



XXII МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД
ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

В 7 ТОМАХ

ТОМ 1

7 — 12.10.2024

Федеральная территория «Сириус»



XXII МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

*Посвящённый 190-летию Д.И. Менделеева
и 300-летию основания Российской академии наук*

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Том 1

Сборник тезисов в 7 томах

7 –12 октября, 2024
Федеральная территория «Сириус», Россия

УДК 54+66
ББК 24+35
М501

М501 XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 1. — М.: ООО «Адмирал Принт», 2024. — 628 с. — ISBN 978-5-00202-665-4 (т. 1)

ISBN 978-5-00202-664-7

В сборнике представлены материалы XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, которая проходит с привлечением ведущих экспертов на должном международном уровне.

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Для широкого круга электрохимиков, химиков, физиков, экологов, инженеров, специалистов научно-исследовательских групп, организаций, аспирантов и студентов.

ISBN 978-5-00202-665-4 (т. 1)
ISBN 978-5-00202-664-7

© Авторы научных статей, 2024
© ООО «Адмирал Принт», 2024

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ



Красников Г.Я.

Президент Российской академии наук,
Академик РАН



Фальков В.Н.

Министр науки
и высшего образования
РФ



Шмелева Е.В

Председатель Совета
федеральной территории
«Сириус», Руководитель
Образовательного Фонда
«Талант и успех»



Цивадзе А.Ю.

Президент РХО имени
Д.И. Менделеева,
Академик РАН

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА

Алдошин С.М.

Академик РАН, Вице-президент РАН

Анаников В.П.

Академик РАН, Заместитель академика-секретаря ОХНМ РАН

Белецкая И.П.

Академик РАН

Бухтияров В.И.

Академик РАН

Васильева Т.В.

Советник Министра просвещения Российской Федерации на общественных началах

Горбунова Ю.Г.

Академик РАН, Вице-президент РХО им. Д.И. Менделеева,
Заместитель академика-секретаря ОХНМ РАН,
ученый секретарь Съезда

Григорович К.В.

Академик РАН, Заместитель академика-секретаря ОХНМ РАН

Егоров М.П.

Академик РАН,
Академик – секретарь ОХНМ РАН

Золотов Ю.А.

Академик РАН, Вице-президент РХО им. Д.И. Менделеева

Иванов В.П.

Президент Российского союза химиков

Каблов Е.Н.

Академик РАН, Заместитель Президента РАН

Калмыков С.Н.

Академик РАН, Вице-президент РАН,
заместитель сопредседателей

Ковальчук М.В.

Член-корреспондент РАН, Президент Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Кропачев Н.М.

Член-корреспондент РАН,
Ректор Санкт-Петербургского государственного университета

Кузнецов Н.Т.

Академик РАН

Кукушкин В.Ю.

Академик РАН, Вице-президент РХО им. Д.И. Менделеева, Заместитель академика-секретаря ОХНМ РАН

Леонтьев Л.И.

Академик РАН

Литвиненко В.С.

Ректор Санкт-Петербургского горного университета

Лысак В.И.

Академик РАН

Максимов А.Л.

Член-корреспондент РАН

Милёхин Ю.М.

Академик РАН, Заместитель академика-секретаря ОХНМ РАН

Мухомеджан Ф.Р.

Директор фонда «Искусство, наука и спорт»

Мясоедов Б.Ф.

Академик РАН

Минкин В.И.

Академик РАН

Новаков И.А.

Академик РАН

Орыщенко А.С.

Член-корреспондент РАН

Панкин А.А.

Заместитель министра иностранных дел РФ

Панченко В.Я.

Академик РАН, вице-президент Российской академии наук

Пармон В.Н.

Академик РАН, вице-президент Российской академии наук, председатель Сибирского отделения РАН

Ремпель А.А.

Академик РАН

Рудской А.И.

Академик РАН, Председатель Санкт-Петербургского отделения РАН

Русанов А.И.

Академик РАН, Вице-президент РХО им. Д.И. Менделеева

Рыбников М.К.

Генеральный директор ПАО «ФосАгро»

Садовничий В.А.

Академик РАН, Ректор Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Секиринский Д.С.

Заместитель Министра науки и высшего образования Российской Федерации, заместитель сопредседателей

Сергиенко В.И.

Академик РАН

Синяшин О.Г.

Академик РАН, Заместитель академика-секретаря ОХНМ РАН

Сорокин П.Ю.

Заместитель министра энергетики Российской Федерации

Тарасова Н.П. Член-корреспондент РАН,

Вице-президент РХО им. Д.И. Менделеева

Тетенькин Д.Д.

Заместитель министра природных ресурсов и экологии РФ

Трубников Г.В.

Академик РАН

Чарушин В.Н.

Академик РАН

Шевченко В.Я.

Академик РАН

Юрин М.Н.

Заместитель министра промышленности и торговли РФ



ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ



Цивадзе А.Ю.

Президент РХО имени
Д.И. Менделеева,
Академик РАН



Горбунова Ю.Г.

Академик РАН

ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

Алдошин С.М.

Академик РАН

Анаников В.П.

Академик РАН

Антипов Е.В.

Чл.-корр. РАН

Бачурин С.О.

Академик РАН

Донцова О.А.

Академик РАН

Бухтияров В.И.

Академик РАН

Егоров М.П.

Академик РАН

Ерёменко И.Л.

Академик РАН

Золотов Ю.А.

Академик РАН

Иванов В.К.

Чл.-корр. РАН

Калмыков С.Н.

Академик РАН

Леонтьев Л.И.

Академик РАН

Лысак В.И.

Академик РАН

Музафаров А.М.

Академик РАН

Мясоедов Б.Ф.

Академик РАН

Пономаренко С. А.

Чл.-корр. РАН

Трифонов А.А.

Чл.-корр. РАН

Хохлов А.Р.

Академик РАН

Чарушин В.Н.

Академик РАН



МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОМИТЕТ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ



Панченко В.Я.

Вице-президент РАН,
Академик РАН



Цивадзе Н.А.

ЧЛЕНЫ МЕЖДУНАРОДНОГО КОМИТЕТА

Нифантьев Н.Э.

Член-корреспондент РАН (Россия)

Тарасова Н.П.

Член-корреспондент РАН (Россия)

Трифонов А.А.

Член-корреспондент РАН (Россия)

Сагонян А.С.

Академик НАН Республики Армения
(Армения)

Журинов М.Ж.

Академик НАН Республики Казахстан
(Казахстан)

Четто Крамиш А.М.

Мексика

Ньюконг Т.

Южная Африка

Коронадо Е.

Испания

Мёллер М.

Германия

Ганеш К.

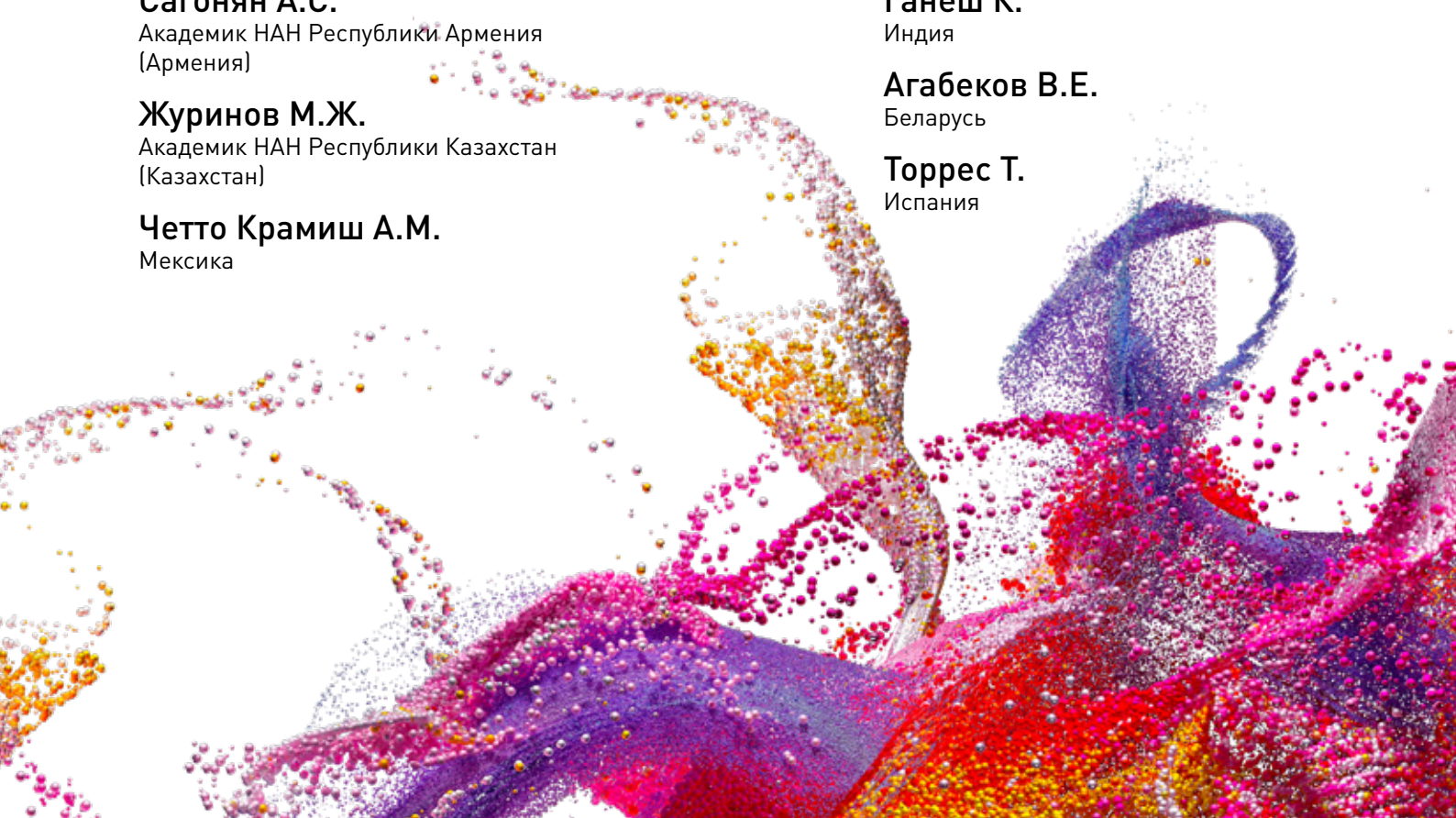
Индия

Агабеков В.Е.

Беларусь

Торрес Т.

Испания



ОРГАНИЗАТОРЫ И ПАРТНЕРЫ

ОРГАНИЗАТОРЫ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ
ТЕРРИТОРИЯ
«СИРИУС»



XXII МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПРОВОДИТСЯ
ПОД ЭГИДОЙ МЕЖДУНАРОДНОГО СОЮЗА ПО
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ
(IUPAC)



КЛЮЧЕВОЙ ПАРТНЕР



ИСКУССТВО
НАУКА И СПОРТ

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР



ЗОЛОТОЙ СПОНСОР



БРОНЗОВЫЕ СПОНСОРЫ



РУСАТОМ
МЕТАЛЛТЕХ
РОСАТОМ



НАУКА
И ИННОВАЦИИ
РОСАТОМ



ГИРЕДМЕТ
РОСАТОМ

СПОНСОРЫ И УЧАСТНИКИ



АКСЕЛЬФАРМ



A90B.COM



ЭЛТЕМИКС
ELTEMIKS



ЭКСПОНЕНТЫ



ЭЛЕМЕНТ



Вилитек

СПОНСОР



ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ ПАРТНЕРЫ



mesol

НАУКА +

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ 11

СЕКЦИЯ 1

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ

ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ 20

Ключевые доклады	21
Приглашенные доклады	25
Устные доклады	39
Постерные доклады	71

СЕКЦИЯ 2

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ 225

Ключевые доклады	226
Приглашенные доклады	230
Устные доклады	244
Постерные доклады	323



СЕКЦИЯ 15

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

КРИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ: ОТ ПРОГНОЗА И ДОБЫЧИ РУД К ИЗВЛЕЧЕНИЮ МЕТАЛЛОВ И СОЗДАНИЮ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНОЙ ПРОДУКЦИИ

Алдошин С.М.

*вице-президент РАН,
Москва, 119071, Ленинский просп. 14
e-mail: sma@icp.ac.ru*

Решение наиболее актуальной на сегодняшний день государственной задачи - достижение технологического суверенитета России и локализации всех связанных технологических цепочек, не может быть осуществлено без прочной опоры на отечественное минеральное сырье. Для этого необходимо восстанавливать и развивать добывающие отрасли. В настоящее время промышленность России все еще сильно зависит от импортных поставок стратегических металлов, а по отдельным позициям эта зависимость достигает 100%. Несмотря на это, многие отечественные месторождения стратегического минерального сырья не разрабатываются в связи с их низкой рентабельностью и отсутствием спроса на металлы.

На период до 2035 года балансовые геологические запасы обеспечивают потребности высокотехнологичной промышленности стратегическими металлами лишь 17-ти наименований (медь, никель, олово, вольфрам, молибден, тантал, ниобий, кобальт, скандий, германий, платиноиды и др.). Достигнутые уровни добычи свинца, сурьмы, золота, серебра, цинка обеспечены запасами разрабатываемых месторождений на период менее 15 лет. Большая часть стратегических металлов, необходимая для обеспечения высокотехнологичных наукоемких производств, относится к дефицитным даже при нынешних уровнях их потребления.

Наша страна может полностью заместить импорт стратегического минерального сырья за счёт развития собственных ресурсов. Для этого необходима работа по всем этапам, включая поиск и разведку новых месторождений, в том числе слабо изученных арктических территориях Сибири и Дальнего Востока, разработку новых прорывных технологий добычи, обогащения, извлечения и переработки минерального сырья, создание конкурентоспособного производства особо чистых редких металлов.

В докладе подробно обсуждается современное состояние минерально-сырьевой базы России, проблемные вопросы достижения импортонезависимости в обеспечении промышленности России стратегическими металлами. Рассмотрена деятельность РАН по развитию минерально-сырьевой базы, приведены предлагаемые РАН решения некоторых из выявленных проблем. Подробно рассмотрены вопросы добычи и извлечения лития и редкоземельных элементов.

ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ В ХИМИИ

Анаников В.П.

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН,
Ленинский проспект 47, Москва
<http://AnanikovLab.ru>, e-mail: val@ioc.ac.ru*

Интеграция алгоритмов искусственного интеллекта (ИИ) в химические исследования становится все более актуальной в связи с быстрым ростом объемов экспериментальных данных, сложностью корреляции явлений на молекулярном и наноразмерном уровнях и растущей необходимостью качественного скачка в развитии химической технологии нового поколения [1]. Данная презентация посвящена применению ИИ в области химии, в частности, в проектировании новых химических процессов. Рассматриваются передовые тенденции в развитии приложений ИИ для создания синтетических методов нового поколения [2,3], анализа экспериментальных данных [4], понимания механизмов образования и работы химических микрореакторов [5]. Особое внимание уделяется использованию ИИ для разработки универсальных фотокатализаторов [6], подчеркивая, как эти технологии позволяют достичь высокой точности и эффективности в химической науке.

Литература

1. Ananikov, V.P. Top 20 Influential AI-Based Technologies in Chemistry. *Artificial Intelligence Chemistry*, **2024**, 100075. <https://doi.org/10.1016/j.aichem.2024.100075>
2. Galushko, A.S.; Boiko, D.A.; Pentsak, E.O.; Eremin, D.B.; Ananikov, V. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 9092. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c00645>
3. Eremin, D.B.; Galushko, A.S.; Boiko, D.A.; Pentsak, E.O.; Chistyakov, I.V.; Ananikov, V. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 13, 6071–6079. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c01283>
4. Boiko, D.A.; Kozlov, K.S.; Burykina, Yu.V.; Ilyushenkova, V.V.; Ananikov, V.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 32, 14590–14606. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c03631>
5. Kashin, A.S.; Prima, D.O.; Arkhipova, D.M.; Ananikov, V. P. *Small*, **2023**, 2302999. <https://doi.org/10.1002/sml.202302999>
6. Ghosh, I.; Shlapakov, N.S.; Karl, T.A.; Düker, J.; Nikitin, M.; Burykina, J.V.; Ananikov, V.P.; König, B. *Nature*, **2023**, 619, 87–93. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06087-4>

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00247.

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Белецкая И.П.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
119991, Москва, Ленинские Горы, 1-3
e-mail: beletska@org.chem.msu.ru*

В докладе будет рассмотрена роль органического синтеза как основы органической химии в современной науке и промышленности. Будут обсуждены новые достижения в органическом синтезе в XXI веке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2024-547 от 24.04.2024).

НАНЕСЕННЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ – ЧТО ВАЖНЕЕ РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЛИ ПОДБОР УСЛОВИЙ АКТИВАЦИИ?

Бухтияров В.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Ак. Лаврентьева 5, Новосибирск
e-mail: vib@catalysis.ru*

Одним из способов повышения эффективности работы (активность, селективность, стабильность) монометаллических нанесенных катализаторов, использующихся в огромном числе промышленных химических процессов, является введение второго компонента (модификатора), который обеспечивает появление бифункциональности.

В традиционном понимании бифункциональными являются катализаторы, в составе которых содержатся два типа активных центров, различающихся по своим функциям. Бифункциональные катализаторы применяются в том случае, если реакция протекает в две элементарные стадии, и эти стадии катализируются на активных центрах разного типа.

Вместе с тем, бифункциональность может проявляться и в биметаллических катализаторах при условии, что каждый вид металла выполняет различную функцию в механизме реакции. При этом в биметаллических катализаторах возможно возникновение синергетических эффектов, при которых активация молекул – участников каталитического процесса, происходит на различных металлах.

Еще одним важным направлением в разработке биметаллических катализаторов является введение неактивного металла, который позволяет либо модифицировать свойства активного металла, либо изменять геометрию активных центров, состоящих из каталитически активного металла, вплоть до формирования моноцентровых катализаторов. Считаю, что и в этом случае можно говорить о бифункциональности катализатора, просто функция второго металла не участие в каталитическом процессе, а создание активных центров.

Некоторые примеры исследований из опыта работ Института катализа, иллюстрирующие эффективность обозначенных подходов к повышению эффективности работы бифункциональных и биметаллических катализаторов, будут представлены в моем докладе. Одним из выводов представленных исследований является утверждение, что при этом важно не только разработать адекватные методы синтеза данных катализаторов, но и подобрать условия активации, приводящие к созданию нужной структуры активных центров. Это еще раз подчеркивает необходимость проведения каталитических исследований в режимах *in situ* или даже *operando*. Ввод в эксплуатацию источника синхротронного излучения ЦКП «СКИФ», создаваемого в настоящий момент в наукограде Кольцово Новосибирской области многократно увеличит возможности таких исследований.

МЕНДЕЛЕЕВСКИЕ СЪЕЗДЫ: ОЧЕРК ИСТОРИИ

Золотов Ю.А.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991 Москва, ленинский проспект 31
e-mail: zolotov.32@mail.ru*

Предшественниками Менделеевских съездов были съезды русских естествоиспытателей (с 1967 г.), ставшие с 1871 г. съездами русских естествоиспытателей и врачей. Первый Менделеевский съезд был организован в декабре 1907 г.; в период до 2023 г. проведен 21 съезд. Тематика съезда изменялась: первые два съезда были посвящены химии и физике (тематика I была еще шире); III съезд 1922 г. был нацелен на прикладную химию; IX съезд 1965 г. посвящался химизации сельского хозяйства, использованию химии в производстве пищевых продуктов и лекарственных веществ; тематика съездов начиная с XI (1969), помимо химии, включала также науки о материалах. Названия съездов тоже не оставались неизменными: в названии II съезда присутствовало слово «физика»; хотя большинство съездов было по «по общей и прикладной химии», в названии трех съездов использовано слово «чистая», в названии одного – «теоретическая»; один съезд назывался съездом «имени А.М. Бутлерова».

Организатором первых двух съездов было Русское физико-химическое общество, в организации III съезда 1922 г. участвовал Высший совет народного хозяйства (ВСНХ). Участие различных государственных органов от съезда к съезду увеличивалось. Академия наук стала частично участвовать в организации съездов, начиная с 1932 г. (съезд в Харькове), ее роль постепенно увеличивалась, хотя организатором после 1934 года стало Всесоюзное химическое общество им. Д.И. Менделеева (ВХО). В подготовке и проведении последних десяти съездов Академия наук играла ключевую роль.

Обычно интервалы между съездами составляли от 2 до 6 лет, но между II и III съездами (1911–1922) прошло 11 лет, а между VII и VIII (1934–1959) – 25 лет. Восемь съездов было проведено в Петербурге (Петрограде, Ленинграде) – 1907, 1911, 1922, 1934, 1969, 1984, 1998, 2019, четыре в Москве – 1925, 1934, 1959, 2007, два в Казани – 1928, 2003, по одному в Харькове – 1932, Киеве – 1965, Алма-Ате – 1975, Баку – 1981, Ташкенте – 1989, Минске – 1993, Волгограде – 2011, Екатеринбурге – 2016.

Ознакомление с историей съездов показывало, что, возможно, следует иметь положение о съездах, в котором было бы предусмотрено, в частности, создание постоянного комитета съездов из должностей (не конкретных лиц), а также закреплено название съездов (см. выше об общей, чистой, теоретической химии).

СОЗДАНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭНЕРГИЕЙ ВЗРЫВА

Лысак В.И., Кузьмин С.В.

*Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, проспект Ленина 28
e-mail: lysak@vstu.ru*

Человечество на протяжении многих веков использовала энергию взрыва для целей разрушения, в первую очередь, в военных действиях и горных работах. Только с конца 19 века вектор применения энергии взрыва был перенаправлен с целей разрушения на задачи созидания, и сегодня известно много технологических приложений по использованию энергии взрыва для создания и обработки материалов.

В докладе представлен обзор примеров практического применения энергии взрыва в мирных целях, в частности для создания новых материалов, для придания материалам новых эксплуатационных свойств, приведены различные схемы взрывного нагружения, рассмотрены некоторые вопросы физики взрыва и теории высокоскоростного соударения тел¹.

Одним из первых и успешных приложений по созидающему использованию энергии взрыва в 20 веке явилась попытка его использования для упрочнения металлов за счет мощных ударных волн, при воздействии которых плотность дефектов и, следовательно, упрочнение оказываются значительно большими, чем при деформации в обычных условиях.

Наиболее эффективно применение энергии взрыва проявляется при получении новых металлических, металлокерамических, металлополимерных и др. композитов сваркой взрывом слоистых или взрывным компатированием порошковых материалов². Соединение между разнородными компонентами происходит за счет протекания интенсивной сдвиговой деформации, приводящей к образованию физического контакта и активации контактных поверхностей. В результате двухстадийной топохимической реакции происходит схватывание (сварка) в твердой фазе с образованием прочного соединения. Композиционные материалы, полученные с помощью энергии взрыва, нашли широкое применение в таких наукоемких отраслях техники, как ракетно-космическая, атомная энергетика, нефтехимическое машиностроение и мн. др.

В докладе также рассмотрены некоторые другие примеры применения энергии взрыва для синтеза новых материалов, а также кардинального изменения их структуры и свойств.

Литература

1. Лысак В.И., Кузьмин С.В. *Наука Юга России*, 2022, **18**, 66.
2. Лысак В.И., Кузьмин С.В. *Сварка взрывом*. – М.: Машиностроение-1, 2005. – 544с.

ПРЕВРАЩЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ПРОМЫШЛЕННОЙ ХИМИИ: НОВЫЕ ВЫЗОВЫ И ВОЗМОЖНОСТИ

Максимов А.Л.

*Институт нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева,
Москва, Ленинский проспект 29
e-mail: max@ips.ac.ru*

Химическая переработка углеродсодержащих ресурсов с получением продукции крупно- и среднетоннажной химии в настоящее время сталкивается с рядом новых требований к эффективности и экологичности их превращения, с необходимостью перехода на новую сырьевую базу (в том числе биосырье, метан, диоксида углерода, полимерные и органические отходы) и расширению использования новых источников энергии прежде всего электричества и солнечной энергии.

В настоящем докладе будут представлены основные направления развития исследований, нацеленные на создание новых технологий с учетом этих изменений. Предполагается рассмотреть процессы переработки тяжелых нефтяных остатков и нефти для получения продуктов нефтехимии (oil to chemistry), новые «зеленые» низкоуглеродные технологии в нефтехимии; возникшие в последнее десятилетие подходы к химической переработке полимерных отходов и биосырья, конверсии метана в крупнотоннажную нефтехимическую продукцию; процессы получения низкоуглеродного водорода и его использования в химии. Существенное внимание будет уделено выделению диоксида углерода и его каталитическим превращениям в ценные продукты основного органического синтеза.

Будут проанализированы новые возможности, которые открываются в создании новых подходов к химической переработке сырья в крупно- и среднетоннажной промышленной химии, связанные с расширением использования электричества (как прямого, - с применением методов электрохимии, так и косвенного, - на основе различных вариантов электронагрева и методов плазмохимии) и энергии солнца для термокаталитических и термофотокаталитических процессов.

ЦИФРОВЫЕ АНАЛОГИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ (ТМО) СТАЛИ

Рудской А.И.

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
195251, Санкт-Петербург, Политехническая улица, 20
e-mail: rector@spbstu.ru*

Цифровые аналоги технологий ТМО предназначены для проведения высокопроизводительного широкомасштабного компьютерного эксперимента, лежащего в основе разработки и корректировки современных технологий ТМО, например, горячей прокатки, термообработки, холодной прокатки с дополнительной термообработкой и других процессов. Цифровой аналог ТМО – это комплекс компьютерных программ, включающий конечно-элементную программу, реализующую расчеты температурных полей и напряженно-деформированного состояния, а также интегральную математическую модель процессов структурообразования, которые позволяют выполнять расчеты изменения структуры металла по ходу всего процесса обработки, а также модели взаимосвязи определяющих параметров конечной структуры со свойствами стали¹.

Цифровой аналог должен учитывать особенности технологии, характеристики промышленного оборудования, а также описывать процессы формирования структуры при нагреве, деформации аустенита, выделении избыточных фаз во время деформации, а также особенности фазовых превращений при контролируемом охлаждении с учетом состояния аустенита и выделения избыточных фаз во время последующего охлаждения. Поскольку структура определяет практически все свойства металлов и сплавов, разработанные в СПбПУ цифровые аналоги ТМО позволяют прогнозировать свойства сталей при изменении параметров обработки и химического состава металла, разрабатывать новые технологии, материалы с наперед заданным комплексом свойств и технологии их обработки. Цифровые аналоги внедрены на прокатных станах горячей и холодной прокатки ПАО «Северсталь», участках термообработки проката. Они обеспечивают возможности предприятия быстрого реагирования на изменения конъюнктуры рынка металлов и оптимизировать издержки на производство и освоение новой продукции.

Литература

1. Рудской А.И. Научные основы управления структурой и свойствами сталей в процессах термомеханической обработки – М.: Изд-во РАН. 2019. - 276 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проекты 17-19-01178 и 19-19-00281.

An abstract visualization of a molecular structure, possibly a protein or a complex crystal lattice, rendered in vibrant colors of blue, green, and yellow against a dark background. The structure is composed of numerous small, interconnected spheres and rods, creating a complex, three-dimensional network. The lighting highlights the intricate details of the structure, giving it a sense of depth and volume.

СЕКЦИЯ 15

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Антипов Е.В.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1-3
Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой бульвар 30
Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского, 119991, Москва, Ленинский проспект 47
e-mail: evgeny.antipov@gmail.com*

Литий-ионные аккумуляторы, изначально разработанные для портативных переносных устройств, уже сейчас находят широкое применение в качестве стационарных накопителей энергии, в электромобилях и др. Быстрый прогресс в массовом применении металл-ионных аккумуляторов активизирует поиск новых электродных материалов для Na- и K-ионных аккумуляторов в качестве возможной альтернативы уже развитой литий-ионной технологии. Подобно литий-ионным интеркаляционным системам, смешанные оксиды и полианионные материалы на основе Na и K интенсивно исследуются в качестве потенциальных катодов с целью достижения высоких значений удельной энергии и мощности, стабильности при циклировании. Слоистые оксиды характеризуются большей объемной плотностью энергии, однако, полианионные материалы обычно демонстрируют лучшую циклическую и термическую стабильность и большую устойчивость к циклированию при высоких скоростях из-за ковалентно связанных структурных каркасов. Полианионные соединения также характеризуются большим разнообразием кристаллических структур, что значительно расширяет область поиска новых материалов с привлекательными для практического применения электрохимическими характеристиками. Дополнительные преимущества ожидаются от синергетического эффекта объединения различных анионов (таких как $(\text{PO}_4)^{3-}$ и F^-) в кристаллической структуре.

В докладе будут представлены результаты исследований новых фосфатов и фторид-фосфатов переходных и щелочных металлов как перспективных электродных материалов для Na/K-ионных аккумуляторов с особым акцентом на взаимосвязи состава, условий синтеза, кристаллической структуры и электрохимическими свойствами материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ № АААА-А21-121011590088-4.

КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ – НОВЫЙ КЛАСС ЛЮМИНОФОРОВ

Разумов В.Ф.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка
e-mail: razumovvf@list.ru*

В 2023 году Мунджи Бавенди, Луису Брюсу и Алексею Екимову была присуждена Нобелевская премия по химии за открытие и синтез квантовых точек. Как было сказано в пресс-релизе Нобелевского комитета, «одно из захватывающих и необычных свойств квантовых точек заключается в том, что они создают свет разного цвета в зависимости от размера частиц, сохраняя при этом неизменной атомную структуру». Квантовые точки (КТ) - это полупроводниковые нанокристаллы, свойства которых можно регулировать в зависимости от их физического размера на основе открытого Брюсом и Екимовым квантово-размерного эффекта, а Бавенди разработал процесс химического синтеза, позволяющий получать наночастицы одинакового размера и качества. Все это положило начало созданию принципиально нового класса люминофоров, люминесцентные свойства которых задаются средним размером наночастиц кристаллического полупроводника, изменяемого в пределах 2-10 нм, при этом ширина спектра люминесценции отдельно взятой наночастицы при комнатной температуре составляет всего 20-30 нм, а положение спектра наночастицы может варьироваться в пределах порядка 100 нм относительно ширины запрещенной зоны массивного полупроводника. Таким образом, достаточно ограниченный набор люминесцентных квантовых точек на основе полупроводников типа AIIIVI, AIIIV или AIVBVI легко перекрывают спектральный диапазон от 350 до 3500 нм только путем варьирования их размера. В отличие от органических молекулярных люминофоров КТ обладают значительно большей термической устойчивостью, фотостабильностью и, кроме того, имеют целый ряд функциональных преимуществ, благодаря которым уже сейчас находят применение в фотодетекторах, светоизлучающих диодах, дисплеях, солнечных батареях, оптических усилителях, лазерах, в хемо- и биосенсорах, в биомедицинской диагностике. Более отдаленная перспектива использования КТ связана с молекулярной электроникой и квантовым компьютерингом. В КТ помимо квантово-размерного эффекта был обнаружен целый ряд новых физических явлений, таких как, многоэкситонная генерация, эффект мерцания флуоресценции, неоднородное спектральное уширение и др.

