминами быка и человека и применили простой инкрементальный подход для описания полученных данных, приписав гидроксогруппам в разном положении по отношению к карбоксильной группе тот или иной вклад в итоговую константу равновесия. Расчетные значения удовлетворительно совпадают с экспериментальными (рис. 1).

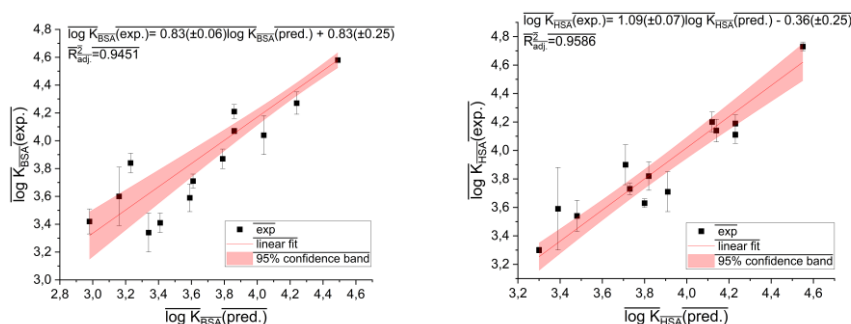


Рисунок 1 – Соответствие между предсказанными и экспериментальными значениями $\log K$ связывания гидроксibenзойных кислот с бычьим (слева) и человеческим (справа) сывороточным альбуминами

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А		Борщев О. В.	111
Агафонов А.В.	12, 64	Брандышев П.Е.	148, 158
Агафонов М.А.	46, 105	Бронников С.В.	77, 78
Александрова Д.Д.	52, 106	Будков Ю.А.	109, 147, 148, 158
Алексеева О.В.	64	Бузько В.Ю.	122
Алимпиева М.Е.	153	Бутикова О.А.	82, 83
Ананьев И.В.	75	Бутман М.Ф.	36
Андиралов А.Ю.	129	Быков А.В.	26
Андреев П.В.	106	В	
Анисимов С.С.	70	Васильев С.А.	37
Антина Л.А.	53, 54	Васильева В.А.	148
Антина Е.В.	53, 54	Ведькал А.В.	102
Антипова М.Л.	110	Викторов А.И.	149
Ардашева Д.П.	44	Вихрова О.В.	30
Арсентьев С.С.	29	Вильченко С.А.	42, 66
Артемов В.В.	126	Виноградов Н.М.	36
Архипов С.Г.	96	Волков А.В.	77
Афиногентова А.В.	29	Волошин А.Э.	18, 29, 62, 121
Б		Воробьева Г.А.	73
Байдышев В.С.	157	Воронин А.П.	68, 109
Балдин Е.Д.	73	Г	
Балмасова О.В.	100	Габдулхаев М.Н.	7
Барина Д.Д.	138	Гавричев К.С.	146
Барнаш Я.В.	43	Гагарин П.Г.	146
Баскаков Е.Б.	127	Гамов Г.А.	167
Баско А.В.	31, 32, 77, 78, 79, 80	Гараева Н.С.	151
Башлаев Л.А.	138	Гарибян А.А.	47, 94, 103
Белов Д.В.	29	Гармашов С.И.	132, 133
Белов К.В.	89, 90, 91, 155, 158	Гатиатулин А.К.	7
Беляев С.Н.	29	Герасимова Л.Г.	131
Бемов Д.Н.	65	Гибадуллина А.Ф.	150
Березин М.Б.	53, 54	Гилева А.А.	137
Бетенев Г.И.	146	Гималетдинова А.Э.	151
Бетина А.А.	55, 93	Голик Д.Б.	129
Блатов В.А.	6, 35	Голодухин Н.А.	106
Блатова О.А.	33, 35	Голубев В.А.	103
Блохина С.В.	49, 88	Голубина Е.Н.	138
Богачев Н.А.	55, 93	Гончаренко В.Е.	26
Богдан В.И.	56	Горбачук В.В.	7
Богдан Т.В.	56	Горбунов А.А.	45
Бойнович Л.Б.	7	Горбунова И.Ю.	119
Бойцов Д.Е.	57, 147	Гордина Н.Е.	36
Борунова А.Б.	73	Гребенев В.В.	70
		Грибко В.В.	20, 42, 66