В обзорном докладе подробно рассматриваются фундаментальные основы люминесцентных свойств КТ, обсуждаются проблемы и перспективы их применения.

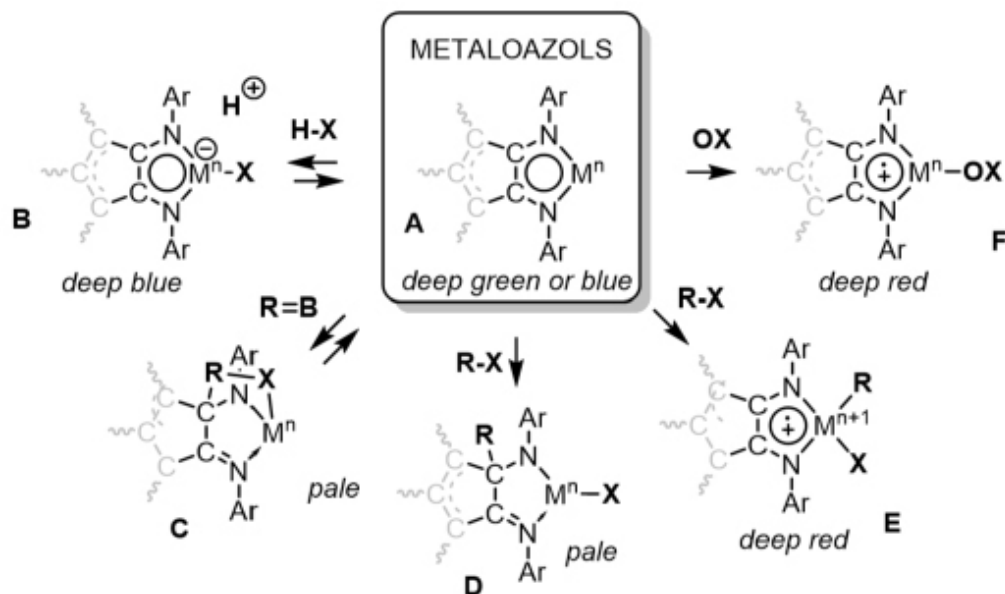
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 21-73-20245.

МЕТАЛЛОИМИДАЗОЛЫ: НОВЫЙ КЛАСС ОРГАНИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Федюшкин И.Л.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии Наук,
603950, Нижний Новгород, ул. Троишнина 49,
e-mail: igorfed@iomc.ras.ru

Двухэлектронное восстановление диазидиенов, $\text{ArN}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})=\text{NAr}$, металлами приводит к пятичленным металл-азотным гетероциклам – металлоимидазолам (MIA). Сопряжение p_z -орбиталей всех атомов цикла в этих соединениях обеспечивает образование циклической π -системы. Свойства MIA кардинально отличаются от свойств как ациклических бисамидов металлов, $(\text{R}_2\text{N})_2\text{M}$, так и безметалльных азолов. В отличие от тех и других все MIA (структурные типы **A**, **B**, **E** и **F**) глубоко окрашены; их растворы поглощают в различных областях видимого спектра, а в некоторых случаях (например, **E** и **F**) и в ближней ИК области. Реакции 2+4 (цикло)присоединения нарушают сопряжение и, как следствие, дают слабо-окрашенные продукты **C** и **D**.



Участие орбиталей атомов металлов в образовании граничных молекулярных орбиталей MID приводит к возрастанию их энергии и, как следствие, уменьшению потенциала ионизации. Поэтому все MID являются высокореакционными соединениями и взаимодействуют даже с инертными молекулами, например, CO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00369.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Ярославцев А.Б.^{а,б}

^а*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31,*

^б*АО «ТВЭЛ», 115409, Москва, Каширское шоссе, 49
e-mail: yaroslav@igic.ras.ru*

Последние годы характеризуются существенным изменением в энергетике, главными тенденциями в которой становятся энергосбережение и переход к экологически чистым, возобновляемым источникам энергии. Однако возможности использования энергии солнца, ветра и воды отличаются существенным непостоянством, в первую очередь суточными и сезонными колебаниями. Для обеспечения постоянного энергоснабжения нужны также накопители энергии, в первую очередь, металл-ионные аккумуляторы и водородный цикл. В России, как и в ряде других технологически развитых стран принята программа развития водородной энергетики и начинается строительство нескольких крупных фабрик для производства литий-ионных аккумуляторов. В этом докладе рассмотрены современные тенденции и достижения в области материалов для современных химических источников тока.

Стремление к стабильности работы литий-ионных аккумуляторов привело к смене литиевых анодов на углеродные, предотвращающие образование дендритов. Однако это существенно ограничивает энергоёмкость аккумуляторов, возможность повышения которой видится в возвращении к литиевым электродам, для обеспечения безопасности которых необходимым условием становится использование твердых электролитов (неорганических полимерных или композиционных). Разработка таких электролитов наряду с новыми катодными материалами становится ключевой проблемой для создания нового поколения литиевых аккумуляторов.

Главными задачами современной водородной энергетики является экологически чистое производство относительно дешевого водорода, его транспортировка к месту потребления и создание стабильно работающих топливных элементов толерантных к пониженной влажности и примесям монооксида углерода. Ключевую роль в решении этих проблем должны играть катализаторы и мембранные материалы. Аналогичные задачи возникают и при разработке других перспективных источников тока, включая проточные батареи и установки обратного электролиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-73-20229.

НИТРОКСИДНЫЕ, ТРИТИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ И БИРАДИКАЛЫ КАК ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ ЯДЕРНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Багрянская Е.Г., Кириллук И.А., Тормышев В.М.

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН,
 60090, г.Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 9.
 email: egbagryanskaya@nioch.nsc.ru*

Спектроскопия твердотельного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) со вращением под магическим углом (MAS – Magic Angle Spinning) является мощным методом получения информации о структуре биополимеров (белков и нуклеиновых кислот, а также их комплексов). Динамическая ядерная поляризация (ДПЯ) — это метод гиперполяризации, который широко используется для повышения чувствительности экспериментов по ядерному магнитному резонансу (ЯМР). ДПЯ основан на переносе поляризации от поляризованных неспаренных электронных спинов поляризующих агентов резонансным микроволновым магнитным излучением к ядерным спином (^1H или ^{13}C) исследуемых молекул, что позволяет увеличить соотношение сигнал/шум в спектрах ЯМР на один-два порядка.

В докладе будут рассмотрены подходы к синтезу и применению новых нитроксил-нитроксильных¹⁻⁴, тритил-нитроксильных^{1,4,5} и тритил-третил^{3,4,5} бирадикалов, синтезированных в НИОХ СО РАН. Другой очень интересный подход основан на использовании тритилов в качестве поляризующего агента биомолекул в вязких жидкостях⁷⁻⁹. Было показано, что можно получить коэффициент усиления ДПЯ на ядрах ^1H более чем 50 в вязких жидкостях при магнитном поле 9,4 Тл и температуре 315 К. В качестве поляризующих агентов были использованы радикалы в узких линиях ЭПР (водорастворимые триарилметильные радикалы)⁹. Будут приведены результаты экспериментов по исследованию механизма ДПЯ в электронных спиновых кластерах, образованных ковалентно-связанными тетратритильными радикалами¹⁰.

Литература:

- [1] S. Bothe, J. Nowag, V. Klimavicius, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 11422.
- [2] N.B. Asanbaeva, S.A. Dobrynin, D.A. Morozov, et al., *Molecules*, 2023, **28**, 1926.
- [3] N.B. Asanbaeva, L.Yu. Gurskaya, Yu.F. Polienko, et. al., *Molecule*, 2022, **27**, 3252
- [4] V.M.Tormyshev, E.G.Bagryanskaya, *Russian Chemical Bulletin*, 2021, **70**, 2278.
- [5] J. K. Sato, R. Hirao, I. Timofeev, O.A. Krumkacheva, *J. Phys. Chem.A*, 2019, **123**, 7507.
- [6] N. B. Asanbaeva, and O. Rogozhnikova, and V. M. Tormyshev, *Russian Chemical Bulletin*, 2023, **72**, 2677.
- [7] A.A. Kuzhelev, V. Denysenkov, I.M. Ahmad, et.al. *JACS*, 2023, **145**, 10268.
- [8] A.A. Kuzhelev, D. Dai, V. Denysenkov, et al. *J.Phys. Chem.C*, 2021, **125**, 25651.
- [9] D.Dai, V. Denysenkov, E. Bagryanskaya, et.al., *J. Phys. Chem. Lett.* 2023, **14**, 7059.
- [10] R.K. Chaklashiya, A.Equbal, A.Shernyukov, *J. Phys. Chem. Lett.* 2024, **15**, 5366.

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В СРЕДЕ СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Злотин С.Г., Кучуров И.В., Жарков М.Н.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 47.
e-mail: zlotin@ioc.ac.ru*

В последние десятилетия актуализируется проблема глобального загрязнения окружающей среды отходами производства и жизнедеятельности. Значительный вклад в эту негативную тенденцию вносит химическая промышленность. Одним из путей повышения экологичности химических производств, на наш взгляд, может быть замена органических растворителей в жидкофазных химических процессах на устойчивые, легко рециклизуемые и не требующие утилизации сжиженные газы, такие как диоксид углерода и низшие фреоны, например, 1,1,3-тетрафторэтан.

В докладе рассмотрено применение указанных сред в процессах тонкого органического синтеза, в том числе энантиоселективного¹, с выходом на соединения высокой молекулярной сложности, в многокомпонентных, каскадных и домино реакциях^{2,3}, для проведения индуцируемой УФ-светом прямой СН-функционализации алканов⁴ и фотокаталитического окисления спиртов⁵, а также для безотходного и безопасного нитрования органических соединений различных классов⁶. Проанализированы преимущества таких процессов и выявлены пока еще не решенные проблемы. Важно, что во всех случаях из процессов исключены органические растворители, получаемые из не возобновляемого нефтяного сырья. Их можно рассматривать как прообразы «зеленых» флюидных технологий получения социально значимых лекарств, аналогов природных соединений, энергоемких материалов, соединений другого целевого назначения.

Литература:

1. Filatova E.V.; Turova O.V.; Nigmatov A.G.; Zlotin S.G. *Tetrahedron*, 2018, **74**, 157.
2. Fauziev R.V.; Ivanov R.E.; Kuchurov I.V.; Zlotin S.G. *Green Chem.*, 2021, **23**, 10137.
3. Ivanov R.; Ivanova E.; Merkulov V.; Zharkov M.; Kuchurov I.; Zlotin S. *Eur. J. Org. Chem.*, 2023, **26**, e202300366.
4. Ivanov R.E.; Zharkov M.N.; Zlotin S.G. *ChemPhotoChem*, 2022, **6**, e202200084.
5. Merkulov V.G.; Zharkov M.N.; Turova O.V.; Ivanov R.E.; Kuchurov I.V.; Zlotin S.G. *ChemPhotoChem*, 2024, **8**, e202300233.
6. Kharchenko A.K.; Fauziev R.V.; Zharkov M.N.; Kuchurov I.V.; Zlotin S.G. *RSC Adv.*, 2021, **11**, 25841.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проекты 18-73-10207, 20-73-00230, 23-73-00071.

РАЗВИТИЕ СОВРЕМЕННЫХ БИОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ: ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Золотухина Е.В., Герасимова Е.В., Винюков А.В.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Россия, 142432, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д.1
e-mail: zolek@icp.ac.ru*

Ферменты или живые микроорганизмы в настоящее время используются в различных биоэлектрохимических устройствах в качестве катализаторов. Такие устройства разрабатываются как альтернатива электролизерам, топливным элементам, установкам электрохимического синтеза, сенсорам на традиционных неорганических или органических катализаторах. Коммерчески доступными в настоящее время являются биосенсоры различных физиологически важных веществ для персонального контроля различных заболеваний, например, сахарного диабета; сенсоры для мониторинга роста и активности микроорганизмов в биореакторах. Ключевыми задачами при развитии подобных биоэлектрохимических устройств являются повышение чувствительности и/или активности, продолжительности срока службы, перехода к малоинвазивным или неинвазивным решениям.

В исследовательской практике решаются нетривиальные задачи по подбору медиатора или электрокатализатора для сопряжения биохимической и электродной реакций, состава среды анализа и возможности ее варьирования [1,2], использованию и профилированию (оценка жизнеспособности) живых биокатализаторов. Обсуждаются решения, позволяющие получать стабильные биоэлектрохимические платформы для анализа различных веществ [3, 4].

Литература:

1. Zolotukhina E.V., Gerasimova E.V., Sorokin V.V., Levchenko M.G., Freiman A.S., Silina Y.E., *Chemosensors*, 2022, **10(8)**, 298.
2. Silina Y.E., Butyrskaya E.V., Koch M., Fink-Straube C., Korkmaz N., Levchenko M.G., Zolotukhina E.V., *Electrochimica Acta*, 2024, **497**, 144479
3. Zolotukhina E.V., Katsen-Globa A., Koch M., Fink-Straube C., Sukmann T., Levchenko M.G., Silina Y.E., *Bioelectrochemistry*, 2022, 108082.
4. Zolotukhina E.V., Butyrskaya E.V., Koch M., Herbeck-Engel P., Levchenko M.G., Silina Y.E., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, **25**, 9881-9893

ДИЗАЙН БИОСОВМЕСТИМЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С P,N-ЛИГАНДАМИ

Карасик А.А., Мусина Э.И., Мустафина А.Р., Стрельник И.Д.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, ул. Арбузова 8,
e-mail: karasik@iopc.ru*

Интерес к искусственным люминесцентным соединениям объясняется широким использованием различных излучающих устройств в повседневной жизни людей. Комплексы переходных металлов наиболее подходят для создания люминесцентных сенсоров из-за относительно высоких значений Q_{L} , длительного срока службы и чувствительности их фосфоресценции к изменениям в координационной сфере. Среди лигандов, эффективно используемых для создания таких комплексов, особую роль играют фосфинопиридины и другие фосфины с хромофорными функциональными группами. В нашей лаборатории для создания люминесцентных координационных соединений переходных металлов используются гетероциклические фосфины с экзоциклическими хромофорными группами. На основе таких лигандов был получен широкий ряд моно-, би-, тетра- и гексаядерных комплексов золота (I) и меди (I). Для этих соединений наблюдается фосфоресценция в широком интервале длин волн, включая инфракрасный диапазон¹ и редкую двухполосную белую эмиссию.^{2,3} Продемонстрирована возможность использования как самих комплексов, так и биосовместимых материалов, созданных за счет их иммобилизации на полиэлектролитной матрице в качестве сенсоров на pH, температуру⁴, присутствие органических растворителей⁵, а также для подсвечивания клеточных органелл в конфокальной микроскопии и генерации активных форм кислорода в раковых клетках.^{6,7} Это делает представленные комплексы перспективными строительными блоками для дизайна люминесцентных материалов для биомедицинского применения.

Литература:

1. Shamsieva A.V. et al. *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 7698.
2. Strel'nik I.D. et al. *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 1048.
3. Dayanova I.R. et al., *Inorg. Chem.*, 2021, **60**, 7, 5402.
4. Kalinichev A.A. et al. *Sensors and Actuators A*, 2021, **325**, 112722.
5. Strel'nik I.D. et al. *Chem. Eur. J.*, 2022, e202202864.
6. Faizullin B.A. et al. *Inorganics*, 2023, **11**, 141.
7. Faizullin B.A. et al. *Discover Nano*, 2023, **18**, 133.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-13-00147.

ТЕТРИЛЕНА НА ОСНОВЕ КООРДИНИРУЮЩИХ ЛИГАНДОВ: СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Карлов С.С.

МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3
e-mail: s.s.karlov@chemistry.msu.ru

Начиная с середины 70-х годов 20-го века, когда в ходе пионерских работ М.Лапперта были получены достаточно стабильные органические (или содержащие органические заместители) производные элементов 14-й группы в степени окисления +2, также называемые тетриленами, эти соединения изучаются достаточно активно. Стабилизация низковалентного центра возможна как за счет электронных факторов (донирование неподеленной электронной пары атома заместителя на вакантную орбиталь, т.е. так называемая термодинамическая стабилизация), и стерических факторов (объемные заместители, т.е. так называемая кинетическая стабилизация). В настоящее время в фокусе исследователей находятся как использование тетриленов в качестве катализаторов различных процессов (полимеризация, цианосилилирование, гидроборирование и др.), так и получение из них более сложных по структуре металлоорганических производных.

Крайне важными являются исследования, направленные на нахождение корреляций между структурой тетрилена и его химическими свойствами. В докладе будут представлены как работы автора с коллегами¹, так и другие данные, представленные в литературе, посвященные исследованию электронной структуры стабильных тетриленов и их реакционной способности в реакциях окислительного присоединения, в частности изучению станиленов, гермиленов и плюмбиленов на основе би-, три и тетрадентатных лигандов, которые образуют одну или две ковалентные связи с атомом элемента 14-й группы. Скорости указанных выше реакций зависят в первую очередь от электронных свойств центрального атома, а также от его стерической доступности².

Литература:

1. Карлов С.С., Зайцева Г.С., Егоров М. П. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2019, 1129.
2. Shangin P.G., Akyeva A.Y., Vakhrusheva D.M., Minyaev M.E., Mankaev B.N., Balycheva V.A., Lalov A.V., Egorov M.P., Karlov S.S., Syroeshkin M.A. *Organometallics*, 2023, **42**, 2541.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00202.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ И ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Комлев В.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
119334, г. Москва, Ленинский проспект, дом 49,
e-mail: komlev@mail.ru*

Выполнен цикл комплексных исследований по разработке фундаментальных основ технологии создания биоматериалов на основе фосфатов кальция для замещения и регенерации тканей и органов человека. Разработан широкий спектр материалов медицинского назначения, различающихся по химическому, фазовому составу, структуре, механическим, химическим и биологическим свойствам, назначению для применения.

В частности, разработаны принципы формирования архитектуры, микро- и наноструктуры пористых керамических и композиционных материалов, обеспечивающих высокие механические свойства в сочетании с клинической эффективностью при хирургических вмешательствах; разработаны и изучены фундаментальные основы методов повышения прочности пористой биокерамики, в частности посредством инфильтрации биосовместимых полимеров в керамические каркасы; созданы биосовместимые резорбируемые гибридные композиты на основе биополимеров и фосфатов кальция с высокими механическими свойствами; изучены фундаментальные проблемы формирования структуры и свойств керамики на основе фосфатов кальция при физиологических температурах с использованием принципа реакционного твердения в вяжущих системах компонентов; созданы биосовместимые материалы на основе фосфатов кальция-магния, допированных редкоземельными элементами, для лечения и неинвазивной диагностики; разработаны инновационные методы аттестации биоматериалов с использованием микротомографии и компьютерного моделирования, позволяющие предсказывать структурные свойства материалов. Развита основа технологий аддитивного производства неорганических материалов, в том числе трехмерная печать ген-активированных персонализированных тканеинженерных конструкций. Проведены клинические испытания и внедрение в клиническую практику первого в мире ген-активированного материала для лечения пациентов с повреждениями костей. Впервые в мире синтезированы образцы костных тканей методом трехмерной фабрикации на орбитальной Международной космической станции. Показано, что в условиях невесомости возможно изучать сложные биологические процессы и создавать тканеинженерные конструкции с высоким регенеративным потенциалом.

Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ № 23-63-10056.

ДИОКСИД ХЛОРА – НОВЫЙ СЕЛЕКТИВНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Кучин А.В., Лезина О.М., Логинова И.В., Рубцова С.А., Чукичева И.Ю.

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской Академии Наук,
 167000, Сыктывкар, ул. Первомайская 48,
 e-mail: chukichevaiy@mail.ru*

Один из самых популярных методов для функционализации разных классов соединений – процесс окисления. Использование диоксида хлора (ClO_2) в качестве реагента-окислителя, производимого в промышленных масштабах для отбеливания целлюлозы и обеззараживания воды, представляет интерес с фундаментальной и практической точек зрения. Обладая такими особенностями строения, как наличие неспаренного электрона и двух реакционных центров (хлор и кислород), он имеет свойства отличные от других окислителей. Будучи хорошо растворимым как в воде, так и в органических растворителях, ClO_2 позволяет проводить реакции в различных средах.

Нами исследованы реакции моно- и полифункциональных терпеновых тиолов, дисульфидов или тиацетатов пинановой, карановой, ментановой и борнмановой структур с ClO_2 ¹⁻⁴. Показано влияние структуры субстрата и условий проведения синтеза на направление, хемо- и стерео-селективность реакций. Выявлены особенности окисления алкилфенолов при использовании различных условий реакции, в том числе каталитических систем^{5,6}. При взаимодействии алкилфенолов с ClO_2 происходит образование хинонов и продуктов окислительного хлорирования. Выход хинонов зависит от положения заместителей в ароматическом кольце исследуемых фенолов.

Литература

1. Kutchin A.V., Rubtsova S.A., Lezina O.M., Sudarikov D.V., Frolova L.L., Loginova I.V., Popov A.V., Grebyonkina O.N. *Pure Appl. Chem.*, 2017, **89**, 1379.
2. Гребенкина О.Н., Лезина О.М., Измestьев Е.С., Фролова Л.Л., Рубцова С.А., Кучин А.В. *Журн. орган. химии*, 2019, **55**(10), 1510.
3. Lezina O.M., Subbotina S.N., Rubtsova S.A., Sudarikov D.V. *Molecules*. 2021, **26**, 5245.
4. Субботина С.Н., Лезина О.М., Гребенкина О.Н., Судариков Д.В., Слепухин П.А., Рубцова С.А. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2023, **72**(9), 2224.
5. Кучин А.В., Федорова И.В., Логинова И.В., Чукичева И.Ю. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2023, **72**(1), 202.
6. Логинова И.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Кучин А.В. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2024, **73**(6).

Работа выполняется при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (гос. задание № 122040600073-3).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Ломоносов И.В.

*Институт проблем химической физики Российской Академии Наук,
142432, Черноголовка, пр. Акад. Семенова 1,
e-mail: ivl143@yandex.ru*

Согласно современным представлениям¹, более 90% наблюдаемого вещества Вселенной находится в условиях экстремально высоких давлений и температур. Вопросы поведения структуры вещества при экстремальных условиях, ожидаемые новые химические эффекты, методы получения экстремальных состояний в лабораторных условиях и исследования физико-химических свойств веществ рассмотрены в обзоре².

В докладе обсуждается состояние проблемы экспериментального и теоретического изучения фундаментальных физико-химических свойств веществ при экстремальных условиях, описания физико-химических превращений, фазовых границ плавления и испарения, эффектов перестройки электронной структуры, ионизации, металлизации и диэлектризации.

Приводятся результаты расчетов свойств металлов и конструкционных материалов с помощью широкодиапазонных моделей физико-химических свойств в сопоставлении с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными при экстремальных условиях. Обсуждаются вопросы численного моделирования физико-химических процессов различной природы в условиях мощного энерговыделения, внедрения моделей свойств в численные коды, качества описания и достоверности расчетных результатов. Приводятся примеры 3-х и 2-х мерного численного моделирования высокоэнергетических процессов, указывается важность надежного описания физико-химических свойств вещества в широкой области фазовой диаграммы.

Обсуждаются вопросы разработки, функционирования и представления экспериментальных данных и аппроксимаций термодинамических свойств веществ в виде онлайн-банка данных.

Работа выполнена в рамках проекта "Суперкомпьютерное численное моделирование высокоскоростных ударов по искусственным космическим объектам и Земле", Соглашение № 21-72-20023 (проект № 21-72-20023).

Литература:

1. Fortov, V.E. Thermodynamics and equations of state for matter: from ideal gas to quark-gluon plasma. London: World Scientific, 2016. - 555p.
2. Фортвов В.Е., Минцев В.Б. *Успехи химии*, 2013, **82**, 597.

ПОДХОДЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЛИГАНД-РЕЦЕПТОРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: РОЛЬ ЛИГАНДНОГО ДИСПЛЕЯ

**Нифантьев Н.Э., Крылов В.Б., Титова А.Д., Яшунский Д.В., Гербст А.Г.,
Аргунов Д.А., Денисова Е.М., Камнева А.А., Волков Т.М., Цветков Ю.Е.**

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
11999, г. Москва, Ленинский просп., д. 47,
e-mail: nen@ioc.ac.ru*

Разработка эффективных методов оценки специфичности распознавания лигандов клеточными рецепторами до сих пор требует развития. Одной из наиболее сложных задач в этой связи является развитие точных методов для характеристики распознавания углеводных лигандов белковыми рецепторами, что важно для выбора лигандов при дизайне гликовакцин и диагностических систем для профилактики и выявления инфекций.

Во многих публикациях сообщается о противоречивых данных по специфичности известных антител и лектинов, публикуются частично или полностью несовпадающие результаты, как и переоцененные величины специфичностей рецепторов. В докладе будут обсуждаться недавние примеры таких случаев и показана важность использования синтетических олигосахаридов требуемого строения в качестве антигенных лигандов (для примеров см. ссылки 1-7). Значение плотности нанесения, эквимольности и эффективной пространственной презентации анализируемых лигандов, как и их мультимерности, будут обсуждаться на примерах исследования распознавания грибковых и бактериальных антигенных полисахаридов антителами и лектиновыми рецепторами.

Литература:

1. Krylov V.B., Nifantiev N.E. *Curr. Top. Microbiol. Immunol.*, **2020**, 425, 1-16.
2. Krylov V.B., Nifantiev N.E. *Drug Discov. Today: Technol.*, 2020, 35-36, 35-43.
3. Kazakova E.D., Yashunsky D.V., Krylov V.B., Bouchara J.-P., Cornet M., Valsecchi I., Fontaine T., Latgé J.-P., Nifantiev N.E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 1175-1179.
4. Krylov V.B., A.S. Solovov, I.A. Puchkin, D.V. Yashunsky, A.V. Antonets, O.Y. Kutsevalova, Nifantiev N.E. *J. Fungi*, **2021**, 7, 504.
5. Krylov V.B., Gómez-Redondo M., Solovov A.S., Yashunsky D.V., Brown A.J.P., Stappers M.H.T., Gow N.A.R., Ardá A., Jiménez-Barbero J., Nifantiev N.E. *Cell Surf.*, **2023**, 10, 100109.
6. Tsvetkov Y.E., Volkov T.M., Eremin S.A., Sklyarov O.D., Kulakov Y.K., Krylov V.B., Nifantiev N.E. *Front. Chem.*, **2024**, 12, doi:10.3389/fchem.2024.1424157
7. Mukhametova L.I., Zherdev D.O., Kuznetsov A.N., Yudina O.N., Tsvetkov Y.E., Eremin S.A., Krylov V.B., Nifantiev N.E. *Biomolecules*, **2024**, 14, doi:10.3390/biom14020170

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-03-2024-401/3 от 30.05.2024).

ПРЕДСКАЗАНИЕ И ОБЪЯСНЕНИЕ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ЯВЛЕНИЙ

Оганов А.Р.

Сколковский Институт Науки и Технологий, Большой бульвар 30с1, Москва 121205, Россия,

Появление надежных методов предсказания кристаллической структуры привело к возможности предсказывать также стехиометрию стабильных соединений, включая как кристаллы, так и молекулы и нанокластеры. В докладе будет рассказано о нескольких наиболее важных результатах последних лет:

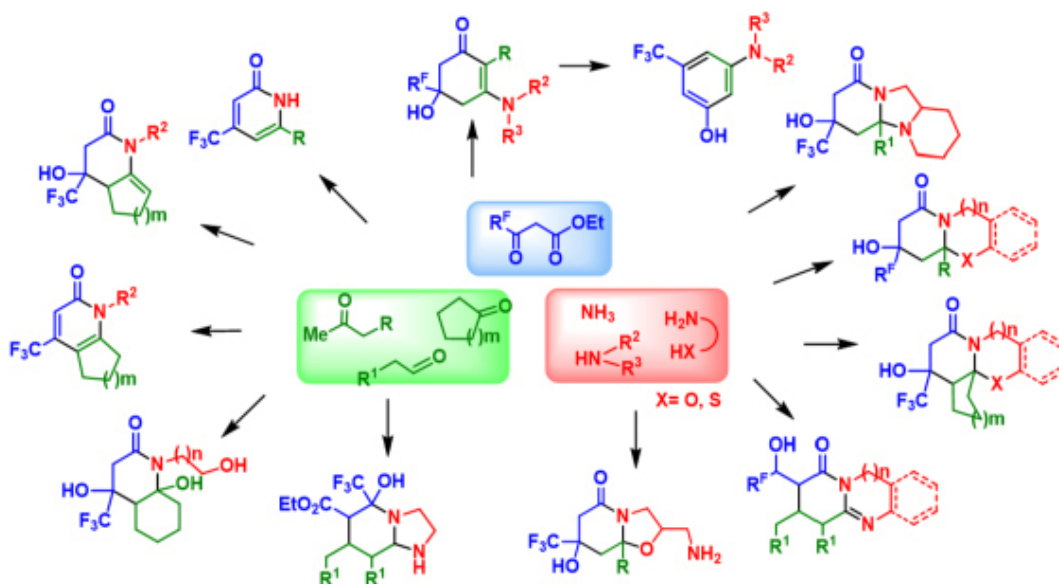
1. Открытие аномальных соединений, таких, как Na_3Cl , NaCl_7 , и рекордные высокотемпературные сверхпроводники – H_3S , YH_6 , CaH_6 , ThH_{10} , LaH_{10} .
2. Открытие неожиданных явлений под давлением – таких, как появление прозрачной неметаллической модификации натрия и значительная реакционная способность гелия под давлением.
3. Объяснение этих и других явлений на основе недавно разработанных шкал электроотрицательности и химической жесткости элементов.
4. Предсказание стабильных молекул – в частности, бора, серы и фосфора (в сравнении с кристаллическими аллотропами этих элементов), а также органических молекул в системе C-H-N-O.

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ ПОЛИФТОРАЛКИЛ-3-ОКСОЭФИРОВ С α -МЕТИЛЕНКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И АМИНАМИ КАК НОВЫЙ ИНСТРУМЕНТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Салютин В.И., Горяева М.В., Куц С.О., Бургарт Я.В.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620108, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22,
e-mail: saloutin@ios.uran.ru

В докладе всесторонне обсуждается новый универсальный мультикомпонентный подход к биологически перспективным фторсодержащим гетеро- и карбоциклическим структурам, основанный на автокатализируемой одnoreакторной домино-реакции полифторалкил-3-оксоэфиров с α -метиленкарбонильными соединениями и аминами¹⁻⁴.



Литература:

1. Kushch, S.O.; Goryaeva, M.V.; Surnina, E.A.; Burgart, Ya.V.; Ezhikova, M.A.; Kodess, M.I.; Slepukhin, P.A.; Saloutin, V.I. *Asian J. Org. Chem.*, 2022, **11**, e202100709.
2. Goryaeva, M.V.; Kushch, S.O.; Burgart, Ya.V.; Kodess, M.I.; Slepukhin, P.A.; Krasnykh, O.P.; Zarubaev, V.V.; Shtro, A.A.; Saloutin, V.I. et al. *Org. Biomol. Chem.*, 2021, **19**, 9925.
3. Goryaeva, M.V.; Kushch, S.O.; Khudina, O.G.; Burgart, Ya.V.; Kudyakova, Yu.S.; Ezhikova, M.A.; Kodess, M.I.; Slepukhin, P.A.; Sadretdinova, L.Sh.; Evstigneeva, N.P.; Gerasimova, N.A.; Saloutin V.I. *Org. Biomol. Chem.*, 2019, **17**, 4273.
4. Goryaeva, M.V.; Burgart, Ya.V.; Ezhikova, M.A.; Kodess, M.I.; Slepukhin, P.A.; Saloutin, V.I. *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 6306.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 24-13-00427) и в рамках государственного задания (тема № 124020500044-4).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ Ln-MOF ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ И ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Юй С.,^{а,б} Павлов Д.И.,^{а,б} Потапов А.С.,^{а,б} Федин В.П.^{а,б}

^а Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, проспект Лаврентьева 3

^б Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова 1,

e-mail: cluster@niic.nsc.ru

В условиях дальнейшей индустриализации загрязнение тяжелыми металлами и органическими токсикантами создают угрозу окружающей среде и физическому здоровью человека. Поэтому существует острая необходимость в разработке сенсорных материалов, которые могут быстро обнаруживать очень низкие количества органических и неорганических загрязнителей. В нашей работе получена серия монометаллических и биметаллических Ln-MOF с эффективной и перестраиваемой фотолюминесценцией на основе 5,5'-(пиридин-2,6-диилбис(окси))диизофталевой и 4-(3,5-дикарбоксифеноксид)изофталевой кислот [1-4]. Эти соединения демонстрируют превосходную стабильность в воде в широком диапазоне pH, высокую термостойкость стабильность и высокие квантовые выходы фотолюминесценции. Кроме того, они продемонстрировали превосходные сенсорные свойства благодаря эффекту гашения люминесценции с исключительно низкими пределами обнаружения Fe³⁺, антибиотика офлоксацина и фитотоксиканта госсипола. Примечательно, что Tb-MOF является первым высокоэффективным сенсором, который позволяет определять следовые количества госсипола в воде, а также может визуализировать и количественно определять госсипол в пищевом хлопковом масле, что доказывает его большой потенциал для практического применения.

Литература:

1. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Guselnikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202306680.
2. Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P., *J. Hazardous Materials*, 2023, **452**, 131289.
3. Yu X., Ryadun A.A., Kovalenko K.A., Guselnikova T.Y., Ponomareva V.G., Potapov A.S., Fedin V.P., *Dalton Trans.*, 2023, **52**, 8695.
4. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Guselnikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P., *Adv. Mat.*, 2024, 2311939.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ И ДИЗАЙНЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР

Федин М.В., Сагдеев Р.З.

*Международный томографический центр СО РАН, 630090, Новосибирск, Институтская 3а,
e-mail: mfedin@tomo.nsc.ru*

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является высокоинформативным методом в современной химии, позволяющим изучать и оптимизировать магнитные, структурные и функциональные свойства наноструктур и наноматериалов. В недавнем цикле наших работ был развит ряд новых подходов к изучению микро/нанопористых сред,¹ включая металл-органические каркасы (МОК),^{2,3} пористые органокремниевые материалы,^{4,5} стекла ионных жидкостей и композиты с их участием.⁶ В частности, метод инкапсулированного в МОК спинового зонда открывает множество возможностей для изучения и оптимизации данных материалов в задачах селективной сорбции, разделения смесей изомеров, создания сенсоров давления и каталитических систем. Функциональные свойства пористых органокремниевых материалов с нанесенными стабильными радикалами могут быть исследованы с помощью ЭПР и оптимизированы как для задач квантовых вычислений,⁴ так и с целью экологических приложений в селективной сорбции оксида азота из воздуха.⁵ Комбинированное применение импульсных и стационарных методик ЭПР позволяет получать уникальную информацию о структурировании ионных жидкостей на нанометровой шкале.⁶

В докладе будут представлены ключевые результаты, полученные за последние несколько лет, и обсуждены перспективы применения ЭПР спектроскопии в исследовании и дизайне новых функциональных наноструктур.

Литература:

1. Федин М.В. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2023, **72**, 312.
2. Poryvaev A.S., Sagdeev R.Z., Fedin M.V. et.al. *Chem. Sci.*, 2024, 10.1039/D3SC05724K
3. Polyukhov D.M., Poryvaev A.S., Fedin M.V. et.al. *ACS Energy Lett.*, 2022, **7**, 4336.
4. Poryvaev A.S., Fedin M.V. et.al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 8683.
5. Poryvaev A.S., Fedin M.V. et.al. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2023, **15**, 5191.
6. Иванов М.Ю., Суровцев Н.В., Федин М.В. *Успехи химии*, 2022, **91**, RCR5031.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00119.

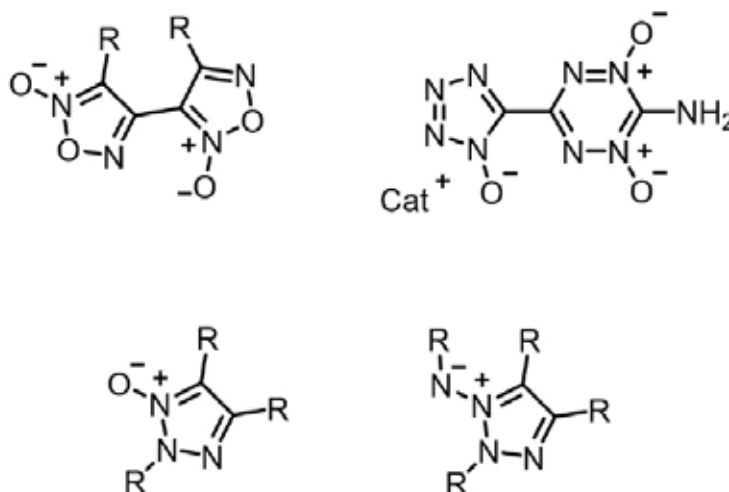
ДОСТИЖЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ПОЛИАЗОТНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ферштат Л.Л.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: fershtat@ioc.ac.ru*

Современный этап развития науки и технологий обуславливает необходимость постоянного поиска новых органических материалов с улучшенными прикладными свойствами. С точки зрения молекулярного строения таких органических материалов, одним из наиболее перспективных классов соединений являются сопряженные полигетероатомные гетероциклические системы. Такие структуры, как правило, обладают рядом преимуществ, включая высокую термическую стабильность, сбалансированность физико-химических и фотофизических свойств. Такой обширный потенциал органических молекулярных систем, построенных на основе азотсодержащих гетероциклов, объясняет их многоцелевое использование в различных наукоемких сферах деятельности. Поэтому разработка новых подходов к направленному конструированию полиазотных гетероциклических систем сохраняет высокую актуальность.

В настоящем докладе будут представлены последние достижения нашей научной группы по разработке новых методов синтеза полиазотных гетероциклических структур различного назначения. За последние 5 лет нам удалось создать перспективные синтетические стратегии сборки самых разнообразных гетероциклических систем, к числу которых относятся 1,2,5-оксадиазолы и их *N*-оксиды (фуразаны и фуроксаны), 1,2,3-триазол-1-оксиды и мезоионные 1,2,3-триазол-1-имины, а также стабильные гетероциклические радикалы (радикалы Блаттера и вердазилы).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-43-00090.

ШЕСТИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ – ОРИГИНАЛЬНЫЙ КЛАСС КРАСНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Брылев К.А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева 3,
e-mail: brylev@niic.nsc.ru*

Октаэдрические кластерные комплексы, описываемые общими формулами $[\{Mo_6X_8\}L_6]^n$ и $[\{Re_6Q_8\}L_6]^m$ ($X = Cl, Br$ или I ; $Q = S$ или Se ; L = апикальные неорганические или органические лиганды), гармонично сочетают перспективные для различных приложений химические и физические свойства¹⁻³. В частности, такие комплексы демонстрируют высокую химическую и фотостабильность кластерных ядер $\{Mo_6X_8\}^{4+}$ и $\{Re_6Q_8\}^{2+}$, которые ответственны за триплетную возбужденное состояние люминесценции. Соединения на основе данных кластеров характеризуются широкими спектрами люминесценции, простирающимися в красной/ближней инфракрасной области (от ~550 до более 950 нм), впечатляющими для неорганических материалов квантовыми выходами эмиссии и являются эффективными фотосенсибилизаторами генерации синглетного кислорода. Различные исследовательские группы подтвердили биосовместимость и низкую токсичность различных октаэдрических металлокластерных комплексов. Все вместе эти свойства делают октаэдрические кластерные комплексы молибдена и рения привлекательными объектами для создания люминесцентных материалов и для биомедицинских приложений, например, в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и люминесцентных маркеров для биовизуализации.

Некоторые подробности о синтезе, строении и свойствах различных люминесцентных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, а также материалов на их основе будут представлены в докладе.

Литература:

1. Cordier, S.; Molard, Y.; Brylev, K.A.; Mironov, Y.V.; Grasset, F.; Fabre, B.; Naumov, N.G. *J. Cluster Sci.* 2015, **26**, 53.
2. Kirakci, K.; Shestopalov, M.A.; Lang, K. *Coord. Chem. Rev.*, 2023, **481**, 215048.
3. Vorotnikova, N.A.; Vorotnikov, Y.A.; Shestopalov, M.A. *Coord. Chem. Rev.*, 2024, **500**, 215543.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-73-20196-П.

МЕХАНИЗМ ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ: ПРЯМАЯ СОГЛАСОВАННАЯ РЕАКЦИЯ ПО ПРАВИЛАМ ВУДВОРДА–ХОФФМАНА И ОБРАТНАЯ СТУПЕНЧАТАЯ РЕАКЦИЯ РАСКРЫТИЯ ЦИКЛА ПО МЕХАНИЗМУ ПРЕДИССОЦИАЦИИ

Будыка М.Ф.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1,
e-mail: budyka@icp.ac.ru*

Реакция [2+2] фотоциклоприсоединения (ФЦП) этилена, приводящая к образованию циклобутана – одна из фундаментальных реакций, широко используемая в органической химии. Согласно симметрии молекулярных орбиталей, основное состояние двух молекул этилена, участвующих в реакции ФЦП, коррелирует с возбужденным состоянием циклобутана, и наоборот. Поэтому считается, что и прямая, и обратная реакции подчиняются правилам Вудворда–Хоффмана для согласованных перициклических реакций, т.е. запрещены в основном состоянии (термически), но разрешены в возбужденном состоянии (фотохимически).

Однако для замещенных этиленов, в которых двойная связь включена в общую цепь π -сопряжения, эта схема справедлива только для прямой реакции. В этом случае длинноволновая полоса поглощения (ДВПП) определяется всей сопряженной π -системой, и "этиленовое" $\pi\pi^*$ -возбужденное состояние, необходимое для протекания реакции ФЦП, заселяется при облучении сравнительно мягким светом в области ДВПП.

Обратная реакция ретро-ФЦП требует возбуждения циклобутана в $\sigma\sigma^*$ -возбужденное состояние, которое может быть заселено только при облучении жестким УФ-светом. ДВПП замещенного циклобутана определяется поглощением заместителей. В этом случае при облучении светом в области ДВПП сначала заселяется связывающее $\pi\pi^*$ -возбужденное состояние, в котором энергия возбуждения локализована на заместителе. Далее должен произойти перенос энергии на циклобутановое ядро и её локализация на σ -связи циклобутана, что приводит к разрыву связи и раскрытию цикла. Переход со связывающего на диссоциативный терм соответствует механизму преддиссоциации. Очевидно, что механизм преддиссоциации является общим для большинства практически важных циклобутанов, в которых при облучении светом возбуждается π -система заместителя, а не σ -система циклобутанового ядра.

Работа выполнена по теме государственного задания № 124013000686-3 при финансовой поддержке РФФ, проект 22-23-00482.

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ И МОДИФИКАЦИИ ПОЛИФТОРФЛАВОНОВ

Бургарт Я.В., Панова М.А., Щербаков К.В., Салютин В.И.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620108, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22/20,
e-mail: burgart@ios.uran.ru

В докладе обсуждаются методы получения и трансформации структурно разнообразных полифторфлавонов. Показан полифункциональный характер 3-карбонилполифторфлавонов в превращениях с широким рядом аминов, поскольку для них характерны реакции по электрофильным центрам С2, С7 и С9. При этом превращения по центру С2 проходят с раскрытием гетерокольца, давая аминокетоны или новые бензопираны в зависимости от карбонильной функции. Для 3-незамещенных флавонов характерны реакции S_NAr^F по полифторароматическому фрагменту с возможностью регулируемого замещения атомов фтора^{1,2}. Для бромсодержащих фторфлавонов показана возможность функционализации в реакциях кросс-сочетания³.

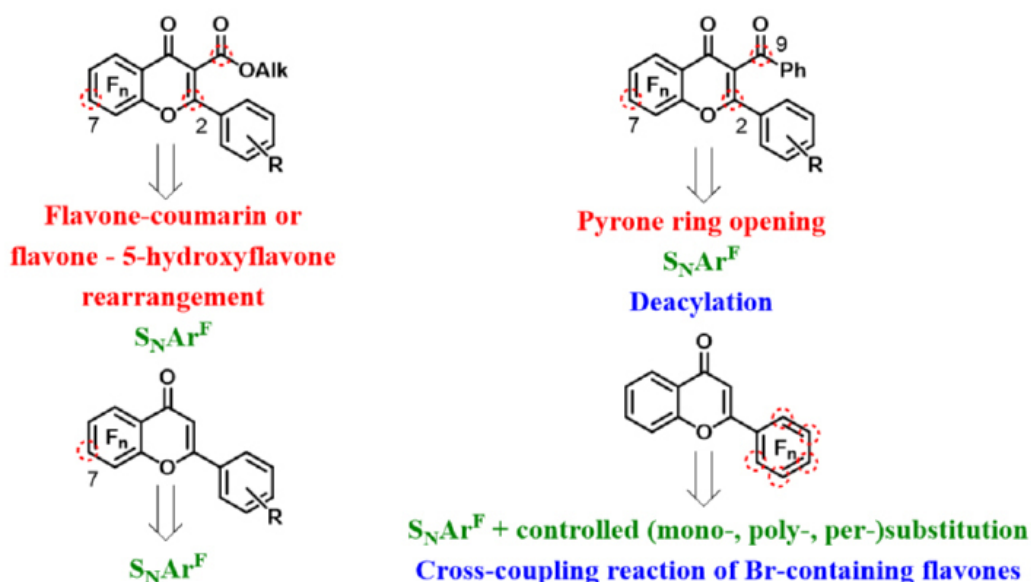


Рисунок 1. Возможные пути модификации полифторфлавонов

Литература

1. Panova M.A., Shcherbakov K.V., Zhilina E.F., Burgart Y.V., Saloutin V.I. *Molecules*, 2023, **28**, 869.
2. Panova M.A., Shcherbakov K.V., Burgart Y.V., Saloutin V.I. *J. Fluorine Chem.*, 2022, **263**, 110034
3. Shcherbakov K.V., Panova M.A., Burgart Y.V., Zarubaev V.V., Gerasimova N.A., Evstigneeva N.P., Saloutin V.I. et al. *ChemistrySelect*, 2022, **7**, e202201775.

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № 124020500047-5).

1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ: УНИВЕРСАЛЬНАЯ СИНТЕТИЧЕСКАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ

Бутов Г.М.^{а,б}, Мохов В.М.^а, Новаков И.А.^а

^аВолгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия.

^бВолжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета, Волжский, Россия
e-mail: butov@post.volpi.ru

Перспективной стратегией в синтезе функциональных соединений каркасной структуры является использование в реакциях 1,3-дегидроадамантиана (тетрацикло[3.3.1.1.3,7.0.1,3]-декан; 1,3-ДГА, мостиковый [3.3.1]пропеллан) и его производных, которые в химических превращениях способны к восстановлению адамантановой структуры.

Приводятся сведения о способах синтеза 1,3-ДГА и его гомологов, некоторые спектральные характеристики, вероятные интермедиаты, генерируемые из 1,3-ДГА.

Предложена классификация реакций с участием 1,3-ДГА. Это реакции, протекающие с разрывом или сохранением пропеллановой связи. Реакции разрыва пропеллановой связи приводят к восстановлению адамантанового каркаса и являются ключевыми в синтезе различных моно- и дизамещенных производных адамантана, в том числе труднодоступных соединений. Реакции с сохранением пропеллановой связи связаны с участием функциональных групп у третичных атомов углерода C₅ и C₇. Круг таких превращений 1,3-ДГА малочислен.

Рассматриваются реакции 1,3-ДГА с рядом различных органических соединений, содержащих функциональные группы. Проведена сравнительная оценка реакционной способности 1,3-ДГА по отношению к СН-, NH-, OH- и SH- кислотам, а также аренам, гетероциклическим соединениям, гидантоинам. Обсуждаются вероятные механизмы реакций с участием 1,3-ДГА в зависимости от природы субстрата.

Особое внимание уделено реакциям 1,3-ДГА с различными слабыми и сильными С-Н –кислотами, позволяющие легко образовывать С-С_{Ад} – связи с получением труднодоступных производных адамантана. Для субстратов с активированной метиленовой группой замещение С-Н связи на 1-адамантильный заместитель в реакциях с 1,3-ДГА приводит к возникновению хиральности.

Приводятся некоторые примеры тримолекулярных реакций 1,3-ДГА с субстратами, протекающие с внедрением молекул растворителя (диэтиловый эфир, ТГФ, диоксан).

Разработаны новые хемо- и региоселективные методы одностадийного введения 1-адамантильной группы в молекулы различных субстратов. Отмечаются преимущества использования 1,3-ДГА в реакциях – малостадийность, атомарная точность и «зеленая химия».

Приводятся результаты использования полученных по реакциям с участием 1,3-ДГА соединений в различных областях: медицинская химия, полимерные материалы и других.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20123).

ПОДВИЖНОСТЬ ВОДЫ И КАТИОНОВ В СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКАХ ПО ДАННЫМ ЯМР

Волков В.И.

*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Черноголовка, проспект Академика Семенова 1,
e-mail: vitwolf@mail.ru*

Для понимания механизма ионного транспорта в ионообменных системах необходимо рассмотреть взаимосвязь структуры ионогенных каналов, гидратации ионов и подвижности молекул воды и катионов в пространственных масштабах от десятых долей нанометров до микрон. Такие возможности предоставляют методы ЯМР. Сравнение локальной подвижности катионов и их макроскопической самодиффузии позволяет установить морфологию транспортных каналов. Числа гидратации катионов рассчитываются из температурных зависимостей химических сдвигов ядер ^1H молекул воды. Долю контактных (разделенных) ионных пар сульфогруппа-катион измеряют на основе анализа спектров ЯМР ^7Li , ^{23}Na и ^{133}Cs . Локальную подвижность молекул воды и катионов лития, натрия, цезия и их коэффициенты самодиффузии оценивают из данных спиновой релаксации и метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля на ядрах ^1H , ^7Li , ^{23}Na и ^{133}Cs . Такая серия исследований была выполнена на мембранах Нафион и мембранах МСК на основе полиэтилена и привитого сульфированного полистирола. Установлено, что макроперенос контролируется движениями ионов около сульфогрупп. Трансляционное перемещение катионов лития осуществляется в результате перестройки водородных связей молекул воды (гидратации), что объясняет симбатность поведения самодиффузии молекул воды и катионов. Можно предположить, что, в отличие от катионов Li^+ и Na^+ , катион цезия непосредственно перескакивает между сульфогруппами. Основные результаты опубликованы в наших работах¹⁻⁴.

Литература

1. Volkov, V.I.; Chernyak, A.V.; Gnezdilov, O.I.; Skirda, V.D. Solid State Ionics 2021, **364**, 115627
2. Volkov, V.I.; Slesarenko, N.A.; Chernyak, A.V.; Zabrodin, V.A.; Golubenko, D.V.; Tverskoy, V.A.; Yaroslavtsev, A.B Membranes and Membrane Technologies 2022, **4**, 189.
3. Slesarenko, N.A.; Chernyak, A.V.; Avilova, I.A.; Zabrodin, V.A.; Volkov, V.I. Mendelev Communications 2022, **32**, 534.
4. Slesarenko, N.A.; Chernyak, A.V.; Avilova, I.A.; Tarasov, V.P.; Volkov, V.I. Mendelev Communications 2023, **33**, 215.

Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер гос. регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008)

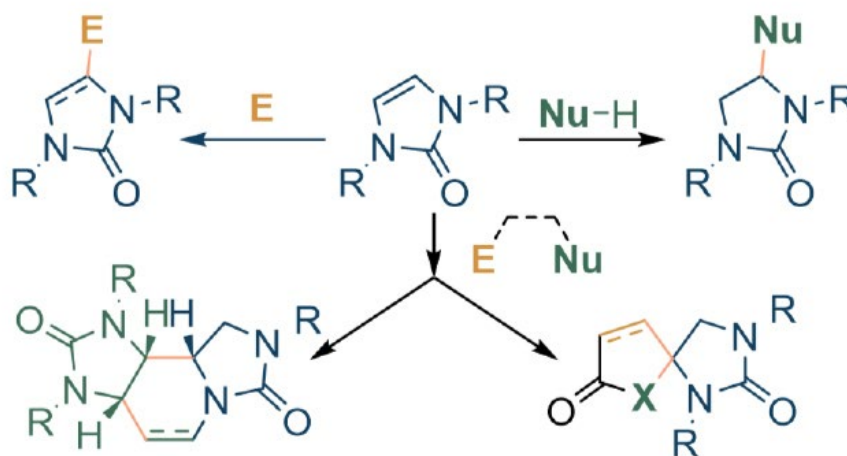
ХИМИЯ ИМИДАЗОЛИН-2-ОНОВ – ДОСТИЖЕНИЯ, ВЫЗОВЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

**Газизов А.С.,^а Кузнецова Е.А.,^{а,б} Камалетдинов А.З.,^б Чугунова Е.А.,^а
Смолобочкин А.В.,^а Бурилов А.Р.,^а Пудовика М.А.^а**

^аИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, Российская Федерация, Казань, ул. Арбузова, 8,
e-mail: agazizov@iopc.ru

^бКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Российская Федерация, Казань, ул.К.Маркса, 68.

Структурный фрагмент имидазолин-2-она часто встречается в биологически активных соединениях и является ключевой частью многих лекарственных препаратов. Тем не менее, химия имидазолин-2-онов до настоящего момента была изучена весьма слабо и фрагментарно. Представленный доклад обобщает результаты наших исследований в этой области и демонстрирует возможности имидазолинонов в синтезе различных полициклических структур, в том числе фосфорсодержащих гетероциклов, 1-4 имеющиеся на данный момент ограничения, а также возможные способы их преодоления и обозначает перспективные направления исследований.



Литература:

1. A.S. Gazizov, E.A. Kuznetsova, A.Z. Kamaletdinov, A. V. Smolobochkin, O.A. Lodochnikova, D.P. Gerasimova, A.R. Burilov, M.A. Pudovik. *Org. Chem. Front.*, 2023, **10**, 4550.
2. E.A. Kuznetsova, A. V. Smolobochkin, T.S. Rizbayeva, A.S. Gazizov, J.K. Voronina, O.A. Lodochnikova, D.P. Gerasimova, A.B. Dobrynin, V. V. Syakaev, D.N. Shurpik, I.I. Stoikov, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, O.G. Sinyashin. *Org. Biomol. Chem.*, 2022, **20**, 5515.
3. A.S. Gazizov, A. V Smolobochkin, E.A. Kuznetsova, D.S. Abdullaeva, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, A.D. Voloshina, V. V Syakaev, A.P. Lyubina, S.K. Amerhanova, J.K. Voronina. *Molecules*, 2021, **26**, 4432.
4. A. V. Smolobochkin, A.S. Gazizov, N.K. Otegen, J.K. Voronina, A.G. Strel'nik, A.I. Samigullina, A.R. Burilov, M.A. Pudovik. *Synthesis (Stuttg.)*, 2020, **52**, 3263.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки России в ФИЦ КазНЦ РАН (соглашение № 075-15-2022-1128 от 30.06.2022 г.).

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ ЗОЛОТА(III): ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ, ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БЕЛКАМИ И ДНК

Гамов Г.А., Пименов О.А., Яруллин Д.Н., Завалишин М.Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, Шереметевский проспект 7,
e-mail: ggamov@isuct.ru*

Комплексы Au^{3+} изоэлектронны и изоструктурны цисплатину, и по этой причине рассматриваются в качестве перспективных цитотоксических агентов уже четверть века¹⁻². Свободные катионы не могут быть использованы в медицинских целях, т.к. они склонны к образованию гидроксокомплексов и восстановлению до металлического золота. Необходима стабилизация ионов Au^{3+} за счет связывания их в устойчивые комплексы. Ранние исследования³ указывали, что за биологическое действие комплексов Au^{3+} может отвечать взаимодействие центрального иона с ДНК. Далее был предложен еще один механизм цитотоксического эффекта: ингибирование тиоредоксинредуктазы⁴. Таким образом, значительный интерес приобретает синтез комплексов Au^{3+} -пролекарств¹, задача которых заключается в доставке иона Au^{3+} в клетку, а также исследование взаимодействия ионов Au^{3+} с белками (в частности, сывороточными альбуминами – транспортными белками плазмы) и ДНК.

Распространенный подход, согласно которому взаимодействие металлокомплекса с биомолекулой рассматривается как единственная реакция в стехиометрическом соотношении n:1 (чаще всего, 1:1)⁵, представляется неверным. Нужно рассматривать набор конкурирующих реакций комплексообразования Au^{3+} с низкомолекулярными лигандами, белками либо ДНК с учетом процесса гидролиза. В докладе обобщаются собственные и литературные данные об устойчивости и строению координационных соединений Au^{3+} с различными лигандами.

Литература:

1. Shaw C.F. *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2589.
2. Calamai P., Guerri A., Messori L. et al. *Inorganica Chimica Acta*, 1999, **285**, 309.
3. Coronello M., Marcon G., Carotti S. et al., *Oncology Research Featuring Preclinical and Clinical Cancer Therapeutics*, 2001, **12**, 361.
4. Büssing R., Karge B., Lippmann P. et al. *ChemMedChem*, 2021, **16**, 3402.
5. Patel M.N., Bhatt B.S., Dosi P.A. *Spectrochimica Acta A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, **110**, 20.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-73-10009, <https://rscf.ru/project/22-73-10009/>.

АССОЦИАТЫ ПАВ КАК ТЕМПЛАТ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ

Дементьева О.В., Шишмакова Е.М., Рудой В.М.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: dema_ol@mail.ru*

Мицеллы и везикулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) относятся к числу наиболее интересных объектов коллоидной химии, активно применяющихся для локализации различных реакций и увеличения их скорости, доставки генетического материала и лекарственных препаратов и решения других научных и практических задач.

В докладе на примере мезопористых наночастиц кремнезема (МНК) и золотых наностержней (ЗНСт) анализируются возможности и перспективы использования ассоциатов ПАВ в качестве темплата при синтезе наночастиц с заданными морфологией и свойствами.

Основное внимание уделено поиску путей управления структурой и функциональностью ассоциатов ПАВ (например, за счет введения в раствор гидрофобных компонентов), а также определению влияния характеристик такого гибридного темплата и условий синтеза наночастиц на их морфологию и свойства.

Доклад состоит из двух частей. В первой из них представлены оригинальные данные, свидетельствующие о возможности создания МНК на мицеллах и везикулах, состоящих из нескольких биологически активных соединений. Показано, что такой способ золь–гель синтеза обеспечивает чрезвычайно высокое содержание целевых соединений-темплатов, капсулируемых в образующихся МНК. При этом скоростью их последующего перехода в окружающую среду можно управлять путем изменения pH.

Во второй части доклада рассматриваются особенности формирования ЗНСт в мицеллярных растворах бромиды цетилтриметиламмония в присутствии гидрофобных полифенолов, способных солюбилизироваться в мицеллах ПАВ, изменяя их форму. Согласно полученным данным, введение таких добавок в реакционную систему позволяет значительно снизить концентрацию в ней ПАВ без потери качества ЗНСт, что весьма важно с практической точки зрения. При этом в ряде случаев гидрофобная добавка может выступать и в качестве восстановителя ионов металла.

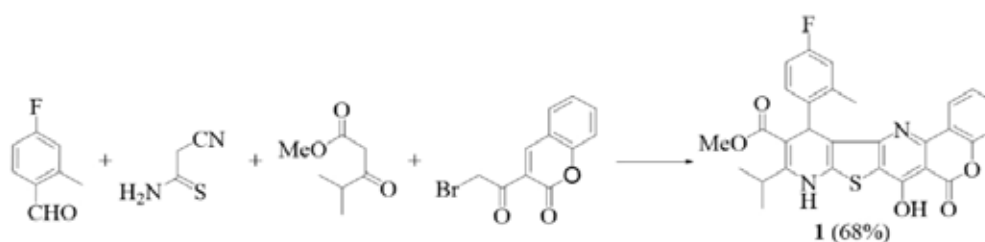
МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ТАНДЕМЫ В СИНТЕЗЕ ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Дяченко И.В.

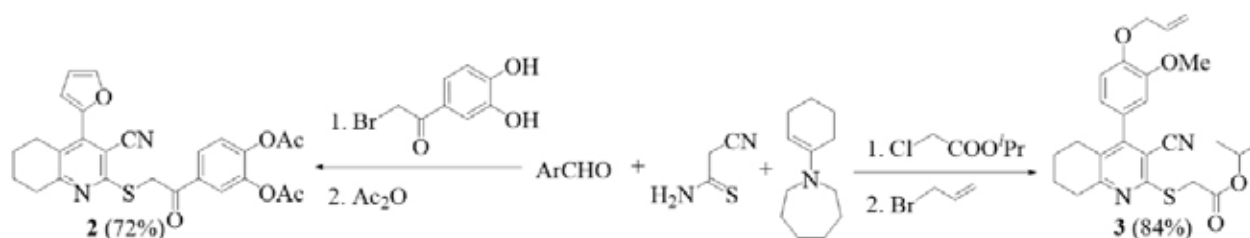
Луганский государственный педагогический университет,
291011, Луганск, ул. Оборонная, 2, e-
mail: ivladya87@mail.ru

В ходе наших исследований разработаны эффективные многокомпонентные тандемы I-III, протекающие в мягких условиях с последовательным добавлением исходных реагентов, которые позволяют за короткий промежуток времени синтезировать новые производные тиафена, тиазола, селеназола, пирана, пиридина и хинолина¹⁻⁵.