Григорьев Р.Е.	115	Исмагилов Р.Р.	81
Гришина Е.П.	71, 72	К	
Груздев М.С.	104	Кадцын Е.Д.	60, 96, 102
Губарева А.В.	25	Калгашкин Н.И.	112
Гудыменко А.В.	18, 121	Калягин А.А.	53
Гулина Л.Б.	28	Каманина Н.В.	43, 45
Гурина Д.Л.	109	Карабаналов М.С.	150
Гусейнов С.С.	64	Каракеян И.В.	107
Гуськов А.В.	146	Карасева Я.Е.	153
Гуськов В.Н.	146	Касенов Б.К.	74
Д		Касенова Ш.Б.,	74
Данилов Ю.А.	30	Квашнин А.Г.	154, 157, 160
Деягина Е.С.	47, 82, 101	Квашнин Д.Г.	86, 87
Догадаева С.А.	53, 54	Кизим Н.Ф.	138
Додина Е.П.	65	Ким Е.Л.	20, 66, 106
Доронин С.В.	158	Ким С.В.	97, 98
Дрозд К.В.	57, 58	Киселев М.Г.	90, 109
Дубасова Е.В.	75	Клещ В.И.	81
Дышин А.А.	109	Ковалев А.Е.	91, 155
Дян О.Т.	96	Козлова Н.Н.	24
Е		Козюхин С.А.	8
Егоров Г.И.	50, 92	Коклин А.Е.	56
Емельяненко А.М.	7	Колобов А.Ю.	141
Емельяненко К.А.	7	Колосов А.Ю.	115, 116
Ефремова Е.П.	142	Колыбалов Д.С.	96
Ё		Коморников В.А.	18, 62, 121
Ёров М.Н.	117	Конаков В.Г.	27
Ж		Коробейникова Е.Н.	124
Жданова К.Т.	93	Коровина А.В.	87
Желтикова Д.Я.	69	Королев В.В.	100
Жигунов Д.В.	40	Корягин С.А.	45
З		Косарева Е.К.	75
Заболотнов А.С.	77	Косвинцев О.К.	137
Заливалова М.А.	49, 88	Костина Ю.В.	32
Зарубин А.А.	83	Костромина Н.В.	119
Здоровейщев Д.А.	30	Косушкин В.Г.	124, 127
Зиганшин М.А.	7	Кочетов А.Н.	123
Зимарина Ю.П.	55	Кочкина Н.Е.	82, 83
Зубков С.А.	25	Кравченко А.С.	30
Зуев Ю.Ф.	152	Краснова Е.А.	49, 88
Зуева О.С.	152	Крестьянинов М.А.	76, 89, 109, 158
И		Круглякова А.А.	50, 92
Иванова А.С.	159	Крылова Ю.А.	147
Ивлев А.А.	60, 96	Крюков Р.Н.	30
Илькив И.В.	34	Куанышбеков Е.Е.	74
Ильясова А.Н.	78, 79	Куватов М.М.	81
Иорданский А.Л.	65		