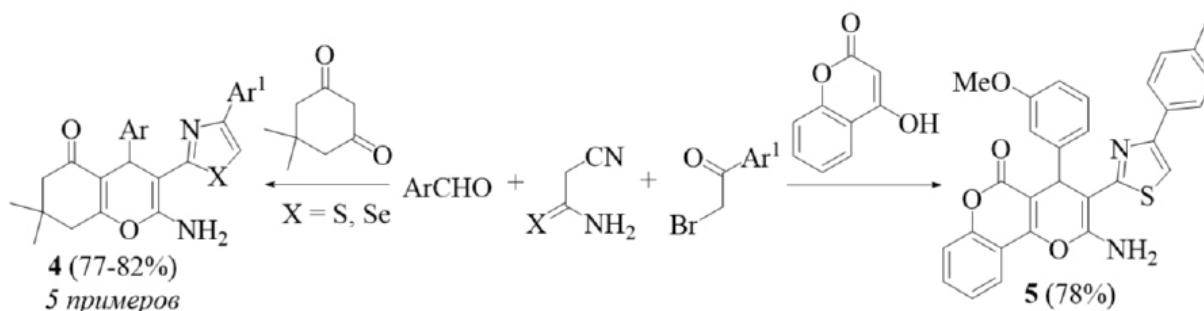
Тандем I: конденсация Кнёвенагеля – реакция Михаэля – внутримолекулярная циклизация – алкилирование – каскадная циклизация¹.



Тандем II: конденсация Кнёвенагеля – реакция Сторка – внутримолекулярное переаминирование – алкилирование – ацилирование².



Тандем III: конденсация Кнёвенагеля – реакция Ганча – реакция Михаэля – внутримолекулярная циклизация^{3,4}.



Литература

1. Дяченко И.В., Дяченко В.Д., Якушев И.А., Хрусталеv В.Н., Ненайденко В.Г. *Журнал органической химии*, 2020, **56**, 1465.
2. Дяченко И.В., Дяченко В.Д., Дороватовский П.В., Хрусталеv В.Н., Ненайденко В.Г. *Журнал органической химии*, 2021, **57**, 1577.
3. Дяченко И.В., Дяченко В.Д., Дороватовский П.В., Хрусталеv В.Н., Ненайденко В.Г. *Журнал органической химии*, 2019, **55**, 266.
4. Дяченко И.В., Дяченко В.Д., Дороватовский П.В., Хрусталеv В.Н., Ненайденко В.Г. *Журнал органической химии*, 2023, **59**, 197.

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА МАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ КОБАЛЬТА(II) С 1,6-ДИАМИНОГЕКСАНОМ

Кискин М.А., Ямбулатов Д.С.

*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31.,
e-mail: mkiskin@igic.ras.ru*

Интерес к материалам на основе координационных соединений, для которых реализуется бистабильность физических свойств, определяется фундаментальной и практической точками зрения, поскольку эти уникальные свойства могут быть использованы при разработке интеллектуальных материалов для хранения, обработки и передачи данных, в датчиках, электронных компонентах и т.д. Особое внимание привлекают системы, в которых реализуются магнитные эффекты, связанные с изменением спинового состояния (явление спин-кроссовера, спиновый переход, индуцированный переносом заряда, сверхобмен), наличием остаточной намагниченности, гистерезисом намагниченности, медленной магнитной релаксацией. Такие магнитные эффекты в кристаллах координационных соединений обусловлены широким спектром причин, включая электронное строение металлоцентра, координационное окружение атома металла и природа лигандов, эффекты упаковки, внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Например, настройка спинового состояния металлоцентра может быть определяться кристаллизацией металлокомплекса с участием галогенных связей, межлигандных π -стекинг взаимодействий, а также наличием водородных связей между лигандами. В ряде случаев эти спиновые переходы сопровождаются структурными фазовыми переходами, которые, как правило, обратимы и сопровождаются петлей термического гистерезиса и могут сопутствовать изменениям геометрии координационного окружения металлоцентра, в том числе с разрывом связей металл-лиганд, силы обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

В данной работе будут представлены результаты по изучению координационных соединений кобальта(II) с 1,6-диаминогексаном, и определению роли эффектов кристаллической упаковки и структурных фазовых переходов на орбитальный угловой момент иона металла и/или магнитное упорядочение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАНОВ – НОВАЯ СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА СТРУКТУРНО ДИВЕРСИФИЦИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ ГАМК

Климочкин Ю.Н., Ткаченко И.М., Иванова Н.А., Храповицкая К.С.

*Самарский государственный технический университет, 443100 Самара, Молодогвардейская 244,
e-mail: klimochkin.yn@samgtu.ru*

В докладе рассматривается методология синтеза аналогов ГАМК и рацетамов, в том числе с ограниченной конформационной подвижностью на основе использования замещенных кислородсодержащих функциональных производных фурана в качестве ключевых структурных блоков.

Предлагаемая методология основана на двух подходах: алкилировании доступных из возобновляемого сырья фурановых соединений, либо формирования фурановой системы на основе природных терпеноидов, окислительном расщеплении полизамещенных фуранов до кетокислот или поликарбонильных соединений с превращением последних в модифицированные бутиролактамы и аналоги ГАМК.

ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ КАК ПОГЛОТИТЕЛИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Колкер А.М., Макаров Д.М., Крестьянинов М.А.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии Наук,
153045, Иваново, ул. Академическая 1,
e-mail: amk@isc-ras.ru*

Выброс в атмосферу парниковых газов, к которым относится CO_2 , вызывает большие экологические проблемы. Традиционный способ улавливания CO_2 растворами на основе аминов является затратным. Альтернативные сорбенты CO_2 не показали технологической и экономической эффективности. В этой связи внимание исследователей привлекают глубокие эвтектические растворители (DES). Они характеризуются экологичностью, возможностью варьирования свойств, относительной дешевизной, способностью растворять CO_2 . В докладе приводятся основные сведения о DES, их классификация, физико-химические характеристики. Кратко рассматривается проблема «Углеродного следа». Приводится прогноз применения DES как поглотителей CO_2 , проведенный нами на основе алгоритма машинного обучения¹. Приводятся собственные и литературные данные по поглощению CO_2 различными DES. Самое важное в понимании способности DES поглощать CO_2 это выяснение механизма процесса. Рассматриваются возможности как физической абсорбции в общем случае DES, так и химического поглощения CO_2 с образованием карбаматов в случае аминоксодержащих DES. Для выяснения механизма процесса поглощения CO_2 проведены исследования методами ИК-, Раман- и ЯМР (^1H , ^{13}C) – спектроскопии образцов, не содержащих амин и аминоксодержащих DES до и после поглощения CO_2 . Также был изучен DES на основе хлорида холина и мочевины в соотношении 1:2 (объект многих исследований, который получил название «релин») методами квантовой химии и молекулярной динамики. Были получены структуры для различных комплексов, состоящих из катионов холина, анионов хлора, молекул мочевины и молекул CO_2 с этими частицами.

Литература

1. Makarov, D.M., Fadeeva, Y.A., Golubev, V.A., Kolker, A.M. Separation and Purification Technology, 2023, 325, 124614

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

ДИЗАЙН ПАРАМАГНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВ, МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ, ГЕКСААЗАТРИФЕНИЛЕНОВ И СПИРОПИРАНОВ

**Конарев Д.В., Шестаков А.Ф., Фараонов М.А., Михайленко М.В.,
Осипов Н.Г., Назаров Д.И., Соболев П.А.**

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, 142432 Россия, Электронная почта:
e-mail: konarev3@yandex.ru*

Структуры, содержащие парамагнитные металлы и органические лиганды, могут показывать магнитные переходы, перенос заряда с металла на лиганд, обратимый переход в высокоспиновое состояние и моноионный магнетизм. Фуллерен C₆₀ координирует Fe(CO)₂, который связывает их в анионные димеры в {Криптант {Cryptand(K⁺)}}₂{[Fe(CO)₂]-μ₂-η²-η²-η²-η²-(C₆₀)₂}⁻. Спиновая плотность локализована на Fe (*S* = 1/2) и димеры переходят в триплетное состояние выше 50 К [1]. Изомерный димер со связью Fe-Fe имеет диамагнитное состояние. Восстановление порфирина и хемигексафиазина никеля(II) приводит к образованию никеля(I) (*S* = 1/2) в {Криптант(Cs⁺)}{Ni^I(TPP²⁻)}⁻ и {Криптант(Cs⁺)}₂{Ni^{II}₂Ni^IO(Hhp⁵⁻)}²⁻. Обратимое увеличение магнитного момента наблюдается в обоих соединениях из-за переноса заряда с металла на лиганд или перехода макроцикла в триплетное состояние. Структуры с металлопорфиринами могут переходить в высокоспиновое состояние, когда два MnTPP координируются на тиюиндиго^{•-} в {(MnTPP)₂(тиоиндиго^{•-})} или парамагнитный мостик в {Криптант(Na⁺)}{(MnTPP)₂(MnII(триазол)₂Pc)} [2]. В первом случае обмен между Mn^{II} определяется углом между плоскостями порфирина и тиюиндиго. Гексаазатрифенилены, содержащие Co^{II} (*S* = 3/2) или Fe^{II} (*S* = 2), могут иметь разное спиновое состояние и координировать разное число металлов. Гигантский обмен обнаружен между двумя металлами, закоординированными на анион-радикал, что приводит высокоспиновому состоянию уже при 300 К. В зависимости от обмена М-М, спины могут упорядочиваться параллельно или антипараллельно. Комплексы с фотохромными спиропиранами переходят в высокоспиновое (*S* = 5) состояние в {Mn^{II}(hfac)₂·(μ₂-TMI-NPS)}₂ или показывают свойства моноионного магнита в {Co^{II}(hfac)₂·MNPS} [3].

Ссылки:

1. Sobov, P.A.; Kuzmin, A.V.; Khasanov, S.S.; Shestakov, A.F.; Otsuka, A.; Yamochi, H.; Kitagawa, H.; Konarev, D.V. *Inorg. Chem.* 2023, **62**, 17736.
2. Nazarov, D.I.; Faraonov, M.A.; Kuzmin, A.V.; Khasanov, S.S.; Otsuka, A.; Yamochi, H.; Kitagawa, H.; Konarev, D.V. *Dyes Pigm.* 2024, **223**, 111926.
3. Osipov, N.G.; Faraonov, M.A.; Yakushev, I.A.; Denisov, N.N.; Otsuka, A.; Kitagawa, H.; Konarev, D.V. *Dalton Trans.* 2024, **53**, 3159.

Эта работа поддержана грантом Российского научного фонда (№ 24-13-00060).

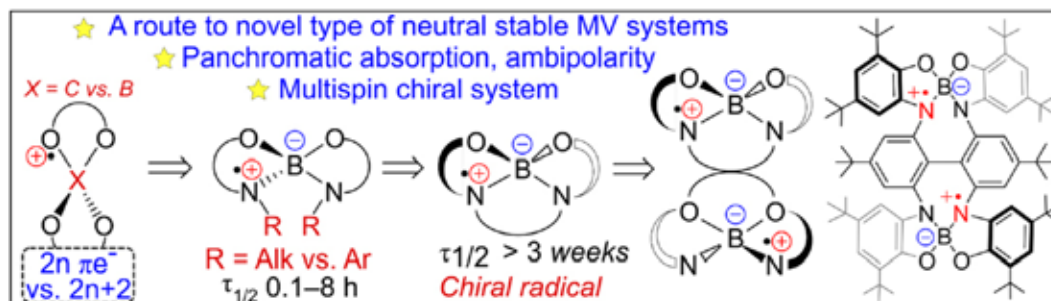
ЖЕСТКИЕ СПИРОАМИНИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ: НОВЫЙ КЛАСС УСТОЙЧИВЫХ МОНО И ПОЛИРАДИКАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Магдесиева Т.В., Сентюрин В.В., Левицкий О.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119234, Москва, Ленинские Горы, 1/3,
e-mail: tvmt@org.chem.msu.ru

Наиболее «прорывные» свойства, необходимые для создания материалов нового поколения для оптоэлектроники, биомедицины, устройств преобразования энергии и т.п., часто наблюдаются для соединений, содержащих атомы в необычных валентных состояниях, как, например, органические молекулы с открытой электронной оболочкой, радикалы и полирадикалы. При этом ключевым условием является устойчивость целевого соединения, достаточная для его успешного функционирования.

В докладе рассматривается пошаговая методология фундаментально обоснованного дизайна и синтеза смешанновалентных аминильных моно- и бирадикалов нового структурного типа. Радикалы состоят из нескольких аминифенольных фрагментов, спиросочлененных через тетраэдрический атом бора и дополнительно скрепленных бифенильным мостиком, который является важным элементом стабилизации и служит удобным инструментом настройки электронных свойств радикалов. Каждый этап структурной эволюции включает синтез, электрохимическое тестирование и квантовохимическую оценку устойчивости как самого радикала, так и его окисленной и восстановленной форм. Варьируется природа гетероатома (N, O), тип и электронные свойства заместителя при N атомах (Alk, Ar), количество атомов и π -электронов в сопряженном N-O фрагменте.



Особый интерес представляет оценка внутримолекулярного взаимодействия атомов азота, находящихся в различных валентных состояниях, а также взаимодействия двух радикальных центров в бирадикале. Это во многом определяет свойства новых радикалов, которые не имеют аналогов, и также будет обсуждено в докладе.

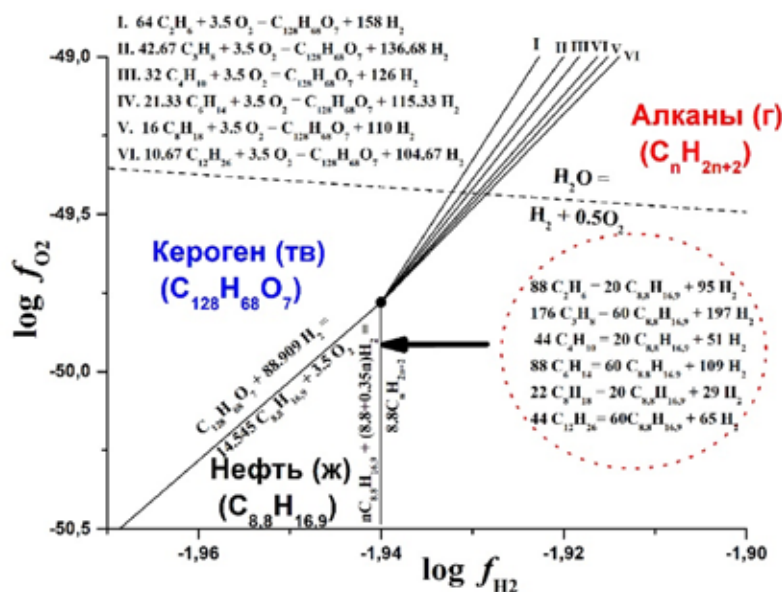
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00093.

СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ КОНЦЕПЦИИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА: ПРОИСХОЖДЕНИЕ ГЛУБИННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ АККУМУЛЯЦИЙ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Маракушев С.А.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка, проспект акад. Семенова, 1,
E-mail: shukaram@yandex.ru

В последние десятилетия получены новые убедительные доказательства, подтверждающие истинность концепции Д.И. Менделеева о неорганическом глубинном происхождении месторождений нефти и газа. К ним относятся экспериментальные работы по синтезу углеводородов в различных диапазонах моделируемых глубин земной коры и мантии, геологические наблюдения восполнения нефти в действующих и истощенных скважинах путем восходящей миграции глубинных углеводородных флюидов и термодинамические обоснования.



На фазовой диаграмме фугитивностей (f) газообразных O_2 и H_2 представлена термодинамическая модель типичной равновесной нефтегазовой залежи на глубине $\sim 4,3$ км при температуре 150°C и давлении 830 бар в виде фазовых взаимоотношения глубинных углеводородных газов (алканов, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), жидкой нефти (среднего состава $\text{C}_{8.8}\text{H}_{16.9}$) и твердой фазы «зрелого» керогена ($\text{C}_{128}\text{H}_{68}\text{O}_7$), как иллюстрация процесса образования нефти и керогена черных (нефтяных) сланцев при восходящей миграции углеводородов и при изменении редокс условий в формирующейся залежи.

Работа выполнена в рамках государственного задания (Регистрационный номер 1022040700256-5-1.4.3 (FFSG-2024-0004)).

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И ФОРМИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕХАНО- И ХЕМОСЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БОРА И ЛАНТАНИДОВ

**Мироchnik А.Г., Калиновская И.В., Федоренко Е.В., Емелина Т.Б.,
Буквецкий Б.В., Петроченкова Н.В., Любых Н.А., Хребтов А.А.,
Жихарева П.А., Седакова Т.В., Шишов А.С., Третьякова Г.О.**

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской Академии Наук,
690022, Владивосток, проспект 100 лет Владивостоку 159
e-mail: mirochnik@ich.dvo.ru*

В докладе представлена информация о новых лантанидных триболоминофорах и “включающихся” люминесцентных хемосенсорах на основе соединений бора и лантанидов, люминесценция которых “включается” при механическом воздействии (триболоминофоры, механофлуорохромы), либо связывании субстрата (аналита) за счет внутри- и меж-молекулярных процессов переноса энергии (оптические хемосенсоры). Представлены данные о взаимосвязи геометрического и электронного строения комплексов бора и лантанидов и их хемосенсорных, триболоминесцентных и механофлуорохромных свойств. Синтезированы кур-куминоиды дифторида бора, проведено сравнительное исследование электронной структуры, люминесцентных, полупроводниковых свойств соединений и их потенциала для применения в биовизуализации клеток¹. Полученные молекулярные системы на основе бета-дикетонатов дифторида бора с интенсивной эксиплексной люминесценцией перспективны для создания OLED-дисплеев и светопреобразующих материалов². Предложены модель и возможный механизм формирования триболоминесцентных свойств в лантанидных комплексах³. Полученные оптические хемосенсорные композиции на основе комплексных соединений европия и бора перспективны для мониторинга окружающей среды и медицины. Определена перспектива поиска новых функциональных смарт материалов для нужд оптической сенсорики, оптоэлектроники, экологии, биовизуализации.

Литература:

1. Mirochnik A.G., Puzyrkov Z.N., Fedorenko E.V., Svistunova I.V., Markova A.A., Shibaeva A.V., Burtsev I.(D., Kostyukov A.A., Egorov A.E., Kuzmin V.A. *Spectrochimica Acta, Part A*, 2023, **291**, 122319.
2. Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Beloliptsev A.Yu., Mirochnik A.G. *Dyes and Pigments*, 2024, **223**, 123193
3. Bukvetskii B.V., Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G. *Struct. Chem.* 2023, **34**, 1707.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00461.

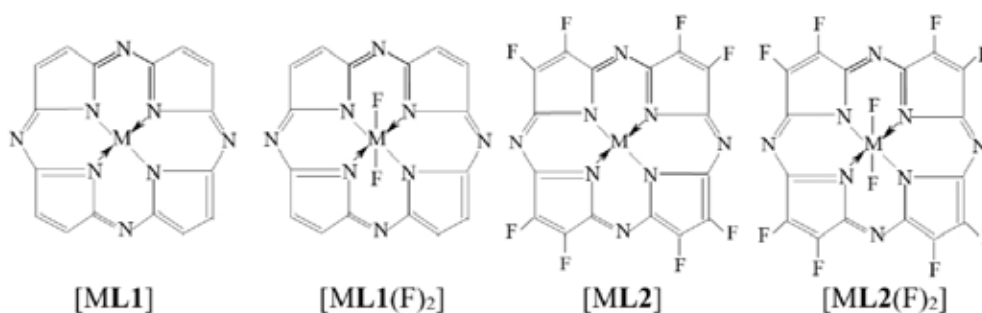
ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ С ПОРФИРАЗИНОМ/ ПЕРФТОРПОР- ФИРАЗИНОМ И ФТОРО-ЛИГАНДАМИ ПО ДАННЫМ МЕТОДА DFT: ВЛИЯНИЕ АКСИАЛЬНЫХ И ПЕРИФЕРИЙНЫХ АТОМОВ ФТОРА

Чачков Д.В.^а, Михайлов О.В.^б

^а Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра
Российской Академии наук – филиал Федерального государственного учреждения
"Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований
Российской академии наук", 420111, Казань, Ул. Лобачевского, 2/31
e-mail: de2005c@gmail.com

^б Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, Ул. К. Маркса 68,
e-mail: ovm@kstu.ru

Методом DFT с функционалами B3PW91, M06 и OPBE и базисным набором TZVP осуществлен расчет параметров молекулярных и электронных структур, а также термодинамических характеристик четырех типов макротетрациклических хелатов 3d-элементов – гомилигандных M(II) с порфиразином [ML1] и перфторпорфиразином [ML2], и гетеролигандных M(IV) [ML1(F)₂] или [ML2(F)₂] с двумя аксиально ориентированными фторо-лигандами (M= Ti-Cu).



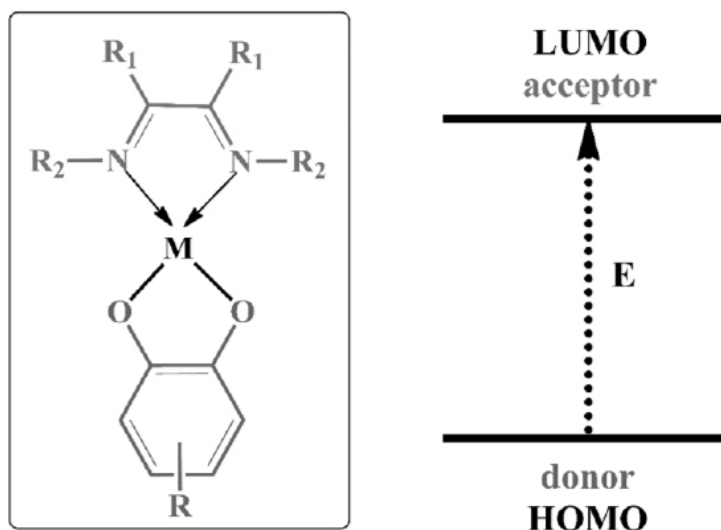
Обращено особое внимание, что для комплексов [ML1] и [ML1(F)₂] значения ΔH^0 и ΔG^0 положительны, тогда как для комплексов [ML1] и [ML1(F)₂] они отрицательны, и в ряду [ML1] – [ML1(F)₂] – [ML2] – [ML1(F)₂] имеет место повышение термодинамической устойчивости комплексов, что, несомненно, связано в первую очередь с наличием в структуре перфторпорфирина L2 периферийных атомов фтора. Отмечено хорошее соответствие между аналогичными структурными и термодинамическими параметрами, рассчитанными различными методами DFT, причем как в качественном, так и в количественном отношении.

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА ЛИГАНД-ЛИГАНД' В КАТЕХОЛ-ДИИМИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ

Пискунов А.В., Малеева А.В., Трофимова О.Ю., Пашанова К.И.,
Ершова И.В., Арсеньева К.В., Климашевская А.В.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии Наук,
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина 49,
e-mail: pial@iomc.ras.ru*

В последние годы хромофоры типа (D- π -A) на основе органических доноров и акцепторов электронов, ковалентно связанных между собой через π -мостики, широко используются для различных высокотехнологичных областей науки и техники. Они находят применение при создании светоизлучающих диодов, нелинейно-оптических материалов, органических фотовольтаических ячеек и т.д. Альтернативой этим красителям могут стать координационные соединения, в которых донорный и акцепторный органические фрагменты взаимодействуют через катион комплексообразователя (D-M-A).



В докладе рассматриваются аспекты молекулярного дизайна координационных соединений, содержащих донорные катехолатные и акцепторные дииминные лиганды, позволяющие получать хромофорные соединения с переносом заряда лиганд - лиганд'. Обсуждаются вопросы настройки энергии переноса заряда путем формирования координационного полиэдра определенного типа, варьирования электронных свойств органических лигандов, а также природы комплексообразователя на примере ряда переходных и непереходных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-00351.

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЛИГАНДАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ 2,1,3 БЕНЗОХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ

Потапов А.С.,^{а,б} Павлов Д.И.,^{а,б} Федин В.П.^{а,б}

^аНовосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова 2,

^бИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева 3,

e-mail: potapov@niic.nsc.ru

Люминесцентные металл-органические координационные полимеры (МОКП) интересны своими сенсорными свойствами, то есть откликом фотофизических характеристик на присутствие определенных аналитов. В докладе рассматривается синтез, структура, люминесцентные и сенсорные свойства МОКП на основе лигандов с флуорофонными фрагментами 2,1,3-бензохалькогенадиазолов (Рисунок 1). Продемонстрирована возможность определения аминов и аммиака в воде с пределами обнаружения (LOD) 2-18 ppb¹, фитотоксиканта госсипола в хлопковом масле с LOD 0,65 мкмоль/л², а также ионов алюминия³ и галлия⁴ в воде с LOD 0,12 мкмоль/л и 1,1 мкмоль/л, соответственно.

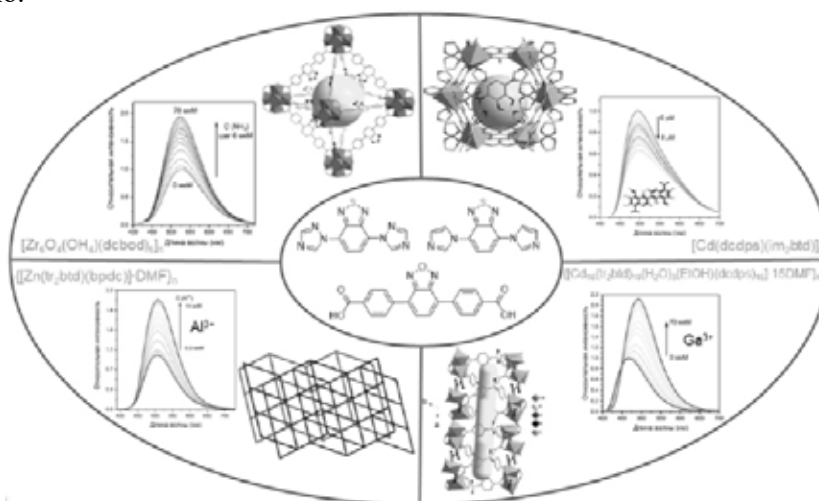


Рисунок 1. Сенсорные свойства МОКП с фрагментами 2,1,3-бензохалькогенадиазолов

Литература

1. Pavlov D.I., Sukhikh T.S., Ryadun A.A., Matveevskaya V.V., Kovalenko K.A., Benassi E., Fedin V.P., Potapov A.S. *J. Mater. Chem. C.*, 2022, **10**, 5567.
2. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A., Fedin V.P., Potapov A.S. *Chemosensors*, 2023, **11**, 52.
3. Pavlov D.I., Ryadun A.A., Potapov A.S. *Molecules*. 2021, **26**, 7392.
4. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A., Sun N., Sun Y., Fedin V.P., Potapov A.S. *Food Chem.*, 2024, **445**, 138747.

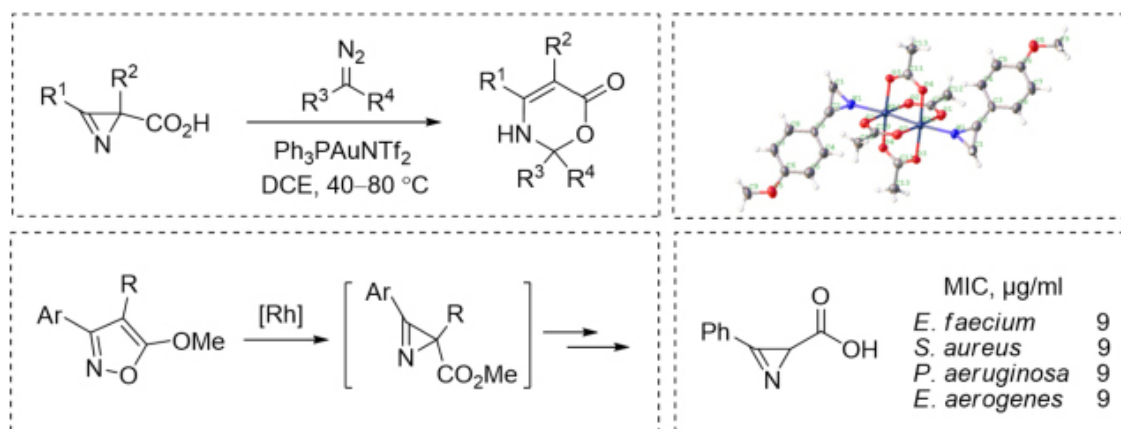
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-43-00017.

2H-АЗИРИНЫ: СИНТЕТИЧЕСКИЕ БЛОКИ, ЛИГАНДЫ, ИНТЕРМЕДИАТЫ И БИОАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Ростовский Н.В., Филиппов И.П., Титов Г.Д., Новиков М.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., 26.
e-mail: n.rostovskiy@spbu.ru

2H-Азирины – это трехчленные гетероциклы, содержащие двойную связь углерод-азот^{1,2}. Несмотря на высокое напряжение цикла, многие такие соединения могут быть синтезированы и являются вполне стабильными соединениями. В докладе будут представлены некоторые результаты, достигнутых в химии азиринов в нашей лаборатории в последние годы. В частности, азирины были применены в качестве синтетических блоков³ и лигандов⁴, являлись интермедиатами реакций изоксазолов⁵ и показали перспективную антибактериальную активность.⁶



Литература

1. Khlebnikov A.F., Novikov M.S., Rostovskii N.V. *Tetrahedron*, 2019, **75**, 2555.
2. Sakharov P.A., Novikov M.S., Rostovskii N.V. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2021, **57**, 512.
3. Titov G.D., Antonychev G.I., Novikov M.S., Khlebnikov A.F., Rogacheva E.V., Kraeva L.A., Rostovskii N.V. *Org. Lett.* 2023, **25**, 2707.
4. Grishin A.V., Filippov I.P., Rostovskii N.V. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2024, **94** (Suppl 1), S47.
5. Filippov I.P., Novikov M.S., Khlebnikov A.F., Rostovskii N.V. *J. Org. Chem.*, 2022, **87**, 8835.
6. Sakharov P.A., Koronotov A.N., Khlebnikov A.F., Novikov M.S., Glukharev A.G., Rogacheva E.V., Kraeva L.A., Sharoyko V.V., Tennikova T.B., Rostovskii N.V. *RSC Adv.* 2019, **9**, 37901.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-73-10184, с использование оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Вычислительный центр» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

КОМПЛЕКСЫ ГАЛОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АЦЕТИЛМОЧЕВИНОЙ: УДИВИТЕЛЬНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ СТРУКТУР

Савинкина Е.В.¹, Акулинин П.В.¹, Григорьев М.С.²

¹*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА,
Россия, Москва 119571, пр. Вернадского 86*

²*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, Москва 119071, Ленинский пр. 31, кор. 4
e-mail: savinkina@mirea.ru*

Закономерности в изменении составов, структур и свойств соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) интересны, поскольку они выявляют роль различных факторов на эти параметры в ряду сходных элементов.