Кудрякова Н.О.	71, 72	Муравьев Н.В.	75
Кудряшова З.А.	123	Мурин И.В.	28
Кужаков П.В.	45	Мухаметзянов Т.А.	10, 39
Кузьмиков М.С.	94, 109	Н	
Кулишов А.А.	29	Нагдалян А.А.	129
Курилов А.Д.	25	Нагриманов Р.Н.	161, 164
Курносов А.С.	65	Назарычев В.М.	11
Курындин И.С.	77, 78	Наумов А.А.	20
Л		Нежданов А.В.	30
Ладьянов В.И.	44	Непша Н.И.	115, 116
Лановецкий С.В.	137	Никитин К.С.	139
Лаптев В.И.	118	Никитин М.Е.	50, 92
Лапшина Е.Н.	76	Никитина М.Г.	46, 63, 101
Лебедева Т.Н.	31, 32, 78, 79, 80	Новиков И.В.	31, 77, 80
Легков С.А.	32	Новикова Н.Е.	18, 121
Лелекова В.А.	13	Носикова Л.А.	123
Лесников А.С.	111	Носков А.В.	64
Лесников В.П.	30	О	
Лихонина А.Е.	134, 139	Образцов А.Н.	81
Логачева О.И.	156	Овчинников Н.Л.	36
Логинов А.Б.	81	Одинцова Е.Г.	109, 110
Ломакина Т.Е.	27	Олихова Ю.В.	119
Лосев Е.А.	69	Ольхов А.А.	65
Луканов М.М.	157	Опарин Р.Д.	109
Луцай А.В.	40	Ордабаева А.Т.	97, 98
Лушникова Е.О.	114	Орлова М.А.	19
Люлин С.В.	11	Остроушко А.А.	23, 120
Лясникова М.С.	29	Охрименко Т.М.	142
Лященко А.К.	142	П	
М		Пакальнис В.В.	77
Мазур Д.А.	148, 158	Палладин А.Е.	126, 127
Макаров Д.М.	103	Пануев Д.М.	101, 105
Малова А.В.	153	Парфенов А.С.	101
Мамардашвили Н.Ж.	134, 139	Пермякова А.Е.	23, 120
Манин А.Н.	9, 57, 58	Петренко В.Е.	110
Маноменова В.Л.	24	Петров А.В.	28
Марков Е.И.	133	Петров А.И.	13
Матвеева Д.С.	18, 62	Петрова А.Л.	55
Мащенко Н.В.	56	Петрова С.А.	44
Межевой И.Н.	84	Петрова С.С.	86
Мейрамов М.Г.	97, 98	Половов И.Б.	150
Мельничук Е.Ю.	28	Полоцкий А.А.	159
Мерещенко А.С.	93	Полякова И.Г.	114
Мололина А.А.	89, 158	Постников В. А.	29, 111
Морозов Д.В.	36	Почивалов К.В.	31, 32, 77, 78,
Мулдахметов З.М.	97, 98		79, 80

Причислый К.С.	55, 93	Соколов Д.Н.	115, 116
Прохоров А.П.	20	Соломонов Б.Н.	14, 162, 165
Прохорова Д.Р.	84	Сорокина Н.И.	24, 62, 111
Пуйтов В.В.	38, 40, 107	Сороколетова Н.А.	29
Пырзу Д.Ф.	153	Сошников И.П.	34
Р		Стельмах Н.М.	104
Радина А.Д.	160	Столбов Д.Н.	73
Разин С.А.	112	Стрелов В.И.	124, 125
Рамазанова А.Г.	68	Стрельникова В.О.	112
Раменская Л.М.	71, 72	Сулейменов С.И.	98
Рахимова У.Дж.	117	Сулейменова Ш.С.	98
Рехман З.А.	129	Супельняк С.И.	124, 125, 126, 127
Родина Т.А.	135, 136	Сухно И.В.	122
Романов А.А.	40	Сычева Г.А.	140, 141
Рощин И.С.	156	Т	
Руденко Д.О.	137	Талызин И.В.	37, 38, 40
Рудяк В.Ю.	13	Тарарушкин Е.В.	22
Русанов Б.А.	39, 44	Таран Ю.А.	112
Рябов С.А.	151	Тарасова Г.Н.	84
С		Татов А.В.	129
Сабирзянов А.А.	44	Темирбаева Э.М.	74
Савина К.Г.	115, 116	Терехина Е.Н.	110
Сагинтаева Ж.И.	74	Терехова И.В.	46, 47, 63, 82, 83, 101, 105
Самсонов В.М.	37, 38, 40	Тертышная Ю.В.	65
Самсонова И.В.	38	Тимаков И.С.	18, 121
Сарапулов А.С.	100	Толстой П.М.	163
Сафонова Л.П.	59, 104	Тонконогов Н.И.	132
Сафронов В.В.	125	Турдиев М.Т.	74
Сдобняков Н.Ю.	115, 116	Тюнина Е.Ю.	84
Северин А.В.	19	Тюрнина З.Г.	114
Севрюкова А.Н.	20, 106	Тюрнина Н.Г.	114
Семеньков В.С.	52	У	
Серебров Е.И.	29	Убийвовк Е.В.	34
Сергеенкова А.А.	123	Усачев К.С.	151, 164
Серов А.М.	129	Ф	
Сибгатуллина Р.Л.	161	Федоров К.А.	59, 103
Сибирев Н.В.	34	Федорова И.В.	59
Сидоров В.Е.	39, 44	Филиппов Д.Д.	129
Сидорова Е.В.	24	Фокин В.М.	143
Синько А.С.	24	Фуфаева В.М.	112
Сиразиева А.Р.	164	Х	
Сироткин Н.А.	12, 100	Хабибуллина Д.С.	164
Ситницкий А.Э.	152	Харитонова Е.П.	73
Славнов Т.Д.	35	Хан О.И.	65
Смирнов Г.С.	22	Хисамиев М.Б.	165
Соборнова В.В.	89, 90, 158		
Соколов А.А.	14, 21, 165		