РЗЭ часто образуют изоструктурные соединения для всего ряда или две серии изоструктурных соединений для лёгких и тяжёлых лантанидов.

Комплексы хлоридов РЗЭ с ацетилмочевинной также формируют две серии, $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) и $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{Y}$) [1, 2]. Нами было обнаружено, что соединения Pr и Sm изменяют структуру при охлаждении; они изоструктурны при комнатной температуре, однако их структуры при 100 К различаются.

Комплексы бромидов РЗЭ с ацетилмочевинной демонстрируют редкое структурное разнообразие. Были получены и структурно охарактеризованы $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.61}][\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$), $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}][\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_{6.2}\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$), $[\text{Er}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$, $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}$) и $[\text{Lu}(\text{AcUr})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$. Комплексы $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) изоструктурны при комнатной температуре, но при 100 К они демонстрируют три типа различных структур.

Небольшое уменьшение атомного радиуса при переходе от La к Lu приводит к постепенному уменьшению координационного числа от 9 к 8. Соединения диспрозия и гольмия содержат два типа комплексных катионов, $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ (КЧ 8) и $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ (КЧ 9) в отношении 3 : 1 ratio; комплекс Y имеет сходную структуру. В ряде случаев уменьшение размера комплексного катиона компенсируется появлением внешнесферной молекулы воды.

Литература

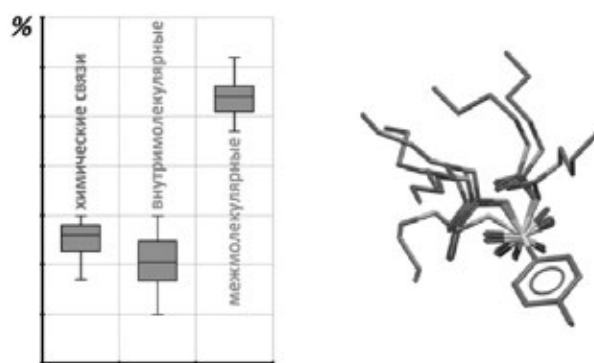
1. Alikberova L.Yu., Bushmeleva A.S., Fedorova G.A., Kravchenko V.V., Al'bov D.V. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2014**, 40, 918.
2. Isbjakowa A.S., Grigoriev M.S., Golubev D.V., Savinkina E.V. *J. Mol. Str.*, **2020**, 1201, 127141.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ АТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ НА ПРИМЕРЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДА

Савченков А.В., Казакова А.В.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
443011, Самара, ул. Академика Павлова, д. 1,
e-mail: anton.savchenkov@gmail.com

Для полного и всестороннего описания химических соединений и процессов, происходящих с их участием, необходимо, среди прочего, иметь возможность описания всех атомных взаимодействий в их кристаллических структурах, включая химические связи и невалентные взаимодействия. Одним из наиболее эффективных методов строгого количественного описания атомных взаимодействий является метод молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (МПВД).^{1,2} На основе однозначных многомерных геометрических параметров этот метод позволяет проводить точный количественный анализ всех типов взаимодействий в любых кристаллических структурах.



Здесь мы продемонстрировали возможности метода МПВД на примере серии из шести высокополиморфных соединений, все из которых проявляют выраженную биологическую активность: сульфацидидин, сульфамеразин, сульфаметоксазол, сульфатиазол, хлорпропамид и толбутамид. Обсуждаются результаты такого анализа полных ландшафтов атомных взаимодействий в кристаллических структурах, включая корреляции с имеющимися экспериментальными данными.

Литература

1. Serezhkin, V.N.; Pushkin, D.V.; Serezhkina, L.B. *Crystallogr. Rep.* 2010, **55** (4), 554.
2. Serezhkin, V.N.; Serezhkina, L.B.; Pushkin, D.V. *Russ. J. of Phys. Chem. A* 2011, **85** (5), 826.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-73-10250, <https://rscf.ru/project/20-73-10250/>.

СБОРКА НАНО И МИКРОСТРУКТУР ПРИ КОЛЛАПСЕ МИКРОСФЕР СИНТАКТНЫХ ПЕН В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Садовничий Д.Н.^а, Милехин Ю.М.^а, Шереметьев К.Ю.^а, Казаков Е.Д.^б

*^аФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз»,
140090, Московская обл., г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д.42,
e-mail: soyuz@fcdt.ru*

*^бНациональный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, г. Москва, площадь Академика Курчатова, 1,
e-mail: kazakov_ed@nrcki.ru*

Нановолокна, благодаря своим уникальным свойствам, востребованы для применения в вычислительной технике, фотонике, устройствах передачи, преобразования и хранения энергии, а также в биомедицинских технологиях. Поэтому представляет интерес поиск новых способов их синтеза¹⁻³. В настоящей работе с использованием методов сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализа изучены изменения химического и фазового состава, формирование микро- и наноструктурированных объектов в синтактных пенах, состоящих из стеклосфер, модифицированных вольфрамом, и полимерного связующего на основе блок-сополимера фенилсилсескви-оксана и диметилсилоксана после однократного воздействия потока релятивистских электронов со средней энергией 180–260 кэВ и пиковой мощностью тока 4.5–6.8 ГВт. Показано, что в экстремальных условиях (температура более 1600 К, давление 3–8 ГПа и напряженность электрического поля более 10^8 В/м) у поверхности микросфер протекают реакции вольфрама и моногидрата вольфрамовой кислоты с участием продуктов деструкции полисилоксана и создаются условия для образования нановолокон (в том числе диаметром до 38 нм). Показано, что появление микро и наноструктур в экстремальных условиях колапсирующей микросферы – результат нестационарного многопара-метрического процесса, который отличается от классических методов получения нановолокон, реализуемых в условиях парофазного осаждения.

Литература

1. Милехин Ю. М., Садовничий Д. Н., Шереметьев К. Ю., Калинин Ю. Г., Казаков Е. Д., Марков М. Б. *Докл. АН*, 2019, **487**, 2, 159.
2. Садовничий Д. Н., Милехин Ю. М., Малинин С. А., Потапенко А. И., Чепрунов А. А., Ульянчиков Р. В., Шереметьев К. Ю., Перцев Н. В., Марков М. Б., Савенков Е. Б. *Физика горения и взрыва*, 2021, **57**, 2, 123.
3. Садовничий Д. Н., Милехин Ю. М., Казаков Е. Д., Марков М. Б., Шереметьев К. Ю. *Известия АН, Сер. Химическая*, 2023, **72**, 9, 2048.

НАНОГЕТЕРОГЕННАЯ СТРУКТУРА ЖИДКОСТЕЙ И МЕТОДЫ ЕЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Седов И.А., Магсумов Т.И.

*Казанский федеральный университет, 420008, Казань, Кремлевская 29/1,
e-mail: igor_sedov@inbox.ru*

Во многих ионных жидкостях, а также смесях растворителей проявляется особый тип мезомасштабной самоорганизации, получивший название наногетерогенности. В наногетерогенных системах происходят сегрегация двух доменов, состоящих соответственно из полярных и неполярных фрагментов молекул или ионов¹. Эти домены по отдельности имеют губчатую структуру и вместе образуют взаимопроникающую бинепрерывную сеть. Брутто-информация о структуре жидкости, получаемая с помощью экспериментальных методов, может быть эффективно дополнена и интерпретирована на основе данных полноатомного моделирования методами молекулярной динамики. Однако визуальный анализ траекторий обычно не позволяет идентифицировать наличие наногетерогенной структуры даже на качественном уровне.

Нами были сопоставлены существующие и предложены новые вычислительные подходы к идентификации и характеристике размеров доменов. Протонные ионные жидкости представляют собой удобный объект для изучения наногетерогенности, поскольку полярные домены в них дополнительно стабилизированы водородными связями между катионами и анионами. Нами было рассмотрено несколько солей алкиламмония с различной склонностью к сегрегации доменов.

Результаты показывают, что, помимо хорошо известных особенностей поведения структурного фактора и радиальной функции распределения, можно распознать и охарактеризовать размер доменов по пикам функций Рипли, пикам и крупнопериодическим колебаниям интеграла радиальной функции распределения, а также пикам локальной дисперсии плотности атомов. Эти пики исчезают с повышением температуры из-за разрушения доменов. Кроме того, вероятность образования полостей молекулярного размера значительно выше в неполярных доменах, что определяет лучшую растворимость аполлярных частиц в доменообразующих ИЖ. Показано, что во всех случаях домены образуют сплошные перколяционные структуры. Предложенные подходы могут быть применены к различным самоорганизованным флюидным системам.

Литература

1. Sedov I.A., Magsumov T.I., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, **24** (35), 21477.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00062.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ И СОКРИСТАЛЛАХ

Сидоров А.А., Шмелев М.А., Иванов В.К., Еременко И.Л.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31,
e-mail: sidorov@igic.ras.ru*

Синтез гетероанионного бензоатно(bnz)-пентафторбензоатного(pfb) комплекса с 1,10-фенантролином (phen) $[\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_4(\text{bnz})_2]$ в среде MeCN по данным РСА привел при разных исходных соотношениях реагентов к получению серии соединений с нецелочисленной заселенностью четырех из шести позиций карбоксилатных анионов, то есть получению твердых растворов $[\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_{4-x}(\text{bnz})_{2+x}]$. В экваториальной области молекул реализуются стэкинг-взаимодействия между phen и фрагментом C_6F_5 . Образование таких составов может обеспечить сочетание в кристалле молекул $[\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_4(\text{bnz})_2]$ и $[\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_2(\text{bnz})_4]$, которые в виде индивидуальных соединений в среде MeCN не образуются. Перекристаллизация твердых растворов в хлороформе или ароматических углеводородах позволяет получить только комплекс $[\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_4(\text{bnz})_2]$. Solv в форме другого изомера, у которого phen является аксиальным лигандом, а в экваториальной области наблюдается стэкинг-взаимодействия между фенильными и пентафторфенильными заместителями карбоксилатных анионов. Перекристаллизация стехиометрических продуктов в ацетонитриле показала обратимость реакции изомеризации. При использовании батофенантролина (bphen) вместо 1,10-фенантролина был получен сокристалл, в котором в соотношении 1:1 сочетались молекулы $[\text{Eu}_2(\text{bphen})_2(\text{pfb})_4(\text{bnz})_2]$ и $[\text{Eu}_2(\text{bphen})_2(\text{pfb})_2(\text{bnz})_4]$. По составу они аналогичны молекулам, формирующим твердый раствор, однако находятся в форме изомеров с аксиальными N-донорными лигандами. В 1-нафтоатно(1-naph)-пентафторбензоатной системе получены соединения $[\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_4(1\text{-naph})_2]$ и $[\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_2(1\text{-naph})_4]$, являющиеся структурными аналогами молекул с bphen, и $[\text{Eu}_4(\text{phen})_4(\text{pfb})_{11}(1\text{-naph})]_n \cdot n[\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_4(1\text{-naph})_2]$, который является сокристаллом гетероанионного координационного полимера и гетероанионного биядерного комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10192.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СПИНОВЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Стариков А.Г., Старикова А.А., Чегерев М.Г.

*НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
344090, Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2,
e-mail: agstarikov@sfedu.ru*

Активное изучение соединений с управляемыми внешними воздействиями магнитными свойствами обусловлено возможностью их применения для создания элементной базы следующих поколений электронных устройств. Традиционно в этом качестве рассматриваются комплексы металлов, содержащие парамагнитные ионы d- или f-элементов. Несмотря на ряд преимуществ органических магнетиков, к которым относится низкая плотность, пластичность и богатые возможности модификации, примеры успешного управления спиновыми состояниями таких соединений редки¹.

В настоящем исследовании посредством проведения систематических квантово-химических расчётов органических би- и полирадикальных соединений предложены подходы к конструированию органических спиновых переключателей. Так, моделирование процессов изомеризации органических молекул с двумя полициклическими радикальными группами позволило выявить соединения, демонстрирующие переход из триплетного состояния в синглетное вследствие двухэлектронных многоцентровых взаимодействий². Путём варьирования типа и положения радикальных групп в фотоактивных органических молекулах обнаружены системы, изомеризация которых сопровождается переходами между бензоидной и хиноидной формами и переключением спиновых состояний³. Предсказанные резкие изменения магнитных свойств изученных органических молекул в результате варьирования температуры или облучения светом делают их потенциальной основой логических переключателей и элементов памяти вычислительных систем.

Литература

1. Günther, K.; Grabicki, N.; Battistella, B.; Grubert, L.; Dumele, O. *JACS* 2022, **144**, 8707.
2. Starikova, A.A.; Chegerev, M.G.; Starikov, A.G. *Russ. J. Gen. Chem.* 2023, **93**, 2534.
3. Starikov, A.G.; Chegerev, M.G.; Starikova, A.A. *Comput. Theor. Chem.* 2023, **230**, 114369.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-23-00417.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ЭМЕРДЖЕНТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КВАНТОВЫХ МАТЕРИАЛАХ С ПИРОХЛОРНЫМИ ПОДРЕШЕТКАМИ

Таланов В.М.^а, Таланов М.В.^б, Широков В.Б.^в

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет
имени М.И. Платова (НПИ), 346400 г. Новочеркасск, Просвещения 132,
E-mail: valtalanov@mail.ru

^бМосковский физико-технический институт, 141701 Долгопрудный, Институтский пер., 9.
^вЮжный научный центр РАН, 344006 Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41.

К квантовым материалам относят вещества, у которых квантовые свойства сохраняются или проявляются в макроскопических масштабах. Общей характеристикой, объединяющей многие квантовые материалы, проявляющие эмерджентные эффекты, а также уникальные физические и химические свойства, является существование взаимосвязи и взаимодействия решеточных, зарядовых, спиновых и орбитальных степеней свободы (мульти-порядок). Важнейшим классом квантовых материалов являются сложные оксиды, в структуре которых имеется пироклорная подрешетка. В докладе рассмотрен мультипорядок в тетрагональной и орторомбической фазах LiRh_2O_4 , тетрагональной фазе MgTi_2O_4 , ромбоэдрической фазе AlV_2O_4 , кубической $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ и других низкосимметричных модификациях шпинелей, пироклоров и фаз Лавеса (C15)¹⁻⁴. Намечены пути и обсуждаются перспективы дальнейшего исследования квантовых материалов с пироклорными подрешетками.

Литература

1. Talanov M. V., Shirokov V. B., Talanov V. M. *Acta Materialia*, 2023, **259**, 119187
2. Таланов М. В., Широков В. Б., Таланов В. М., Аулов М. С. *Изв. РАН. Серия физическая*, 2023, **87** (9), 1222.
3. Talanov M. V., Talanov V. M. *Chemistry of Materials*, 2021, **33**, 2706.
4. Talanov M. V., Shirokov V. B., Avakyan L. A., Talanov V. M., Borlakov K. S. *Acta Cryst.*, 2018, **B74**, 337.

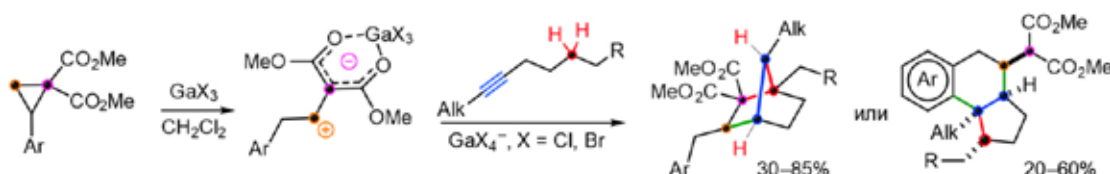
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-72-10022.

НОВЫЕ КАРБОКАТИОННЫЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ CH₂-ГРУПП

Томилов Ю.В., Новиков Р.А., Борисов Д.Д.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: tom@ioc.ac.ru

Прямая C–H активация (функционализация) инертных C(sp³)–H-связей в углеводородной цепи является привлекательной целью. В данном исследовании мы разработали беспрецедентную моно- и двойную функционализацию неактивированных групп CH₂ в углеводородной цепи. Одним из таких процессов является сложный каскад реакций алкилацетиленов с активированными циклопропанами или алкенами, контролируемый совместным действием солей Ga(III) и анионов GaHal₄[–] и приводящий к образованию полизамещенного норборнанового каркаса или производных цикlopenta[а]тетралина. Особенностью разработанных процессов является высокая результирующая молекулярная сложность, сочетающая в себе одновременную полифункционализацию простых C–H-субстратов в одну стадию с образованием нескольких новых циклов и стереоцентров¹.



Еще одним процессом, имеющим отношение к C–H активации алкильного фрагмента, является новая реакция β-стирилмалонатов с альдегидами в присутствии алкоксиалюминийдихлорида, RCH₂OAlCl₂, приготовленного окислением EtAlCl₂ при доступе воздуха или при смешивании эквимольных количеств AlCl₃ с первичным или вторичным спиртом. В результате, разработан трехкомпонентный синтез замещенных диметилдигидро-2H-пиран-3,3(4H)-дикарбоксилатов с выходами до 80% и впервые показано использование фрагмента CH–O···Al в реакциях циклоприсоединения².



Литература

- Novikov R.A., Borisov D.D., Denisov D.A., Potapov K.V., Novikov M.A., Tkachev Ya.V., Tomilov Yu.V. (material is in print).
- Borisov D.D., Novikov R.A., Tomilov Yu.V. *Organic Letters*, 2024, **26**, 1022.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-13-00418).

АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОЗООКСИДЫ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л.

Уфимский институт химии – обособленное структурное предприятие Уфимского федерального исследовательского центра Российской Академии Наук, 450054, Уфа, проспект Октября 71,
e-mail: khursansl@anrb.ru

В докладе представлены результаты авторских исследований¹ строения, электронных свойств, реакционной способности, кинетики образования и превращений нитрозооксидов, лабильных пероксидных частиц общей формулы $RNOO$, которые являются интермедиатами фотохимических и термических реакций азидов RN_3 в присутствии молекулярного кислорода. Систематизирована информация, касающаяся как простейшего нитрозооксида $HNOO$ (пероксинитрена), так и его ароматических аналогов $ArNOO$. Подробно изучен механизм необычной внутримолекулярной орто-циклизации $ArNOO$ и пути превращения нитрилоксидного интермедиата² в разнообразные гетероциклические структуры в зависимости от строения исходного арилазида:

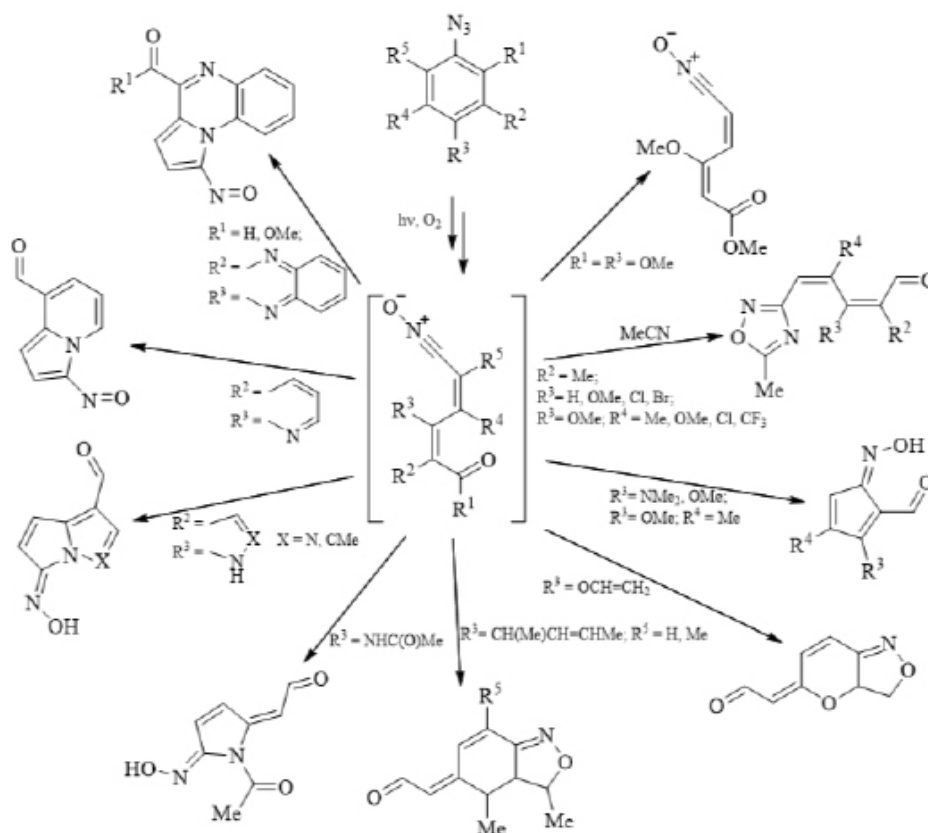


Рисунок 1. Продукты трансформации $ArNOO$, протекающей через стадию орто-циклизации.
Если заместитель не указан, то $R^1 \dots R^5 = H$.

Литература

1. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. *Химия нитрозооксидов*. – М.: РАН, 2023. – 174с.
2. Chainikova, E.M., Safiullin R.L., Khursan S.L. In: *The Chemistry of Nitriles*. – Eds. A. Seth and P.K. Mehta. New York: Nova Science, 2024. – 101-143.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ПЕРОВСКИТНОГО ТИПА CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИНАРНЫХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ С УЧАСТИЕМ ЭТИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цветков Д.С., Мазурин М.О., Малышкин Д.А., Серeda В.В.,
Иванов И.Л., Заславский А.А., Зуев А.Ю.

Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19,
e-mail: Dmitry.Tsvetkov@urfu.ru

Перовскитоподобные галогениды привлекли внимание как материалы высокоэффективных солнечных батарей. Однако, несмотря на весьма многообещающие фотоэлектрические характеристики, их фундаментальные физико-химические свойства исследованы недостаточно. Особенно это касается термодинамических свойств галогенидов ABX_3 ($A = \text{CH}_3\text{NH}_3$, формамидиний, Cs, Rb и др.; $B = \text{Sn}, \text{Pb}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Основной целью данной работы, таким образом, было исследование термодинамики образования галогенидов перовскитного типа CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и их твердых растворов и термодинамическое моделирование бинарных диаграмм состояния: $\text{CsX}-\text{PbX}_2$ and $\text{CsPbX}_3-\text{CsPbX}'_3$ ($X, X' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Стандартные энтальпии образования при 298.15 К галогенидов CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и их твердых растворов определены методом калориметрии растворения. Приращения энтальпии и изобарные теплоемкости измерены в диапазоне температур 298-800 К методом калориметрии сброса. Стандартные энтропии CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при 298.15 К рассчитывали из результатов измерений ЭДС соответствующих гальванических элементов либо оценивали по линейным зависимостям S°_i от $\log(M_i)$, где M_i – молярная масса перовскитоподобного галогенида. Стандартные функции Гиббса образования галогенидов CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) оценивали с использованием определенных энтальпий и энтропий образования. Также рассчитаны термодинамические параметры смешения твердых растворов $\text{CsPbX}_3-\text{CsPbX}'_3$ ($X, X' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Проанализированы основные тенденции в изменении термодинамических функций в зависимости от химического состава и кристаллической структуры галогенидов перовскитного типа и сопоставлены с имеющимися результатами DFT-расчетов.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии построены (квази)бинарные фазовые диаграммы $\text{CsX}-\text{PbX}_2$ и $\text{CsPbX}_3-\text{CsPbX}'_3$ ($X, X' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Выполнено их термодинамическое моделирование.

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект 24-23-00492.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ И АНИЛИНА ТЕРПЕНОИДАМИ – СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Чукичева И.Ю., Кучин А.В.

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской Академии Наук,
 167000, Сыктывкар, ул. Первомайская 48,
 e-mail: chukichevaiy@mail.ru*

В органической химии реакции алкилирования являются распространенным способом получения новых веществ. Удобным методом прямого введения алкильной группы в ароматическое кольцо является реакция Фриделя-Крафтса (алкилирование по Фриделю-Крафтсу). Алкилирующими агентами обычно являются олефины, спирты, алкилсульфаты или галогениды алкилов, а типичными катализаторами – кислоты Бренстеда (HF , H_2SO_4 или H_3PO_4), кислоты Льюиса (AlCl_3 , $(\text{PhO})_3\text{Al}$, BF_3 , ZnCl_2 , TiCl_4), также могут использоваться эффективные и экологичные гетерогенные катализаторы (цеолиты, сульфокатиониты)¹.

Нередко алкилирование сопровождается перегруппировками, направление которых обусловлено природой катализатора. Варьирование реакционных условий (катализатора, температуры, давления, соотношения реагентов) позволяют получать разнообразные продукты. Изучение закономерностей алкилирования по Фриделю-Крафтсу открывает перспективы управления направлением реакции.

Алкилирование фенолов и анилина терпеноидами было использовано нами для синтеза аналогов природных терпенофенолов² и терпениланилинов³. Склонность терпенов к скелетным перегруппировкам в кислых условиях приводит к протеканию нежелательных реакций с образованием большого количества побочных продуктов. Это обстоятельство требует учета множества факторов, касающихся природы катализатора, его кислотно-основных свойств, а также определенных параметров реакции. Тем не менее, синтез аналогов природных соединений с выявленной физиологической активностью и веществ с новой структурой представляет важнейшую фундаментальную и прикладную задачу органической химии.

Литература

1. Speight J.G. *Environmental Organic Chemistry for Engineers*, 2017, 87.
2. Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Шевченко О.Г., Кучин А.В. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2023, **72**, 2215.
3. Чукичева И.Ю., Шумова О.А., Шевченко О.Г., Кучин А.В. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2024, **73**, 580.

Работа выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки России (гос. задание № 122040600073-3), гранта РНФ (проект № 21-73-20091).

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА(II) С ПОЛЕИНДУЦИРОВАННОЙ ЗАМЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИЕЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ

Щербаков И.Н.,^a Туполова Ю.П.,^a Любченко С.Н.,^a Казачкова В.И.,^a
Кроткий И.И.,^a Андреева А.С.,^a Попов Л.Д.,^a Власенко В.Г.^b

^aЮжный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, 344006, Россия,
e-mail: shcherbakov@sfedu.ru

^bНаучно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
344090, Россия

Высокоспиновые соединения моноядерных координационных соединений Co(II) с полидентатными органическими лигандами привлекают особое внимание научного сообщества среди комплексных соединений 3d-металлов в качестве основы для дизайна моноионных магнетиков (МИМ) – подкласса семейства мономолекулярных магнитов (МММ), способных к сохранению намагниченности на уровне одного парамагнитного металлоцентра. Богатая координационная химия Co(II) позволяет гибко влиять на локальные электронно-спиновые состояния и магнитную анизотропию иона металла за счет рационального дизайна лигандного окружения, определяющего необходимую симметрию и силу кристаллического поля. Для анализа экспериментальных магнитных свойств и формулирования магнетоструктурных корреляций важное значение играет доступность высокоуровневых квантово-химических методов расчета (CASSCF+NEVPT2/def2-TZVP) для моделирования спин-орбитального взаимодействия и параметров магнитной анизотропии (в рамках квазивыврожденной теорий возмущений - KBTV).

В докладе будут обсуждены структурные корреляции магнитной анизотропии для моноядерных соединений гекса-¹ и гептакоординированного² Co(II). На основании установленных корреляций будут обсуждены свойства ряда семейств МИМ, представляющих собой гибкие платформы, обеспечивающие гибкое управление магнитной анизотропией и свойствами МИМ³⁻⁶.

Литература

1. Yu.P.Tupolova, V.E.Lebedev, I.N.Shcherbakov, NJC, 2023, **47**, 104847.
2. Yu.P.Tupolova, D. V. Korchagin, A. S. Andreeva, *et al*, *Magnetochemistry*, 2022, **8**, 153.
3. Yu.P.Tupolova, I.N.Shcherbakov, L.D.Popov, V.E.Lebedev, *et al*. *Dalton Trans*, 2019, **48**, 6960
4. Yu.P.Tupolova, I.N.Shcherbakov, L.D.Popov, V.E.Lebedev, *et al*. *JPCC*, 2020, **124**, 25957.
5. Yu.P.Tupolova, I.N.Shcherbakov, L.D.Popov, *et al*. *Dalton Trans*, 2020, **49**, 15592.
6. Shcherbakov I. N., Krotkii I. I., Kazachkova V. I., Lyubchenko S. N., Efimov N. N., Tsaturyan A. A., Lazarenko V. *Dalton Trans*. 2024, **53**, 6860.

Представленные в докладе данные получены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект N 22-23-00956).

НЕОБЫЧНАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АРАБИНОФУРАНОЗИДОВ В ХОДЕ ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЯ

Абронина П.И., Малышева Н.Н., Панова М.В., Зинин А.И., Кононов Л.О.

*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 47,
e-mail: polina-abronina@yandex.ru*

В ходе промотируемого TfOH гликозилирования первичного положения α -(1 \rightarrow 5)-связанного тетраарабинофуранозида N-фенилтрифторацетимидатом α -(1 \rightarrow 5), β -(1 \rightarrow 2)-связанного тетраарабинофуранозида, получены окта-, додека- и гексадекаарабинофуранозиды, содержащие 4-(2-хлорэтоксифенильный агликон)¹.

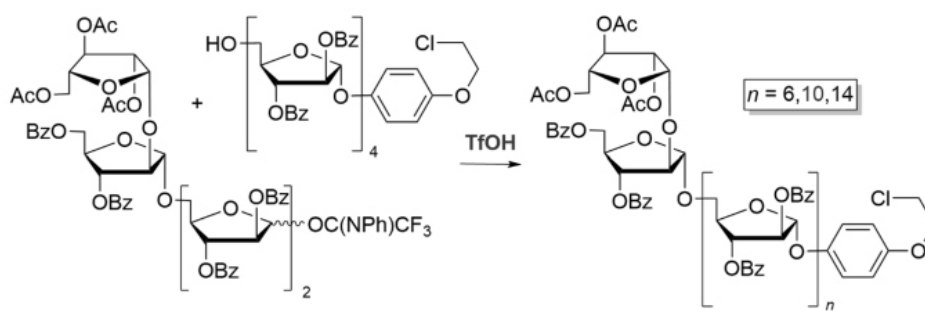


Рисунок 1. Образование окта-, додека- и гексадекаарабинофуранозидов с 4-(2-[хлорэтоксифенильным агликоном в ходе гликозилирования при промотировании TfOH.

Обнаружено, что выбор промотора является критическим фактором для осуществления олигомеризации арабинофуранозидов. Полученные окта-, додека- и гексадекаарабинофуранозиды важны для синтеза фрагментов полисахаридов *Mycobacterium tuberculosis*.

Литература

1. Abronina P.I., Malysheva N.N., Zinin A.I., Panova M.V. Kononov L.O., *Carbohydr. Res.* **2024**, направлено в печать.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-20164.

СИНТЕЗ ОЛИГОАРАБИНОФУРАНОЗИДОВ MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛИКОЗИЛ-ДОНОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОБЪЕМНЫЕ СИЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Абронина П.И., Малышева Н.Н., Новиков Д.С., Карпенко М.Ю.,
Панова М.В., Зинин А.И., Кононов Л.О.

*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук
19991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 47,
e-mail: polina-abronina@yandex.ru*

Синтез олигоарабинофуранозидов, родственных фрагментам клеточной стенки микобактерий, является актуальной задачей в связи с необходимостью создания новых туберкулезных диагностикумов и изучения путей биосинтеза гликанов *Mycobacterium tuberculosis*¹.

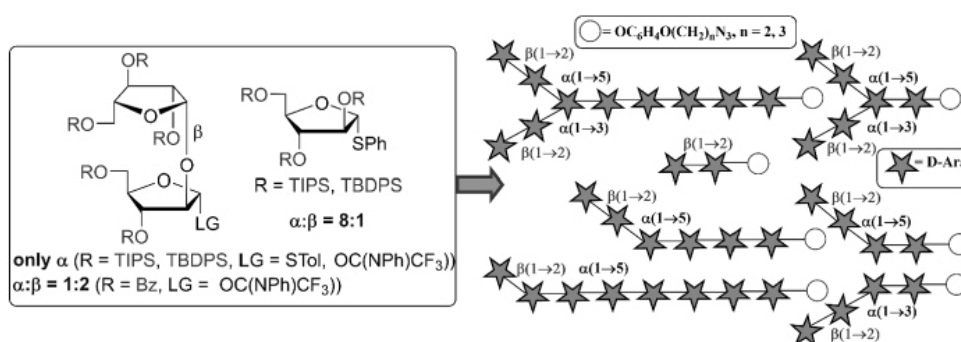


Рисунок 1. Использование гликозил-доноров, содержащих силильные группы в синтезе олигоарабинофуранозидов микобактерий с 4-(ω-азидоалкокси)фенильным агликоном.

Мы обнаружили, что гликозилирование гликозил-донорами *диарабинофуранозидов* Ara-β-(1→2)-Ara, содержащими TIPS² и TBDPS группы, протекает стереоспецифично с образованием исключительно α-изомеров. В то время как при гликозилировании Ara-β-(1→2)-Ara с O-бензоильными заместителями², а также силилированными моносахаридными гликозил-донорами, стереоконтроль 1,2-*транс*-арабинофуранозилирования нарушается.

Литература

1. Абронина П.И., Подвальный Н.М., Кононов Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2022, **71**, 6-29.
2. Abronina P.I., Malysheva N.N., Stepanova E.V., Shvyrkina J.S., Zinin A.I., Kononov L.O. *Eur. J. Org. Chem.*, **2022**, 2022, e202201110.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-20164.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНОВ В РАСТВОРАХ – ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ИГМП

**Авилова И.А.,^а Черняк А.В.,^{а,б} Мумятов А.В.,^а Краевая О.А.,^а
Хакина Е.А.,^в Трошин П.А.,^а Волков В.И.^а**

^аФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Черноголовка, проспект Академика Семенова 1,
e-mail: i.avilova@icp.ac.ru

^бНаучный центр в Черноголовке Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
142432, Черноголовка, улица Лесная, 9

^вИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119334, Москва, улица Вавилова, 28, стр. 1.

Представлены результаты исследования процессов ассоциации производных фуллеренов в растворах методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля с использованием модели Стокса-Эйнштейна. На рисунке 1 показаны структуры исследуемых соединений.

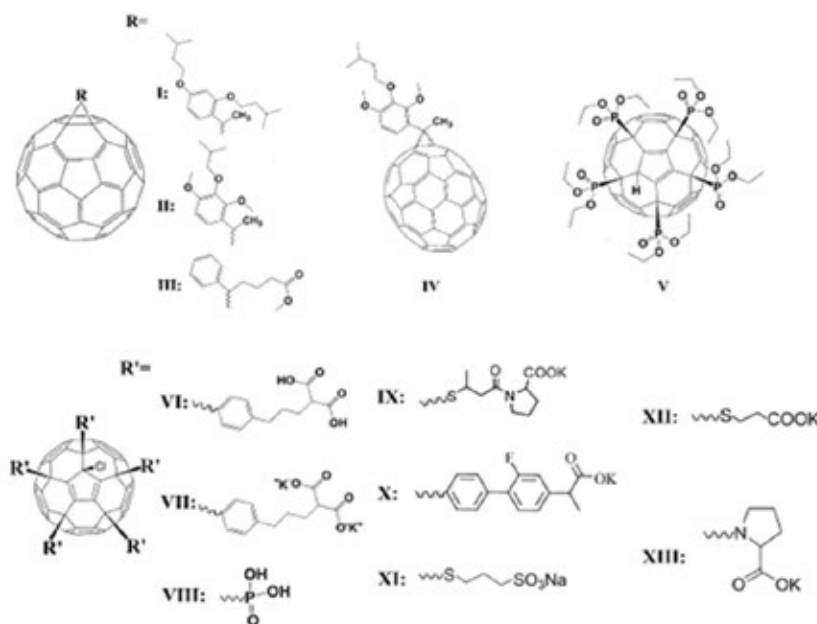


Рисунок 1. Структуры исследуемых производных фуллеренов, не содержащие (I-V) и содержащие полярные группы (VI-XIII).

Для производных I-V в CS₂, CDCl₃ и C₇D₈, ассоциации не наблюдается. Гидродинамические диаметры молекул равны 1.2-1.4 нм. Производные, содержащие полярные функциональные группы, проявляют сильную склонность к ассоциации. Диаметры ассоциатов варьируются от 2.2 до 9.6 нм в зависимости от растворителя и температуры. Производные VII-XIII в D₂O образуют устойчивые ассоциаты диаметром около 5 нм, количество которых увеличивается с ростом концентрации раствора. Оценены суммарные времена жизни ассоциатов.

Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер гос. регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008)

ГЕРМИЛЕНЫ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Агаева М.У.,^{а,б} Манкаев Б.Н.,^{а,б} Карлов С.С.^{а,б}

^аМосковский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

e-mail: milaneagayeva@gmail.com

^бИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский пр-т., 47

Последние годы интерес к изучению «тяжелых карбенов» обусловлен не только значением таких соединений в фундаментальных химических исследованиях, но и тем, что они являются отправной точкой для синтеза разнообразных металлоорганических соединений и интермедиатов¹⁻². Эти производные могут быть универсальными реагентами в ряде важных реакций органических субстратов, таких как окисления, присоединения и внедрения.

Диэтилентриамины являются перспективными лигандами для стабилизации низковалентного состояние атомов германия и олова. Ранее были синтезированы гермилены на основе диэтилентриаминов с пентафторфенильными заместителями на терминальных атомах азота и исследованы реакции окислительного присоединения³. Реакционная способность этих производных определяется разностью энергий между граничными орбиталями. Целью данной работы является синтез гермиленов на основе диэтилентриаминов с заместителями разной природы на терминальных атомах азота, установление структуры различными физико-химическими методами, включая электрохимические методы и УФ-спектроскопию, систематическое исследование их реакционной способности, позволяющее определить влияние структурных факторов на пути протекания реакций «тяжелых карбенов».

Литература

1. Barrau J., Escudie J., Satge J. *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 283.
2. Chu T., Nikonov G.I. *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 3608.
3. Karlov S. S., Zaitseva G. S., Egorova M. P. *Chem. Rev.*, 2019, **6**, 1129.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00202.

В-АРОИЛСОДЕРЖАЩИЕ НИТРО- И ГЕМ-БРОМНИТРО-ЭТЕНЫ В СИНТЕЗЕ ОТКРЫТОЦЕПНЫХ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

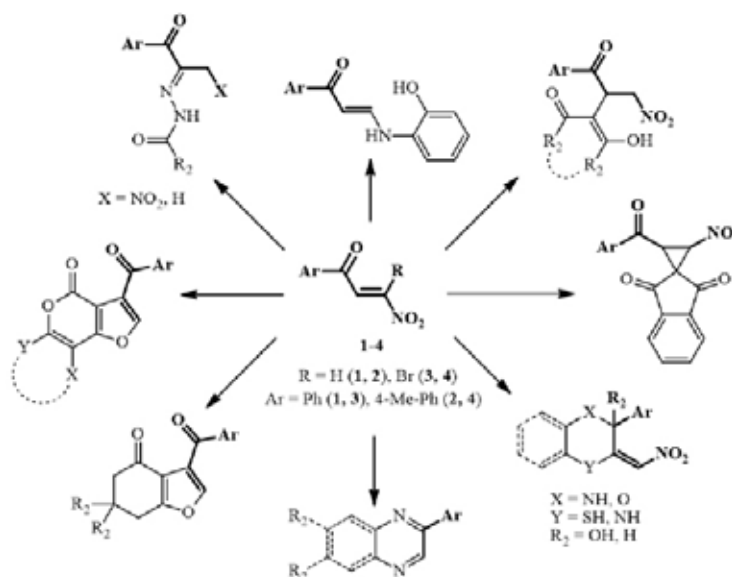
Адюков И.С., Пелипко В.В., Макаренко С.В.

Российский государственный педагогический университет
им. А. И. Герцена, 191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48
e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Нитро- и гем-бромнитропропенены благодаря наличию в структуре сопряженной кратной C=C связи проявляют высокую активность в реакциях с нуклеофильными реагентами [1, 2]. Кроме того, наличие ароильной группы и атома галогена в их молекулах открывает возможность к дальнейшей трансформации с образованием карбо- и гетероциклических структур.

Нами показано, что взаимодействие арил-3-нитро- и 3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов **1-4** в реакциях с представителями циклических

СН-кислот, ароматических и алифатических бинуклеофильных реагентов протекает с образованием аддуктов Михаэля, которые способны к дальнейшей трансформации с образованием карбо- и гетероциклических структур



Литература

1. Рыбинская М.И., Рыбин Л.В., Несмеянов А.Н. *Изв. АН. СССР*, 1963, **5**, 899.
2. Садиков К.Д., Литовченко К.М., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М. *ЖОрХ*, 2004, **40**, 1266.

РАДИКАЛЬНАЯ С–Н-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОНОВ КАК ДИВЕРГЕНТНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ

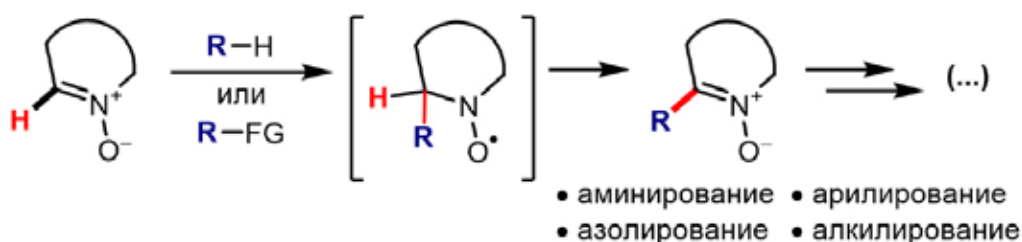
**Акулов А.А.,^а Нелюбина А.А.,^а Першин А.А.,^а Делёва А.А.,^а Чугаев М.В.,^а
Вараксин М.В.,^{а,б} Чарушин В.Н.,^{а,б} Чупахин О.Н.^{а,б}**

^аУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира 19
e-mail: a.a.akulov@urfu.ru

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской 22

Поиск эффективных путей синтеза азагетероциклических соединений является одной из ключевых задач современной органической химии, что обусловлено важнейшей ролью азотистых гетероциклов в разработке фармпрепаратов и новых материалов. При этом прямая С–Н-функционализация органических соединений рассматривается в качестве одного из наиболее привилегированных подходов в силу своего соответствия базовым принципам зеленой химии.¹

В предыдущие несколько лет нашей научной группой был исследован ряд процессов, основанных на модификации C(sp²)–Н-связей в структуре циклических альдонитронов. Среди этих процессов особое место занимают малоизученные превращения, протекающие через образование промежуточных радикальных аддуктов (нитроксидов) с последующим их одноэлектронным окислением.



На текущий момент нами показана возможность применения таких превращений для получения ранее не описанных продуктов аминирования,² азотирования,³ арилирования и др. При этом широкие перспективы развития подхода оставляют пространство для его дальнейшего изучения.

Литература

1. Zlotin S.G., Egorova K.S., Ananikov V.P., Akulov A.A., Varaksin M.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N., Bryliakov K.V., Averin A.D. [et al.]. *Russ. Chem. Rev.*, 2023, **92**, RCR5104.
2. Akulov A.A., Varaksin M.V., Nelyubina A.A. [et al.]. *J. Org. Chem.*, 2024, **89**, 463.
3. Akulov A.A., Varaksin M.V., Tsmokalyuk A.N. [et al.]. *Green Chem.*, 2021, **23**, 2049.

Исследование проводилось при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 23-63-10011, <https://rscf.ru/project/23-63-10011/>

ТРАНСФОРМАЦИЯ ОЛИГОСУЛЬФАНИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

Андрянова Д.В., Насикан О.О., Глебова Ю.В., Кривобородов Е.Г.

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9,
e-mail: dasha.andriyanova2001@yandex.ru

Олигосульфаниды – это недавно впервые описанные ионные соединения, которые могут быть получены реакцией диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементарной серой¹⁻².

Структура этих соединений с цепочкой атом серы и локализованным отрицательным зарядом на конце этой цепи объясняет их перспективность в процессах получения сераорганических соединений, в том числе по реакциям тионирования.

В данной работе описан процесс трансформации катиона олигосульфанидов на примере (фосфоноокси) олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия (ФООС) в среде с органическими основаниями. По результатам определения кристаллической структуры образованного вещества зафиксировано образование диметилимидазол-2-тиона, что вероятно происходит по следующей схеме (рис. 1).

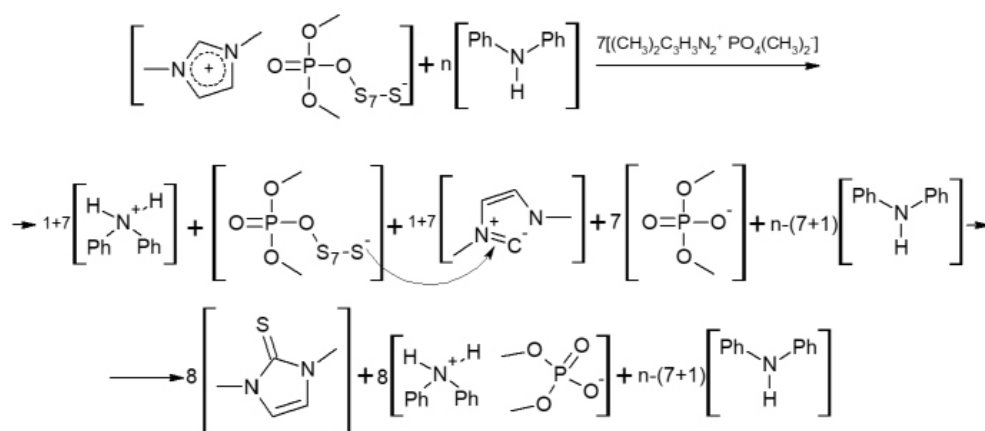


Рисунок 1. Взаимодействие ФООС с органическими основаниями на примере дифениламина.

Предположение о механизме взаимодействия согласуется с описанным в литературе протекании депротонирования имидазольного катиона в ходе проведения синтеза по реакции Мориты–Бейлиса–Хиллмана³.

Литература

1. Tarasova, N., Krivoborodov, E., Egorova, A., Zanin, A., Glukhov, L., Toropygin, I., Mezhuev, Y., *Pure and Applied Chemistry*, 2020, De Gruyter, **92(8)**, 1297-1308.
2. Tarasova, N., Zanin, A., Krivoborodov, E., Motyakin, M., Levina, I., Dyatlov, V., Mezhuev, Y. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2021, **14(2)**, 435-441.
3. Singh A., Kumar A. *RSC Advances*, 2015, **5(4)**, 2994-3004.

СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МИЦЕЛЛ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБИЗИРОВАННОЙ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Антонова М.М.,^а Ермоленко Ю.В.,^а Малкова К.В.,^а Никитин А. А.,^а
Кубасов А.С.,^б Гельперина С.Э.^а**

^а*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д.9,*

^б*Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, д.31
e-mail: antonova.maria.m@mail.ru*

Известно, что конъюгат низкомолекулярного гиалуронана натрия с олеиновой кислотой (ГК-С18) в водной среде образует полимерные мицеллярные структуры, в которые можно загружать гидрофобные молекулы. Благодаря тому, что гиалуронан способен специфически связываться с рецепторами CD44, экспрессируемыми клетками опухолей, полимерные мицеллы, нагруженные лекарственными веществами (ЛВ), могут быть использованы в качестве систем адресной доставки. Для такого применения важна стабильность этих структур в физиологических средах организма. Параметры мицеллярных структур ГК-С18 ненагруженных и нагруженных ЛВ, в том числе, этопозидом, клозодекаборатным комплексом (КДБ) и др., их стабильность при разбавлении и во времени изучали методами динамического лазерного светорассеяния, трансмиссионной электронной микроскопии и спектрофлуориметрии. Показана зависимость размеров, полидисперсности и ζ -потенциала поверхности от состава сред и природы нагруженного ЛВ. Так, в дистиллированной воде ненагруженные мицеллы показывают мономодальное распределение по объему ($379,9 \pm 84,9$ (100%) нм), тогда как в среде, соответствующей физиологическому раствору (0,9% NaCl), распределение имеет бимодальный характер (381,0 (9,5%) нм и 31,0 (89,8%) нм). Следовательно, мицеллы ассоциированы, и их ассоциация подавляется при увеличении ионной силы среды. Показано, что стабильность мицелл в среде, имитирующей плазму крови (50 мМ фосфатный буфер + 0,9% NaCl + 4% человеческий сывороточный альбумин), зависит от природы нагружаемой в ядро молекулы. Ненагруженные мицеллы в среде, имитирующей плазму крови, разрушаются, в отличие от мицелл, одновременно нагруженных двумя красителями (DiI+Cy5) или КДБ. Таким образом, стабильность мицелл ГК-С18 и, следовательно, возможность их использования для направленного транспорта ЛВ зависит от природы солюбилизируемой мицеллярной средой молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-25-00194.

СЛОЖНЫЕ СЕЛЕНА₂B(SeO₃)₂Cl₂ И A₅B(SeO₃)₄Cl₄: ПОИСК И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Астахов Н.В., Бердонос П.С.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 119991,
e-mail: nickavit@yandex.ru*

В последнее время наблюдается повышенный интерес к веществам, которые обладают магнитными подсистемами пониженной размерности [1]. Стремление к изучению этого явления в первую очередь фундаментальное, однако высказываются предположения о применении в квантовых компьютерах [2]. Систематический поиск подобных фаз не производится. Перспективным является не просто хаотичный перебор, а направленный синтез фаз с низкоразмерным магнетизмом. С этой точки зрения привлекательным является семейство фаз A₂B(SeO₃)₂Cl₂ (A = Pb, Sr, Ba, B=d-металл). Наличие в структуре селенитной группировки, обладающей неподеленной стереохимически активной парой электронов, а также галогена, способствует образованию рыхлых структур, способствующих образованию низкоразмерной магнитной подсистемы. Целью данной работы является поиск и синтез фаз из данного семейства Sr₂Mn(SeO₃)₂Cl₂, Ba₂B(SeO₃)₂Cl₂ (B=Ni, Cu), Pb₂Cu(SeO₃)₂Cl₂, A₅B(SeO₃)₄Cl₄ (A=Pb, Sr, Ba, B=Mn, Co, Ni, Cu), а также изучение их физических свойств.

Синтез образцов проводили методом твердофазного спекания, при этом если A=ЩЗМ, то в качестве прекурсоров использовали ASeO₃ и BCl₂, в случае соединения со свинцом брали PbO, SeO₂ и CuCl₂. Спекание проводили в ампулах при варьировании температуры. Чистоту образцов проверяли методом рентгенофазового анализа (РФА).

В результате работы получены оптимальные условия для получения образцов в зависимости от состава. Для уточнения структур проводили рентгеноструктурный анализ (РСА) методом Ритвельда. Установлено, что новые фазы кристаллизуются в разных структурных типах. Новые структуры охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и термического анализа. Для Sr₂Mn(SeO₃)₂Cl₂ проведена первичная диагностика магнитных свойств, которая подтверждает наличие низкоразмерной магнитной подсистемы в структуре. При температуре T_N=3.01 К вещество претерпевает антиферромагнитное упорядочение, которое наблюдается и на зависимости теплоемкости от температуры. В данной работе проводится сравнение структурных параметров новых фаз и родственных им.

Литература

1. Vasiliev, A., Volkova, O., Zvereva, E. et al. Milestones of low-D quantum magnetism // npj Quant Mater, 2018.
2. Mishra, Shantanu et al. Observation of fractional edge excitations in nanographene spin chains. // Nature. 2021. Vol. 598,7880. P. 287-292.

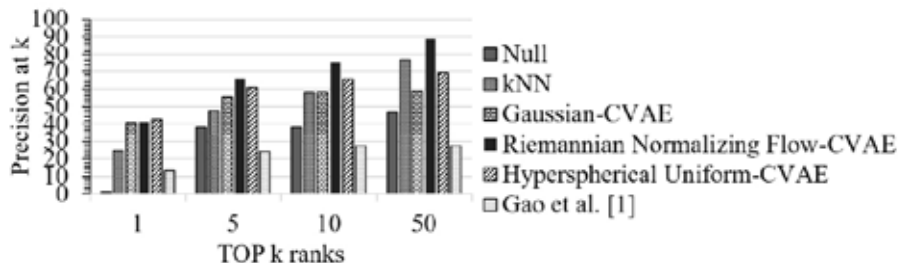
ПРЕДСКАЗАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ УСЛОВНОГО ВАРИАЦИОННОГО АВТОЭНКОДЕРА

Афони́на В.А.^а, Мазитов Д.А.^а, Маджидов Т.И.^б

^аНИИЛ «Интеллектуальная химическая робототехника», Химический институт
им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18,
e-mail: ValAAfonina@kpfu.ru

^бНезависимый исследователь, Великобритания

Главный тренд современности – это цифровизация, проникающая во все области нашей жизни, в том числе и в химию. В настоящий момент доступно немалое число автоматизированных инструментов, способных выполнять отдельные этапы химического синтеза и управляемых при этом при помощи компьютера. Сочетание автоматизации и искусственного интеллекта приводит к возможности разработки робота-химика, способного проводить синтез требуемых соединений, оптимизировать реакции и искать молекулы с нужными свойствами. Все вышеперечисленные задачи требуют планирования пути синтеза. Однако выбор оптимальных условий для каждой его реакции почти так же сложен и важен, как и прогнозирование самого пути. Одним из возможных вариантов является использование искусственной нейронной сети с архитектурой условного вариационного автоэнкодера. Эффективность подхода, позволяющего предсказать сочетание катализатора, реагента, температуры и давления, наиболее подходящего для конкретной реакции, была показана на примере более 157 000 и 39 000 реакций гидрирования (обучающая и контрольная выборки) из химической базы данных Reaxys.



Она значительно превзошла остальные модели, использовавшиеся для сравнения, в том числе подход Гао и др¹.

Литература

1. Gao H., Struble T.J., Coley C.W., Wang Y., Green W.H., Jensen K.F. ACS Cent. Sci., 2018, 4, 1465.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности FZSM-2024-0002.

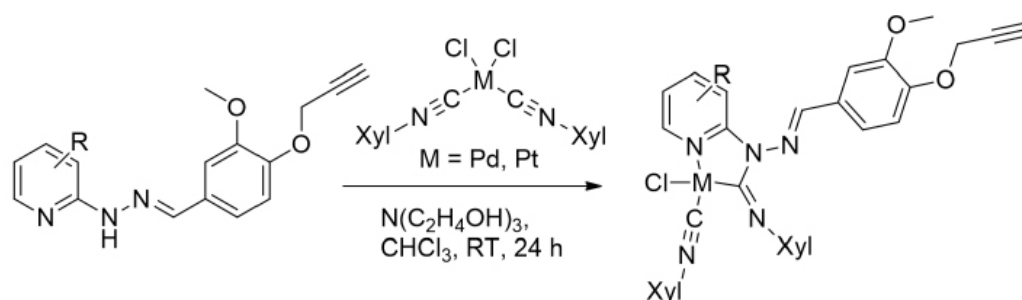
МЕТОД СИНТЕЗА КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ПЕРИФЕРИЙНОЙ СВЯЗЬЮ $C\equiv C$

Байков С.В., Семёнов А.В., Боярский В.П.

Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Россия, Санкт-Петербург,
Университетская набережная, д. 7–9,
e-mail: s.baykov@spbu.ru

В последние два десятилетия широкое распространение получил метод CuAAC – функционализация веществ путем катализируемого медью взаимодействия тройной связи $C\equiv C$ с азидной группой. Этот метод применим и в координационной химии. Но при получении комплексов поздних переходных металлов, содержащих периферийную тройную связь, возникает сложность, связанная с повышенной реакционной и координационной способностью тройных связей в присутствии таких металлоцентров. Одним из возможных путей преодоления этой трудности является использование способности координированных изоцианидов к взаимодействию с *N,N*-полинуклеофилами. Недавно мы нашли, что образующиеся при этом *C,N*-хелатные платиновые комплексы, содержащие периферийную тройную связь, действительно могут быть выделены и охарактеризованы без разложения. На примере некоторых из них мы показали, что дальнейшая модификация за счёт CuAAC с полисилоксанами, содержащими азидную группу, может приводить к образованию ряда полимерных систем, в состав которых включён металлоцентр. Более того, сами синтезированные металлокомплексы оказались эффективными катализаторами различных реакций.

В данной работе мы расширили наш подход, используя новые органические нуклеофилы, а также распространив эту реакцию на комплексы палладия. Присоединением функционализированных иминов 2-пиридингидразина к изоцианидным комплексам была получена серия координационных соединений металлов платиновой группы.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (грант № 075-15-2024-553).

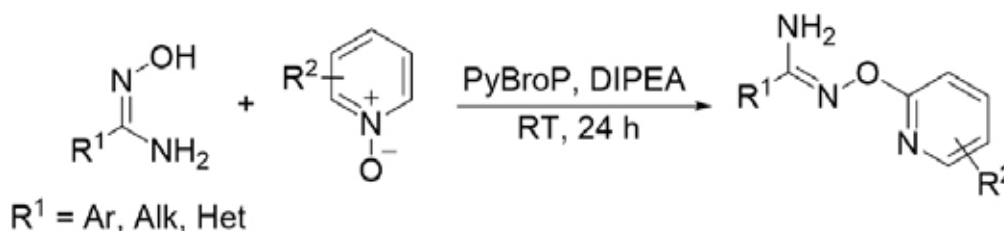
ГЕТАРИЛИРОВАНИЕ АМИДОКСИМОВ N-ОКСИДАМИ ПИРИДИНА

Байкова С.О., Солодянкина О.В., Байков С.В., Боярский В.П.

Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Россия, Санкт-Петербург,
Университетская набережная, д. 7–9,
e-mail: s.baykova@spbu.ru

Амидоксимы привлекают внимание исследователей благодаря многообразию возможностей их применения. Они востребованы в разработке лекарственных средств и пролекарств, в частности, обладающих фунгицидными и бактерицидными свойствами¹. Кроме того, амидоксимный фрагмент имеет особую аффинность к урану, поэтому материалы на основе амидоксимов на данный момент наиболее перспективны для очистки окружающей среды от этого тяжелого металла². Также амидоксимы обладают большим синтетическим потенциалом для получения разнообразных гетероциклов³ и комплексных соединений⁴.

Ранее было продемонстрировано образование *O*-(2-пиридил)замещенных оксимов при использовании оксимов в качестве нуклеофилов в присутствии PyBroP⁵. Для развития этого направления мы изучили реакционную способность различных амидоксимов, содержащих ароматические и алифатические заместители, в подобной реакции. Обнаружено, что *N*-оксиды пиридино вступают во взаимодействие с амидоксимами, образуя продукты замещения по атому кислорода.



Литература

1. Samsonowicz-Górski J., Kowalczyk P., Koszelewski D., Brodzka A., Szymczak M., Kramkowski K., Ostaszewski R. *Materials*, **14**, 7577.
2. Tang N., Liang J., Niu C., Wang H., Luo Y., Xing W., Ye S., Liang C., Guo H., Guo J., Zhang Y., Zeng G. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**, 7588.
3. Baykov S., Semenov A., Tarasenko M., Boyarskiy V.P. *Tetrahedron letters*, 2020, **61**, 152403.
4. Bolotin D.S., Bokach N.A., Kukushkin, V.Yu. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, **313**, 62.
5. Yuan C., Han F., Jia L., Hu X. *Tetrahedron Letters*, 2021, **78**, 153254.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (грант № 075-15-2024-553).

ФАКТОРЫ ВЛИЯЮЩИЕ НА НЕОБЫЧНОЕ ТЕЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ДИКАРБОКСИЛАТНЫХ ФОСФАБЕТАИНОВ

Бахтиярова Ю.В., Романов С.Р., Бахтияров Д.И., Галкина И.В.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета,
420008, Казань, Кремлевская 18,
e-mail: julbakh@mail.ru*

Реакция алкилирования монокарбоксилатных фосфабетаинов йодистым метилом в спиртовой среде протекает по классическому механизму и приводит к образованию фосфониевой соли (схема 1).