Хлюстова А.В.	12	К	
Ходов И.А.	89, 90, 91, 155, 158	Kékicheff P.	7
Хотинов В.А.	150	Khodov I.A.	41
Худоба Д.М.	166	Kosenko N.F.	128
Ц		Kulikova O.M.	61, 95, 108
Цивадзе А.Ю.	123	L	
Ч		Lambour C.	7
Чертович А.В.	13	M	
Чижова Н.В.	134	Modin E.	7
Чупрунов Е.В.	20	N	
Ш		Nikitin K.S.	48
Шарапова А.В.	49, 88	P	
Шатов А.А.	73	Poletaeva U.V.	95
Шевельков А.В.	26	Prokhorova D.R.	85
Шерудилло А.С.	53, 94	S	
Шестимерова Т.А.	26	Sheinin V.B.	61, 95, 108
Шляхтина А.В.	73	Simonova O.R.	67, 99
Шмуклер Л.Э.	104	Smirnov V.I.	85
Штром И.В.	34	Smirnova A.I.	48
Щ		T	
Щукина Е.С.	131	Trusov E.	51
Э		Tsygankov D.	51
Эгамов М.Х.	117	Tyunina E.Yu.	85
Ю		U	
Юрасик Г. А.	29, 111	Usol'tseva N.V.	48
Юрицын Н.С.	143	V	
Юров М.Ю.	77, 80	Vishnyakov A.M.	15, 51
Юшкин А.А.	77	Volkova T.V.	67, 99
Я		Z	
Ягофаров М.И.	14, 21, 162, 165	Zharnikova N.V.	48
Якупов Р.П.	122		
Яруллин Д.Н.	167		
Ярышев В.Ю.	19		
А			
Abramov I.V.	108		
Akopova O.B.	48		
Antina L.A.	48		
В			
Badanov M.A.	128		
Bumbina N.V.	48		
F			
Filatova N.V.	128		
Fontaine P.	7		
H			
Heinrich B.	7		

СОДЕРЖАНИЕ

XIII Международная научная конференция

«Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	5
СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ	17
II Всероссийская молодежная школа по химической термодинамике	145
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	168

XIII Международная научная конференция

«Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»

II Всероссийская молодежная школа по химической термодинамике

(Сборник тезисов докладов)

Тезисы докладов опубликованы в авторской редакции и сгруппированы
в соответствии с разделами программы конференции.

ISBN 978-5-6054450-0-5

Подписано в печать 04.08.2025 г.

Формат 60х84 1/8. Печать плоская. Печ. л. 21,75. Усл. печ. л. 20,22.

Заказ № 27939. Тираж 35 экз.

Лицензия ЛР № 049975 от 29.06.1999.

Отпечатано в АО «Ивановский издательский дом»

153000, г. Иваново, ул. Степанова, 5

Тел.: 8(4932) 30-14-11, 30-32-37

e-mail: 30-14-11@rambler.ru