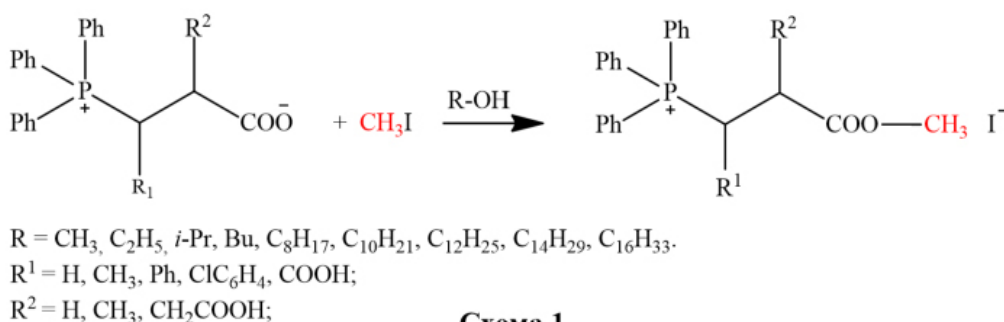


Схема 1

Для дикарбоксилатных фосфабетаинов аналогичная реакция с йод метаном в спиртовой среде приводит к совершенно другим продуктам [1]. В этом случае образование сложноэфирной группы идет за счет алкильного радикала молекулы спирта (схема 2).

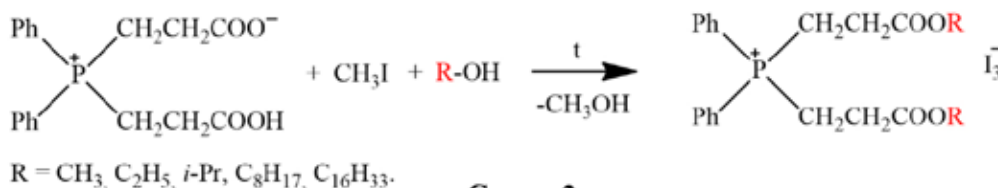


Схема 2

Строение и состав всех синтезированных соединений доказаны комплексом физических и физико-химических методов исследования. Был сделан вывод, что на необычное протекание данной реакции влияет наличие кислого протона и ониевого центра, а также необходим избыток, как йодистого метила, так и спирта.

Литература

1. Бахтиярова, Ю.В., Миннуллин Р.Р. *Журнал общей химии* 2017, **87**, 1971.

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

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА(II) С ТРИФЕНИЛФОСФОНИЕМ

Берёзин А.С.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3,
e-mail: berezin@niic.nsc.ru*

Исследование люминесцентных соединений цинка(II) с фосфиновыми лигандами привлекает внимание в связи с их оптическими свойствами, такими как многополосная люминесценция различной природы, в том числе, в ультрафиолетовой (УФ) области спектра.

В работе были получены новые соединения галогенидов цинка(II) с общей формулой $[\text{HL}]_2[\text{ZnX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, $\text{L} =$ трифенилфосфин), проявляющие многополосную люминесценцию в диапазоне от УФ-Б до видимой области спектра. Для соединения $[\text{HL}]_2[\text{ZnBr}_4]$ полосы люминесценции могут быть описаны в рамках экситон-фононной модели. Температурные зависимости ширины и энергии максимума полосы УФ-Б соединения $[\text{HL}]_2[\text{ZnCl}_4]$ имеют немонотонный характер и не могут быть описаны в первом приближении в рамках указанной модели. Более того, для $[\text{HL}]_2[\text{ZnCl}_4]$ обнаружена ап-конверсионная люминесценция с максимумом на $\lambda = 305$ нм при облучении лазером с $\lambda = 405$ нм. Цель исследования заключалась в выяснении основных процессов приводящих к многополосной люминесценции, и особенно обуславливающих ап-конверсионную люминесценцию. Комбинация экспериментальных методов исследования и теоретического моделирования была использована для понимания сложных механизмов поглощения света, передачи энергии и релаксации. Показано влияние нековалентных взаимодействий на процессы фотовозбуждения, в частности, приводящие к ап-конверсионной фотолюминесценции.

Необычное сочетание люминесцентных свойств сравнительно недорогих соединений на основе цинка(II) с катионами фосфония делает их привлекательными кандидатами для различных применений, включая био-визуализацию, биомедицину, преобразование солнечной энергии и оптоэлектронику. Результаты исследования расширяют понимание природы ап-конверсионной люминесценции в соединениях цинка(II), что в дальнейшем может позволить оптимизировать характеристики соединений под конкретные задачи путём подбора состава лигандов и структурного дизайна.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-01102.

ИММУНОАНАЛИЗ БИСФЕНОЛА А С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕ-ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Берлина А.Н., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

*Институт биохимии им. А. Н. Баха, Федеральный исследовательский центр
«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.33
e-mail: anberlina@yandex.ru*

Бисфенол А (Рис. 1А) – низкомолекулярное соединение, которое используется при производстве полимерных упаковочных и бытовых материалов (покрытий, смол и др.) и в связи с этим попадает в воду и продукты питания. Из-за эстрогеноподобного действия бисфенол А нормируется и требует эффективных средств обнаружения. Для этих целей перспективны иммунохимические методы, сочетающие специфическое распознавание аналита антителами с простым и производительным тестированием.

Для реализации этих методов синтезированы конъюгаты производного бисфенола А – 4,4-бис(гидроксифенил)валериановой кислоты (Рис. 1Б) – с белками, проведена иммунизация животных и получены специфические поликлональные антитела.

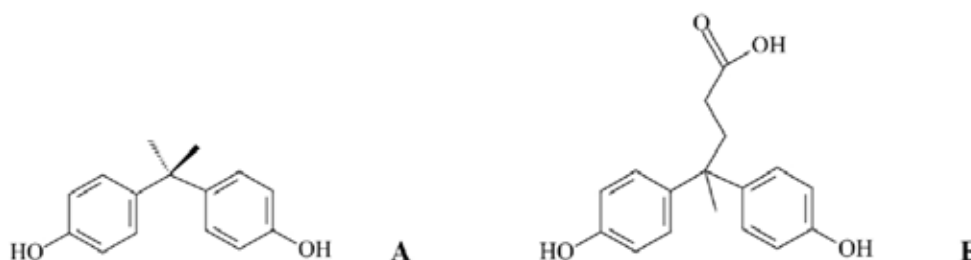


Рис. 1. Структура бисфенола А (А) и 4,4-бис(гидроксифенил)валериановой кислоты (Б)

Показаны возможности эффективной иммунодетекции бисфенола А в системах буферный раствор + органический растворитель. В оптимизированных условиях конкурентного иммуноферментного анализа достигнуты следующие пределы обнаружения (ПрО) и рабочие диапазоны (РД):

фосфатный буфер – ПрО 77 нг/мл, РД 185–3700 нг/мл;

фосфатный буфер + гексан – ПрО 18.5 нг/мл, РД 545–2145 нг/мл;

фосфатный буфер + толуол – ПрО 8.7 нг/мл, РД 38–5900 нг/мл.

Достигнутые для двухкомпонентных систем характеристики позволяют контролировать превышение предельных допустимых уровней бисфенола А в экологическом мониторинге и контроле потребительской продукции.

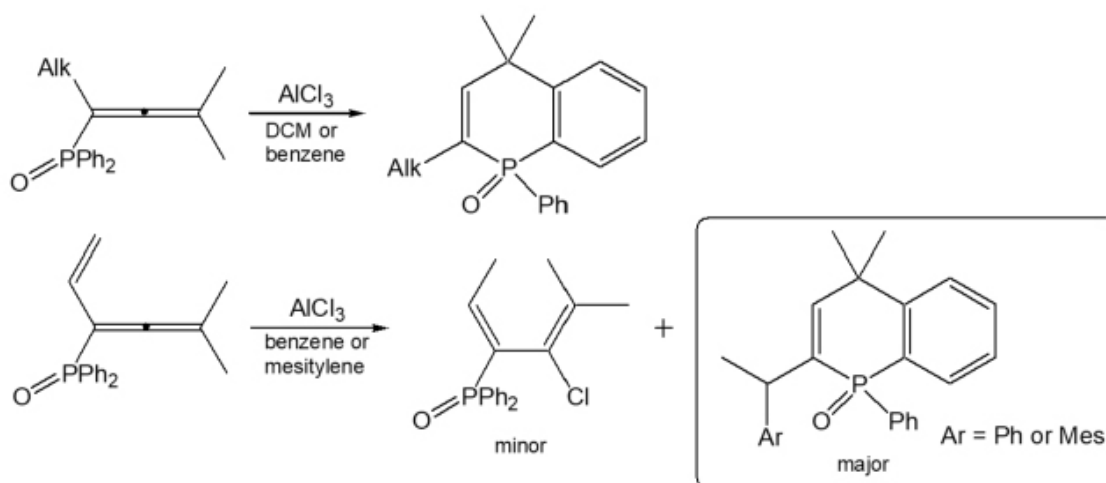
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00293 (<https://www.rscf.ru/project/22-13-00293/>).

“ДВОЙНОЕ АРИЛИРОВАНИЕ” В AlCl_3 -ПРОМОТИРУЕМОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ВИНИЛ(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)АЛЛЕНОВ В СРЕДЕ БЕНЗОЛА И МЕЗИТИЛЕНА

Богаченков А.С., Абзианидзе В.В., Криворотов Д.В.

ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России,
188663, Лен. область, п/о Кузьмоловский,
e-mail: alexterve@gmail.com

Ранее было показано, что AlCl_3 , как кислота Льюиса, в среде дихлорметана может промотировать внутримолекулярную циклизацию алленил(дифенил)фосфиноксидов в 1,4-дигидрофосфинолин-1-оксиды. В настоящей работе исследованы превращения алленил(дифенил)-фосфиноксидов в присутствии AlCl_3 в бензоле и мезитиле. Установлено, что субстрат, имеющий винильную группу, сопряженную с алленовой системой, превращается в результате реакции в смесь продуктов, основным из которых является продукт “двойного арилирования” – гидроарилирования по связи $\text{C}=\text{C}$ винильной группы и внутримолекулярной 6-эндо-триг-циклизации. Механизм реакции является предметом дальнейшего исследования.



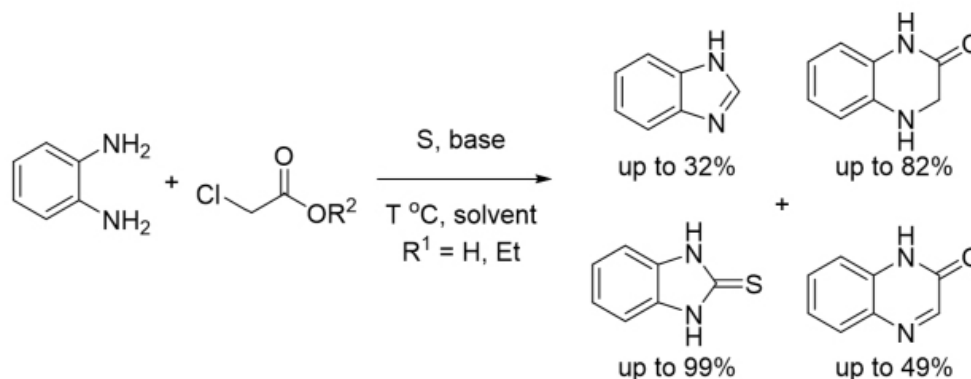
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ 1,2-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ СЕРЫ

Большаков К.М., Волкова Ю.А., Заварзин И.В.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: bolshakov.konstantym@yandex.ru*

Использование комбинации молекулярной серы и DMSO позволяет эффективно промотировать реакции окислительного сочетания дикарбоновых кислот и аминов как нуклеофильных реагентов для синтеза азотсодержащих гетероциклов¹. В случае ряда субстратов, например 2-амино(тио)фенолов, возможно использование воды в качестве более удобной реакционной среды².

В данной работе было установлено, что взаимодействие 1,2-фенилендиамин с хлоруксусной кислотой или с ее сложноэфирными производными в основных условиях в присутствии серы приводит к образованию различных продуктов циклизации в зависимости от используемого растворителя. Наблюдалось образование смеси бензимидазола и 3,4-дигидро-1H-хиноксалин-2-она при кипячении в воде или количественный выход для 2-меркаптобензимидазола при постановке реакции в DMSO.



Серией оптимизационных экспериментов было показано, что промотирование гетероциклизации серой не подходит для синтеза 2-карбоксилзамещенных бензимидазолов в той же мере, в которой оно эффективно позволяет получать различные 2-фосфорил и 2-карбомойлзамещенные бензаннелированные 1,3-азолы.

Литература

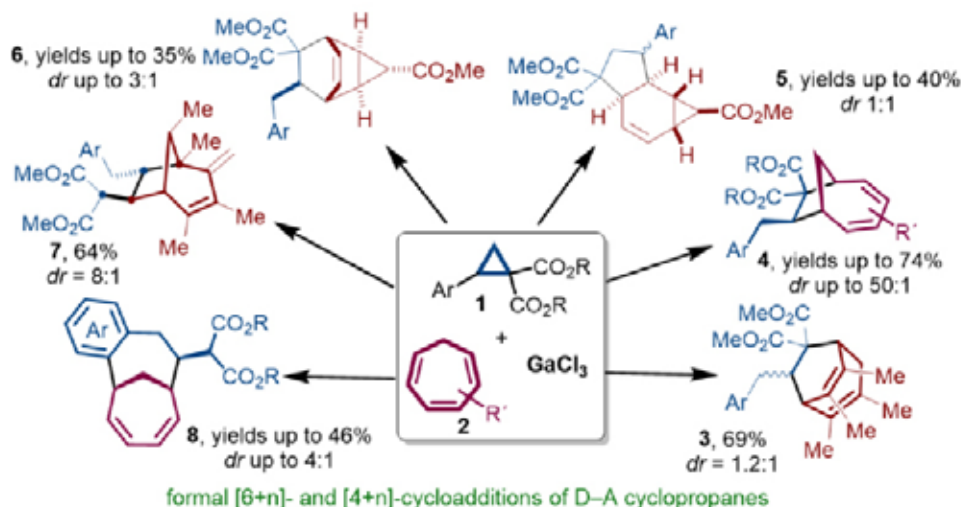
1. Do T. H., Phaenok, S., Soorukram, D., Modjinou, T., Grande, D., Nguyen, T. T., Nguyen, T. B., *Organic Letters* 2023, **25**, 34, 6322–6327.
2. Kozlov M. A., Bolshakov K. M., Kolotyckina N. G., Zavarzin I. V., *Eur. J. Org. Chem.*, 2022, **2022**(30), e202200586.

РЕАКЦИИ ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНОВЫХ СИСТЕМ С ЦВИТТЕР-ИОННЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ

Борисов Д.Д., Платонов Д.Н., Новиков Р.А., Томилов Ю.В.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: fantom-321@yandex.ru

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ, **1**) находят широкое применение в качестве трехуглеродных синтонов в тонком органическом синтезе¹. В присутствии кислот Льюиса они претерпевают раскрытие трехчленного цикла и, как правило, реагируют в виде 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов. Применение галогенидов галлия позволяет получить стабильные 1,2-цвиттер-ионные комплексы, которые способны вступать в различные реакции с непредельными соединениями^{2,3}.



В рамках представленной работы впервые детально изучено взаимодействие ДАЦ **1** с замещенными циклогептатриенами **2** в присутствии галогенидов галлия, что позволило разработать ряд селективных процессов формального [6+n]- и [4+n]-циклоприсоединения/аннелирования с участием как 1,3-, так и 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов и получить большую гамму полициклических соединений **3–8**, образующихся как правило, с хорошими выходами и диастереоселективностью. Будут рассмотрены механизмы протекающих процессов, а также представлены некоторые модификации бициклических продуктов **4**.

Литература

1. E. Sansinenea, A. Ortiz. *Eur. J. Org. Chem.* 2022, e202200210.
2. R.A. Novikov, D.D. Borisov, A.V. Tarasova, Y.V. Tkachev, Y.V. Tomilov. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, **57**, 10293.
3. M.A. Belaya, D.A. Knyazev, D.D. Borisov, R.A. Novikov, Y.V. Tomilov. *J. Org. Chem.* 2021, **86**, 8089.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00418.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИТРОЗОРУТЕНИЯ

Бровко А.О.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского Отделения Российской Академии Наук,
 630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева 3
 e-mail: bro@niic.nsc.ru*

Координационные соединения с нитрозо-лигандом представляют собой интересный для изучения класс соединений, т. к. обладают фотоиндуцированной связевой изомерией нитрозогруппы. Эта группа может быть координирована, по крайней мере, тремя способами: через атом азота (GS), через атом кислорода (MS1), и η^2 -(NO) (MS2).

Помимо этого, все три структурных изомера имеют характеристичные спектры поглощения, благодаря чему возможно селективное фотовозбуждение и перевод одного изомера в другой при помощи светового излучения в твердом соединении, и, как следствие, возможно создание молекулярных переключателей и устройств хранения данных на основе голографии.

Среди нитрозокомплексов различных металлов, таких как Fe, Ni, Mn, Pt, Os, Ru, наибольшей термической стабильностью и заселенностью MS1 обладают комплексы рутения, которые к тому же проявляют противораковые свойства. Наиболее электроотрицательный лиганд (в ряду SH-<OH-<Cl-<F-) в трансположении и наименее π -донорные лиганды (в ряду I->Br->SCN->Cl->NH₃) в экваториальных положениях также обеспечивают наиболее высокие температуры распада MS1.

На основании многих исследований можно сделать вывод, что для дальнейшего изучения следует выбирать соединения с транс координатой F-Ru-NO и с N-донорными экваториальными лигандами. В работе представлен синтез ранее известных и новых структур с таким лигандным окружением, состав которых был установлен и подтвержден при помощи рентгенофазового, рентгеноструктурного и элементного анализа. Помимо синтеза, показаны вышеописанные свойства этого класса соединений в твердых веществах благодаря серии ИК-спектров, записанных при изменении температуры. Для части соединений определены температуры распада и физико-химические параметры (энергия активации и предэкспоненциальный множитель).

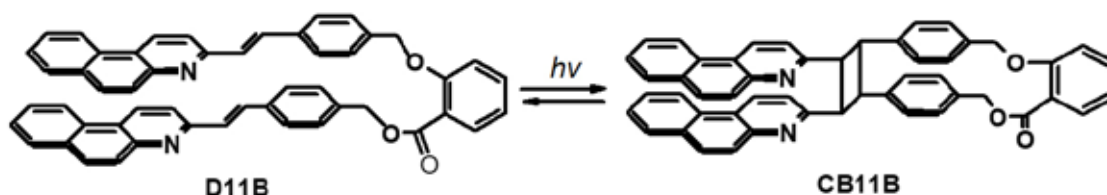
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-43-09001.

ФОТОПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ С ЦВЕТОВОЙ КОРРЕЛЯЦИЕЙ НА ОСНОВЕ НОВОЙ ФОТОХРОМНОЙ ПАРЫ, ФУНКЦИОНИРУЮЩЕЙ ПО МЕХАНИЗМУ [2+2] ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Товстун С.А.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1,
e-mail: budyka@icp.ac.ru

Бифотохромная диада **D11B** вступает в обратимую реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием циклобутана **CB11B**:



Спектры поглощения и люминесценции **D11B** и **CB11B** значительно различаются, поэтому фотохромная пара **D11B**–**CB11B** может функционировать в качестве фотопереключателя с цветовой корреляцией, рисунок 1. Входными сигналами для переключателя являются облучение светом с $\lambda = 397$ нм (in1) и 260 нм (in2), а выходными – флуоресценция I ($\lambda_{\text{exc}} = 333$ нм) на длинах волн 354 нм (out1) и 396 нм (out2). Воздействие in1 приводит к образованию **CB11B** (максимумы I_{354} и минимумы I_{396}). Воздействие in2 приводит к частичному раскрытию **CB11B** и образованию смеси **CB11B** и различных геометрических изомеров **D11B** (минимумы I_{354} и максимумы I_{396}).

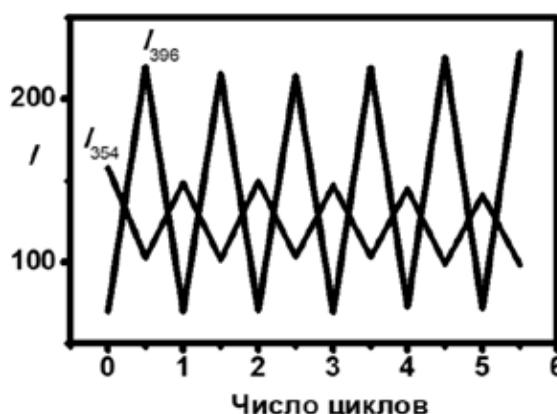


Рисунок 1. Изменение интенсивности флуоресценции I системы на длинах волн 354 нм и 396 нм при попеременном облучении светом с $\lambda = 260$ нм в течение 500 с и $\lambda = 397$ нм в течение 600 с.

Работа выполнена по теме государственного задания № 124013000686-3 при финансовой поддержке РФФ, проект 22-23-00482.

НЕОБЫЧНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ПИРАЗОЛНИТРЕНА: КАСКАДНАЯ РЕЦИКЛИЗАЦИЯ С РАСКРЫТИЕМ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО КОЛЬЦА

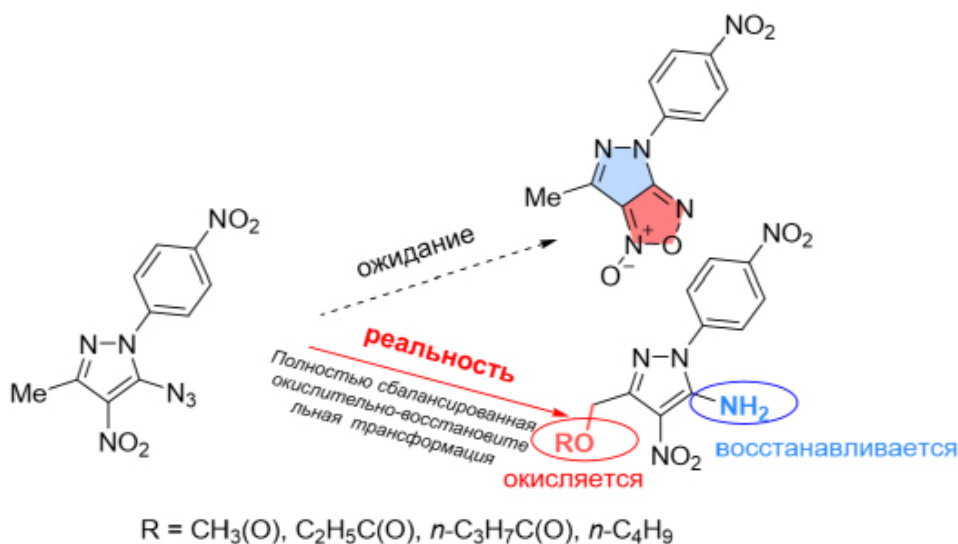
**Бурилов А.Р.,^а Чугунова Е.А.,^а Газизов А.С.,^а Матвеева В.И.,^а
Акылбеков Н.И.,^б Тонкоглазова Д.И.,^в Алабугин И.В.^{а,в}**

^аИОХФ им. А. Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАНул. Ак. Арбузова 8, г. Казань, 420088, Россия,
e-mail: burilov_2004@mail.ru

^бКызылординский университет им. Коркыт Ата, ул. Айтеке би 29а,
г. Кызылорда, 120014, Казахстан

^вУниверситет штата Флорида, Chieftan Way 95, Таллахасси, Флорида 32306-3290, США

Мы получили интересное «редокс-сбалансированное» превращение, при котором две функциональные группы, разделенные в пространстве, претерпевают одновременные окислительно-восстановительные превращения в противоположных направлениях: Ме-группа окисляется, а нитреновый фрагмент восстанавливается. Отсутствие обычных фуросановых продуктов в этом случае можно объяснить сочетанием двух факторов: меньшей ароматичностью пиразола по сравнению с бензолом и накоплением напряжения при слиянии двух пятичленных колец. Взаимодействие электронных эффектов из-за присутствия нескольких атомов азота в пиразоле активирует быструю фрагментацию Гроба в функционально богатый ациклический нитронитрил, который может рециклироваться после прототропной изомеризации и присоединения АсОН по типу Михаэля.¹



Литература:

I. Chugunova, E.; Gazizov, A.S.; Islamov, D.; Matveeva, V.; Burilov, A.; Akylbekov, N.; Dobrynin, A.; Zhapparbergenov, R.; Appazov, N.; Chabuka, B.K.; Christopher, K.; Tonkoglazova, D.I.; Alabugin, I.V. *Molecules* 2023, **28**, 7335.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в ФИЦ «Казанский научный центр» (соглашение № 075-15-2022-1128 от 30.06.2022г.).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ НА УВЕЛИЧЕНИЕ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ В БЕСКИСЛОРОДНЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ванина А.И., Ширяева Е.С., Баранова И.А., Саночкина Е.В., Фельдман В.И.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова Химический факультет,
119234, Москва, Ленинские горы 1 строение 3, Россия,
e-mail: anzhelika.vanina@chemistry.msu.ru*

В настоящее время металлические и оксидные наночастицы (НЧ), содержащие элементы с высоким атомным номером, рассматриваются в качестве перспективных нанорадиосенсибилизаторов для различных применений в медицине (например, терапии и тераностике) и химии материалов (в частности для модификации материалов). Эффект повышения чувствительности к ионизирующему излучению, как правило, связан с особенностями поглощения энергии и последующих реакций радикалов в сложных системах.

Ранее мы продемонстрировали, что увеличение числа радикалов в присутствии НЧ металлического золота и НЧ HfO_2 в бескислородных водно-спиртовых системах, облученных рентгеновскими лучами (20-45 кэВ), объясняется в основном физическим явлением – фотоэффектом^{1,2}.

В этой работе мы сообщаем о первых экспериментальных доказательствах специфического увеличения скорости образования радикалов, захваченных спиновой ловушкой ФБН с последующим ЭПР-детектированием в модельных системах, содержащих НЧ WO_3 и SnO_2 , и приводим сравнение влияния состава и размеров НЧ на физико-химический механизм радиосенсибилизации.

Полученные нами результаты свидетельствуют о наличии размерного эффекта для НЧ WO_3 , а также о радиационно-химических процессах, включающих превращение $\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$. Аналогичное поведение обнаружено для НЧ SnO_2 : нелинейная зависимость скорости образования радикалов от концентрации НЧ SnO_2 доказывает сложный физико-химический механизм радиосенсибилизации.

Литература

1. Shiryayeva E.S., et al., *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 27375.
2. Shiryayeva E.S., et al., *Radiat. Phys. Chem.*, 2022, **193**, 109998.

Авторы выражают благодарность Каменевой С.В., Таран Г.С., Белоусову А.В. и Кривецкому В.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-73-00054.

СТРАТЕГИЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ В СИНТЕЗЕ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Вараксин М.В.,^{а,б} Мосеев Т.Д.,^а Акулов А.А.,^а Никифоров Е.А.,^а
Лавринченко И.А.,^а Идрисов Т.А.,^а Нелюбина А.А.,^а Чарушин В.Н.,^{а,б}
Чупахин О.Н.^{а,б}**

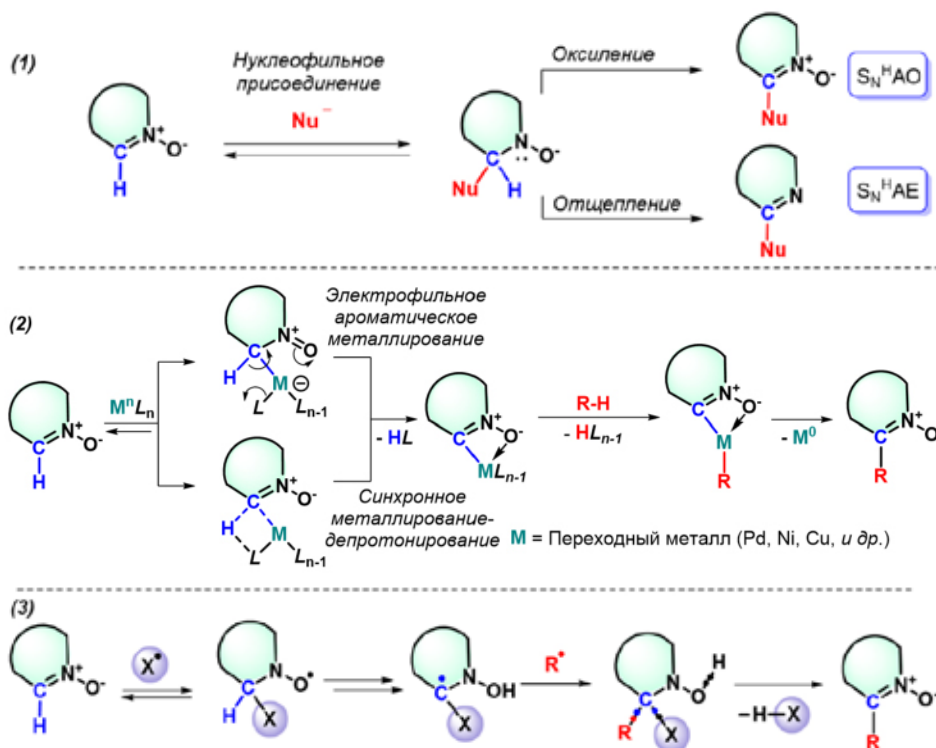
^аУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,

620108, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

e-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

Стратегия С-Н функционализации является удобным инструментом конструирования азаетероциклических соединений. Метод позволяет реализовать эффективные стратегии для получения целевых органических молекул различной архитектуры, представляющих интерес для медицинской химии и материаловедения. В частности, эти синтетические схемы были использованы нашей группой для функционализации как ароматических, так и неароматических азаетероциклов при использовании реакций нуклеофильного замещения водорода S_N^H (1), кросс-дегидрогенативного сочетания (CDC) с участием переходных металлов (2), а также радикального кросс-дегидрогенативного сочетания (CDC) (3).



(1): Реакции нуклеофильного замещения водорода по механизмам «Присоединение-Окисление» $S_N^H(AO)$ и «Присоединение-Отщепление» $S_N^H(AE)$.

(2): Реакции кросс-дегидрирования (CDC), с участием переходных металлов.

(3): Реакции кросс-дегидрирования (CDC), с участием свободных радикалов металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-1118).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РН-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЕМЕЙСТВА КОМПЛЕКСОВ $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ С H_2O И ОН-ЛИГАНДАМИ

Вегнер М.В., Воротников Ю.А., Шестопалов М.А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского Отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3,
e-mail: marchuk@niic.nsc.ru*

Октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^n$ (L – внешний лиганд органической/неорганической природы) обладают выраженной люминесценцией в красной и ближней ИК-областях, однако точный механизм данного процесса до сих пор неясен. В литературе неоднократно отмечалось, что на люминесценцию могут влиять лиганды в кластерном комплексе, а также расстояния между кластерными ядрами, но влияние данных факторов исследовалось на относительно небольшой выборке соединений. Кластерные комплексы состава $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_{6-x}]^{x-2}$ ($x = 2, 4, 6$) являются удобными объектами для изучения влияния данных параметров на люминесценцию, поскольку они обладают различным набором межкластерных расстояний, а также их лигандное окружение возможно варьировать путем изменения pH среды.

В данной работе были получены комплексы состава $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{An})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{An} = \text{NO}_3^-$, $n = 3$; $\text{An} = \text{OTs}^-$, $n = 2$), $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]((\text{PhO})_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{H}$; $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{An})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{An} = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- , SO_3CF_3^- , $n = 2$; $\text{An} = \text{OTs}^-$, $n = 0$). С помощью электронных спектров поглощения водных растворов было установлено, что уменьшение значения pH, приводящее к протонированию апикальных лигандов и образованию катиона $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, способствует увеличению интенсивности люминесценции сопровождающееся гипсохромным сдвигом максимума эмиссии. При этом, разложение полученных спектров на составляющие компоненты с помощью функции Гаусса показало, что при уменьшении pH увеличивается вклад высокоэнергетических компонент.

Для всех полученных соединений в твердом теле была исследована температурная зависимость люминесценции. При комнатной температуре уменьшение плотности упаковки кристалла приводит к увеличению квантового выхода и времени жизни люминесценции, а также вклада двух высокоэнергетических компонент спектра. Понижение температуры, в свою очередь, приводит к перераспределению вкладов компонент и, соответственно, гипсохромному сдвигу максимумов эмиссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-73-20109.

ОЦЕНКА ВКЛАДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ В СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Вельмискина Ю.А.^а, Малышев В.И.^а, Герасимов И.С.^а, Медведев М.Г.^{а,б}

^аИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: j.a.velmiskina@gmail.com

^бМосковский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана,
Москва, 105005, 2-я Бауманская ул., д.5, стр.1

Модель колебательной свободной энергии в квантовой химии чувствительна к значениям низких частот, которые в свою очередь очень чувствительны как к уровню теории (тому, как описываются взаимодействия между частотами), так и к нековалентным взаимодействиям молекулы с окружающими её частицами, в качестве которых, как правило, выступают молекулы растворителя.

Мы изучили модели для расчёта вкладов низких частот в свободную энергию молекулы и выполнили поиск такой модели, которая бы использовала достоверную информацию о низких частотах из квантово-химического расчёта (их число, действительность) и при этом не была чувствительна к их недостоверным характеристикам, таким как непосредственные частоты колебаний. Мы показали, что низкие частоты (до $\sim 300\text{ см}^{-1}$) не могут быть точно рассчитаны с использованием существующих подходов и предложили улучшенную модель на основе квазигармонического приближения Д.Трулара¹, которая устойчива к ошибкам в описании низких частот.

Предлагаемый нами подход позволяет извлечь как можно больше информации из заведомо неправильных низких частот колебаний и уменьшить их влияние на относительную энергию молекул без ущерба для их точности и времени расчета, тем самым решая проблему чувствительности низколежащих частот.

Литература

1. Ribeiro, R. F.; Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Use of Solution-Phase Vibrational Frequencies in Continuum Models for the Free Energy of Solvation. – *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115 (49), 14556–14562.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-73-10124).

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ α - И β -АМИНОФОСФИНОКСИДОВ В РАСТВОРЕ. ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

Верещагина Я.А.,^а Кузнецова А.А.,^а Чачков Д.В.,^б Бондаренко Н.А.^в

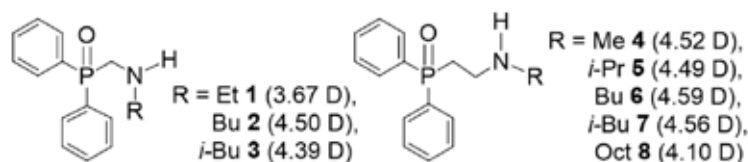
^аХимический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет,
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18,
e-mail: yavereshchagina@gmail.com

^бКазанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН –
филиал ФГУ «ФНЦ Научно-исследовательский институт системных исследований РАН»,
420111, Казань, ул. Лобачевского, 2/31

^вНациональный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, Москва, площадь Акад. Курчатова, 1

Вторичные амины, содержащие фосфорильную группу, используются как строительные блоки для синтеза модифицированных карбамоил-метилфосфиноксидов – экстрагентов редкоземельных элементов и акти-нидов,¹ а также комплексов переходных металлов.²

Экспериментальный и теоретический конформационный анализ α - и β -аминофосфиноксидов **1-8** осуществлен методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии в газовой фазе и в растворе бен-зола (DFT B3PW91/6-311++G(df,p)+CPCM). Определены эксперимен-тальные дипольные моменты в бензоле *N*-(дифенилфосфинилметил)-*N*-алкиламинов **1-3** и *N*-(дифенилфосфинилэтил)-*N*-алкиламинов **4-8** ($\mu_{\text{эксп}}$, D).



Сопоставление экспериментальных данных (дипольные моменты, ИК спектры) и теоретических результатов свидетельствует, что в растворе α - и β -аминофосфиноксиды **1-8** существуют в виде конформационного рав-новесия нескольких форм, в которых атомы фосфора пирамидальны, фенильные заместители у атомов Р преимущественно *цис*-ориентированы, а метиленовые или этиленовые мостики *гош*-ориентированы относительно связи Р=О. В некоторых конформерах реализуются внутримолекулярные связи между атомом водорода амино-вого фрагмента и атомом кислорода фосфорильной группы.

Литература

1. Артюшин О.И., Царькова К.В., Перегудов А.С., Бондаренко Н.А. *Журн. общ. химии*, 2022, **92**, 1868.
2. Balint E., Tajti A., Tripolszky A., Keglevich G. *Dalton. Trans.*, 2018, **47**, 4755.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-МЕТИЛБЕНЗО-1,3,2-ДИОКСА- ФОСФОРИН-4-ОНА С ГЕКСАФТОРАЦЕТОНИМИНОМ: DFT ИССЛЕДОВАНИЕ

Верещагина Я.А.,^а Чачков Д.В.,^б Миронов В.Ф.^в

^аХимический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет,
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18,
e-mail: yavereshchagina@gmail.com

^бКазанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиал ФГУ
«ФНЦ Научно-исследовательский институт системных исследований РАН»,
420111, Казань, ул. Лобачевского, 2/31

^вИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
420088, Казань, ул. Арбузова, 8

Известно, что взаимодействие 2-*R*-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов (**1**) с гексафторацетонимином **2** приводит к образованию производных 2-*R*-5-оксобензо[*e*]-1,3,2- и 2-*R*-5-оксо бензо[*e*]-1,4,2-оксазафосфепинов (**3**, **4**) в зависимости от природы заместителя *R*.^{1,2} Квантово-химическое изучение механизма реакции 2-метилбензо[*e*]-1,3,2-диоксафосфорин-4-она с имином гексафторацетона **2**, приводящей к образованию амидофосфата **4** (схема 1b), показало, что реакция протекает в три стадии. На первой стадии, лимитирующей весь процесс, через переходное состояние с ΔE 22.0 ккал/моль образуется интермедиат-1 с пентакоординированным атомом фосфора, который на второй стадии перегруппировывается в интермедиат-2 с другой ориентацией фрагмента $\text{HN}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, и на третьей стадии интермедиат-2 через переходное состояние с ΔE 14.6 ккал/моль трансформируется в продукт реакции. Реакция экзотермична ($\Delta E = -21.3$ ккал/моль). Взаимодействие по пути 1a (схема 1) – образование 2-метил-3,3-бис(трифторметил)-2,5-диоксобензо[*f*]-1,4,2-оксазафосфепина **3** протекает в одну стадию ($\Delta E = 25.7$ ккал/моль),³ т.е. наблюдается некоторый выигрыш в энергии.

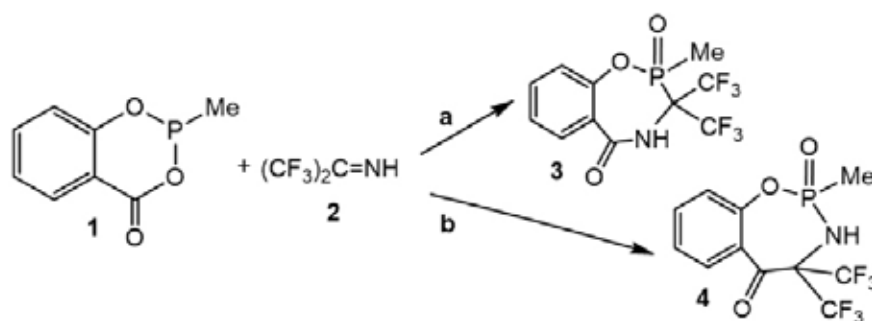


Схема 1.

Литература

1. Миронов В.Ф., Бурнаева Л.М., Хлопушина Г.А., Коновалова И.В., Курыкин М.А., Рахматуллин А.И. *Изв. АН. Сер. хим.* 1996, 3008.
2. Литвинов И.А., Миронов В.Ф., Губайдуллин А.Т., Коновалова И.В., Бурнаева Л.М., Коновалов А.И., Ивкова Г.А., Курыкин М.А. *ЖОХ.* 1999, **69**, 776.
3. Верещагина Я.А., Миронов В.Ф., Димуhamетов М.Н., Онысько П.П., Рассуканая Ю.В., Чачков Д.В. *ЖОХ.* 2014, **84**, 877.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЛАКТОНА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФИОЛЕТОВОГО

**Волкова Д.Д.,^а Лысова С.С.,^б Зевацкий Ю.Э.,^{а,б}
Тафеенко В.А.,^в Мызников Л.В.^а**

^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013,
Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26,
e-mail: volkovadiana2001@gmail.com

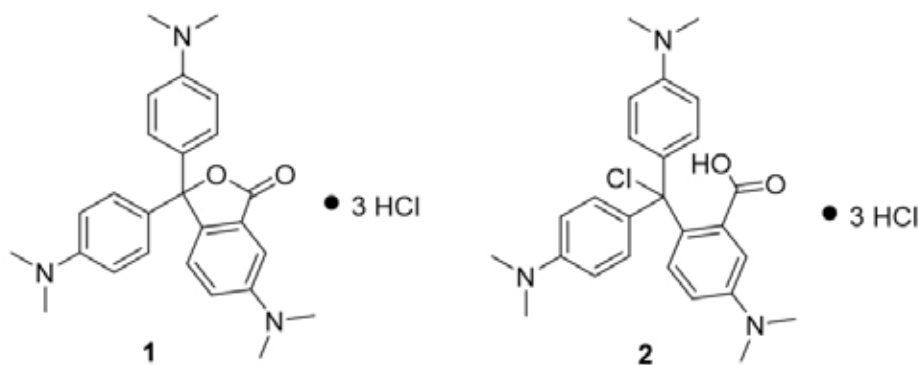
^бСанкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 190068,
Санкт-Петербург, Вознесенский проспект, 46

^вМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Лактон кристаллический фиолетовый (CVL) относится к классу трифенилметановых красителей, обладает сильным поглощением в видимой части спектра и находит применение в качестве одного из компонентов органических термохромных композиций, маркера для топлива, а также для создания «умных» покрытий.

Наличие лактонного цикла в молекуле красителя способствует переходу от бесцветной формы к окрашенной, благодаря образованию сопряженной π -системы при открытом кольце. До настоящего времени детальное изучение равновесий в растворах CVL не проводилось.

Нами были получены соли CVL **1**, **2** путем пропускания газообразного HCl через раствор красителя в ацетоне и исследован их состав, который был подтвержден с помощью элементного анализа и аргентометрического титрования. РСА позволил установить, что 3 молекулы HCl образуют соль **1** по амино- группам красителя.



Получение соли лактона кристаллического фиолетового с точно известным составом позволило изучить равновесия, а также установить их константы между окрашенной и бесцветной формами¹.

Литература

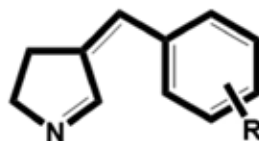
1. Зевацкий Ю.Э., Лысова С.С., Скрипникова Т.А. и др. *Журнал физической химии*, 2024, **98**, 78-83.

НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3-АРИЛДЕН-1-ПИРРОЛИНИЯ: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ

Воронина Ю.К.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук,
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31
e-mail: juliavoronina@mail.ru*

Использование новых координационных соединений является одним из наиболее доступных способов получения веществ с заданными свойствами. Используя металлы и лиганды, обладающие определенными наборами свойств, можно получать комплексы, свойства которых представляют собой как суперпозицию свойств их компонентов, так и вещества, обладающие совершенно новыми, присущими исключительно им, характеристиками.



В данной работе представлено исследование взаимодействия ряда производных 3-арилиден-1-пирролина с солями металлов. Данный класс органических соединений выбран как обладающий специфическим типом биологической активности - способностью ингибировать формирование бактериальных биопленок группы патогенов ESKAPE, отличающихся повышенной резистентностью к антибиотикам.

В процессе работы получены координационные соединения замещенных 3-арилиден-1-пирролинов с рядом экзистенциальных металлов. На примере медных комплексов показано влияние природы противоиона, а также заместителя в арилиденовом фрагменте на строение полученного комплекса. Так, если в трифторацетатных комплексах основным фактором, определяющим строение, является природа заместителя в N-донорном лиганде, то в нитратных строение целиком определяется природой нитрат-аниона. Интересно отметить, что для комплексов цинка аналогичных зависимостей не обнаружено и их строение определяется только конфигурацией иона металла. Очень интересными с точки зрения анализа строения оказались комплексы серебра. В них основным фактором, влияющим на строение комплексов, стали нековалентные взаимодействия, образованные с участием ионов металла. Так, в полученных соединениях реализуются $\text{Ag}\dots\text{Ag}$, $\text{Ag}\dots\text{O}$, $\text{Ag}\dots\pi$ и еще ряд взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-13-00374).

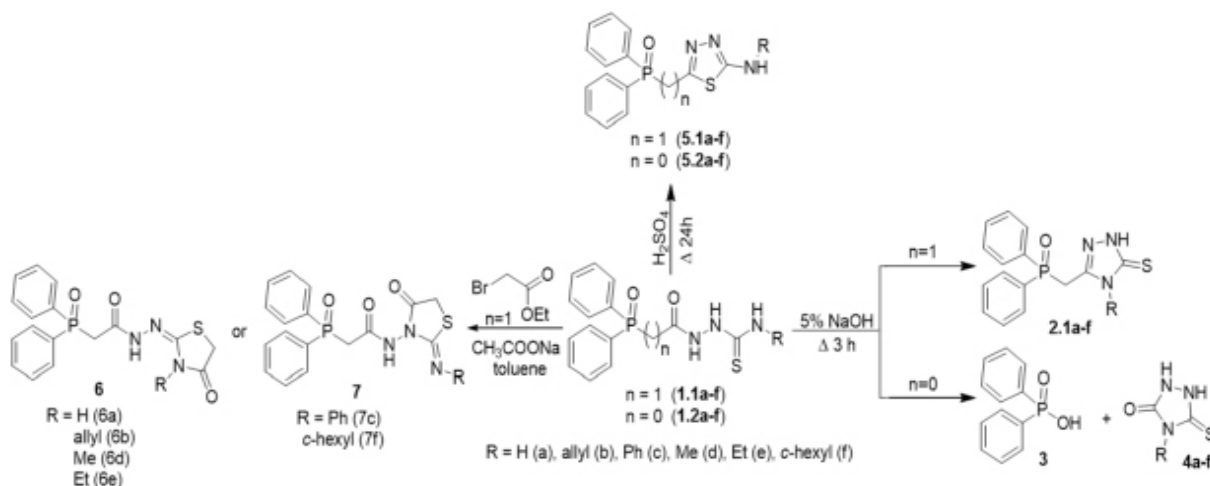
ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛИЗАЦИИ ДИФЕНИЛФОСФИНИЛИРОВАННЫХ ТИОСЕМИКАРБАЗИДОВ УКСУСНОЙ И МУРАВЬИНЫХ КИСЛОТ

**Гаврилова Е.Л.,^а Исаева А.О.,^а КоммунарOVA Д.К.,^а Бурангулова Р.Н.,^а
Крутов И.А.,^а Самигуллина А.И.^б**

^а Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет,
420015, Казань, ул.К.Маркса, 68.
e-mail: gavrilova_elena@mail.ru

^б Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
e-mail: s_aida_88@mail.ru

Гетероциклические системы, такие как триазолтионы являются привилегированными структурами в медицинской химии, имеющей значительный потенциал для создания новых лекарственных средств. Фосфорсодержащие 1,2,4-триазолтионные гетероциклы малоизвестны. В то время как атом фосфора, который участвует во многих биологических процессах протекающих в живых организмах, может снижать токсичность и усиливать биодоступность. Нами была исследована циклизация дифенилфосфинилированных тиосемикарбазидов уксусной и муравьиных кислот в различных условиях с целью получения 1,2,4-триазолтионных гетероциклов:



Было показано, что в зависимости от условий циклизации образуются гетероциклы различного строения. Структура соединений 2, 3, 4, 5, 6, 7 подтверждена данными РСА.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ЦИАНОКЛАСТЕРОВ

Литвинова Ю.М.,^а Стась Д.В.,^б Тайдаков И.В.,^в Метлин М.Т.,^в
Брылев К.А.,^а Гайфулин Я.М.^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, д. 3,
e-mail: gaifulin@niic.nsc.ru

^бИнститут химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3

^вФизический институт имени П. Н. Лебедева РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53

За последние годы исследование металл-органических координационных полимеров (МОКП) прошло путь от фундаментальных поисковых работ до промышленных применений в катализе, тонком химическом синтезе, хранении газов и разделении газовых смесей, а также в качестве сенсорных материалов¹. Физико-химические свойства этих соединений в значительной степени определяются свойствами отдельных «строительных блоков», в первую очередь, катионов металлов. Халькогенидные кластеры $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ (Q = S or Se; x = 0–3) и галогенидные кластеры $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CN})_6]^{2-}$ (X = Br или I) проявляют яркую люминесценцию в красной и ближней ИК областях, а также электрохромный эффект в растворах и твердых солях. Эти свойства делают такие комплексы перспективными кандидатами для получения функциональных МОКП, обладающих, в частности, сенсорными свойствами².

В данной работе сообщается о недавних открытиях в области химии МОКП на основе октаэдрических цианокластерных анионов рения и молибдена. Было показано, что эти кластеры могут быть включены в кристаллические матрицы МОКП, координируясь через атомы азота CN-групп к катионам переходных металлов или лантаноидов. При этом свойства, характерные для конкретного кластерного аниона, могут быть значительно модифицированы путем выбора катионной части и дополнительных органических лигандов.

Литература

1. Li B., Wen H.-M., Cui Y., Zhou W. Qian G., Chen B. *Advanced Materials*, 2016, **28**, 8819-8860
2. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., van Leusen J., Korolkov I.V., Fedin V.P., Mironov Y.V. *Inorg. Chem.* 2018, **57**, 2072–2084

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-73-20196-П.

СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ $[\text{Re}_{6-x}\text{M}_x\text{Se}_8\text{L}_6]$

Гайфулина В.К.,^{а,б} Наумов Н.Г. ^{а,б}

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева Российской Академии Наук, 630090, Новосибирск,

^бНовосибирский Государственный Университет, 630090, Новосибирск

e-mail: muravyeva@niic.nsc.ru

Октаэдрические кластеры металлов 5-7 групп характеризуются изоретикулярным строением и близкими размерами комплексов, сохраняющимися при окислительно-восстановительных превращениях, изменении рН, лигандном замещении. Что делает их перспективными конкурентами мооядерных комплексов в качестве строительных блоков для дизайна различных полимерных материалов и покрытий. Замещение металла в составе металлоостова является многообещающим инструментом для тонкого контроля функциональных свойств кластерных комплексов, благодаря тому, что влияет на спектроскопические характеристики, редокс поведение, наличие неспаренных электронов, заряд, растворимость и другие свойства соединений.

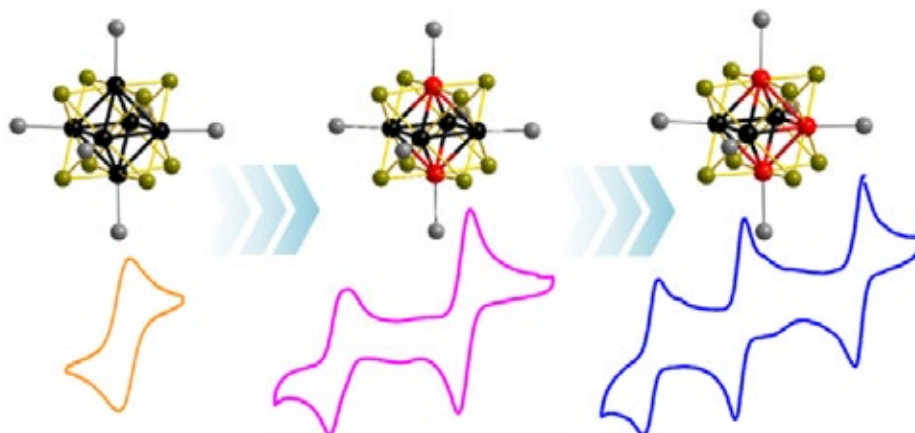


Рисунок 1. Примеры строения и ЦВА для кластеров $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{L}_6]^n$, $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\text{L}_6]^n$, $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\text{L}_6]^n$.

Мы сообщаем о получении и детальном исследовании гетерометаллических октаэдрических кластеров рения – продуктов неизовалентного «замещения» рения в составе кластерного ядра на атомы 5, 6 и 8 групп. Исследование включает оценку влияния природы гетероатомов металла и степени замещения на окислительно-восстановительное поведение, спектроскопические характеристики и электронное строение молекулярных кластерных комплексов.

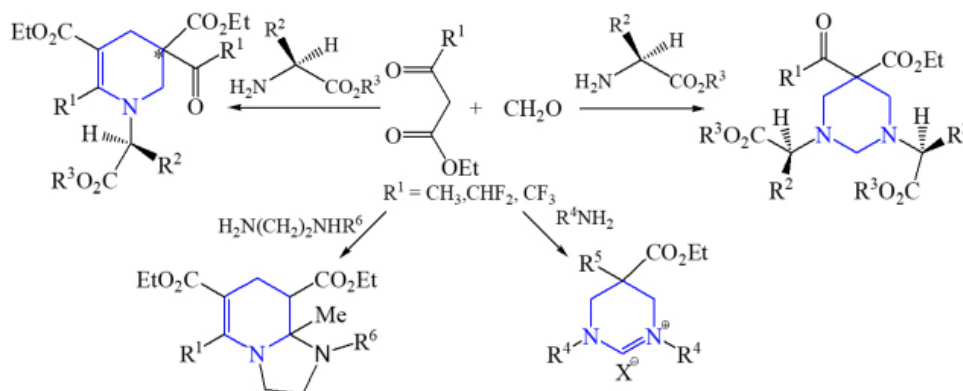
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-73-10181.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ШЕСТИЧЛЕННЫЕ АЗОТИСТЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Гибадуллина Н.Н., Мухамедьярова А.Р., Докичев В.А.

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, 450054, Уфа, проспект Октября, 69
e-mail: hetcom@anrb.ru

В работе представлены результаты исследования по разработке путей синтеза гетероциклических соединений, содержащих гексагидропиримидиновый, 1,2,3,4-тетрагидропиридиновый и имидазо[1,2-а]пиридиновый фрагменты, на основе взаимодействия формальдегида с СН-кислотами и первичными аминами 1,2. Изучено влияние атома фтора на реакционную способность 1,3-дикарбонильных соединений, структуры первичных аминов и природных аминокислот, водных растворов электролитов и углеводов на выход и состав образующихся продуктов конденсации. Предложены методы синтеза оптически чистых ди- и трифторпроизводных гексагидропиримидина. Изучены трансформации полученных соединений, в том числе, приводящие к образованию солей 3,4,5,6-тетрагидропиримидиния. Установлено Pd-промотируемое гидролитическое селективное расщепление связи C–N в 1,3,5-триазианах.



Изучена цитотоксическая активность *in vitro* на клетках опухолевого происхождения и условно-нормальной клеточной линии синтезированных соединений.

Литература

1. Gibadullina N.N., Kireeva D.R., Lobov A.N., Dokichev V.A. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2023, **266**, 110088.
2. Gibadullina N.N., Dokichev V.A. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2023, **59**, 553.

АВТОМАТИЗАЦИЯ СИНТЕЗА МОЛЕКУЛ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**Афонина В.А., Григорьев В.А., Муканов А.Р., Серов Н.Ю., Сибгатуллина Т.И.,
Фатыхова А.А., Хакимова А.А., Гимадиев Т.Р.**

*НИЛ «Интеллектуальная химическая робототехника», Химический институт
им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18,
e-mail: TimRGimadiev@kpfu.ru*

Синтетическая химия постоянно стремится к разработке молекул, отвечающих потребностям человеческой деятельности. Однако этот процесс часто сопровождается трудностями и ошибками, затрачивая много времени и ресурсов. В фармацевтической химии особенно важно быстрый синтез множества соединений для поиска биологически активных молекул. Ограниченный набор проверенных реакций, которым зачастую пользуются химики синтетики, ведет к ограниченной зоне поиска новых перспективных соединений.

Современные технологии приборостроения открывают новые возможности автоматизации химических процессов. Различные компьютерно-управляемые инструменты, включая отбор проб, автоматические реакторы и методы анализа, могут быть объединены для создания конвейера синтеза химических соединений. Наш проект направлен на разработку технологий для создания роботов-химиков, способных автоматизировать процессы синтеза и оптимизации молекул, а также выполнять поиск молекул с заданными свойствами. Для работы всей системы необходимы три составляющие: искусственный интеллект, роботизированная платформа для экспериментов, система по анализу результатов и обратной связи. Это позволит улучшить эффективность и экономию ресурсов в синтетической химии, открывая новые перспективы для научных исследований и промышленного производства. На текущем этапе мы выполняем разработку системы проведения экспериментов на базе промышленного робота и проводим пробные синтезы.

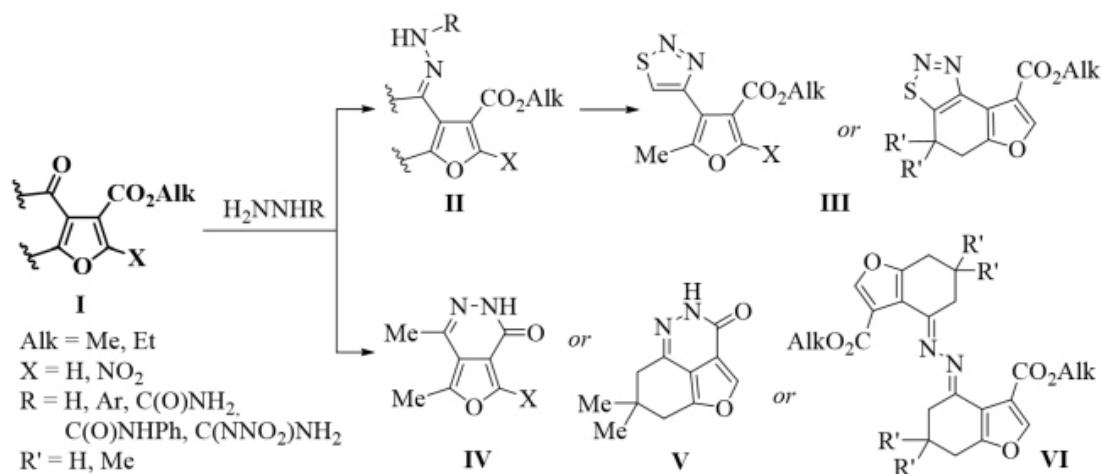
Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности FZSM-2024-0002

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ФУРАН-3-КАРБОКСИЛАТОВ

Гомонов К.А., Пелипко В. В., Макаренко С. В.

Российский государственный педагогический университет
им. А. И. Герцена, наб. р. Мойки, 48, г. Санкт-Петербург, 191186, Россия,
e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Карбонилсодержащие фуран-3-карбоксилаты и их 2-нитрозамещенные представители **I** [1] являются перспективными субстратами для дальнейшей функционализации в реакциях с полиазотистыми нуклеофилами и конструирования новых гетероциклов [2].



Нами показано, что реакции фуран-3-карбоксилатов и их 2-нитрозамещенных представителей **I** с фенилгидразинами, семикарбазидом, фенилсемикарбазидом и нитроаминогуанидином приводят к получению широкого ряда соответствующих *E*-изомерных замещенных гидразонов **II**.

Синтезированные семикарбазоны **II** в условиях реакции Харда-Мори превращаются в оригинальные тиадiazолфуранкарбоксилаты **III**.

Вместе с тем, на основе реакций гидразина с моноциклическими фуран-3-карбоксилатами **I** получают пиридазины **IV**, а с бензофуранкарбоксилатами **I** – фуроциннолинон **IV** или бис-гидразоны **VI**. Строение продуктов доказано комплексом физико-химических методов.

Литература

1. K. A. Gomonov et al. *Mendeleev Commun.* 33 (2023), 11-13.
2. V. V. Pelipko, K. A. Gomonov. *Chem. Heterocycl. Compd.* 57 (2021), 624-626.
3. Гомонов К.А. и др.// Сб-к тезисов докл. Междунар. конф. по химии «Байкальские чтения-2023», Иркутск: ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН. 04-08 сентября 2023. С. 237.

Работа выполнена в рамках проекта РГПУ им. А. И. Герцена (проект № 3ВГ).

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В КЛАТРАТНЫХ Ca–Y ГИДРИДАХ

Гребенюк М.А., Шутов Г.М., Полетаев Д.О., Оганов А.Р.

*Сколковский Институт Науки и Технологий, 121205, г. Москва, Территория
Инновационного Центра «Сколково», Большой бульвар д.30, стр.1,
e-mail: Maksim.Grebeniuk@skoltech.ru*

Достижение сверхпроводимости при комнатной температуре остается одной из наиболее сложных задач для современной науки. За последнее десятилетие был достигнут значительный прогресс в данной области: теоретически¹ было предсказано и экспериментально² изучено множество сверхпроводящих двойных и тройных гидридов.

В работе мы сообщаем о теоретическом исследовании сверхпроводящих тройных гидридов в Ca–Y–H системе при высоких давлениях. Современные методы компьютерного моделирования материалов: эволюционный алгоритм USPEX, программный пакет Phonopy были применены для изучения термодинамической и динамической стабильности полученных структур с учетом энергии нулевых колебаний. С помощью VASP были использованы электронные плотности состояний и зонные структуры предсказанных гидридов. Используя Quantum ESPRESSO, были получены матричные элементы электрон–фононного взаимодействия для оценки сверхпроводящих свойств клатратных Ca–Y гидридов через численное решение изотропных уравнений Мигдала–Элиашберга.

В результате были предсказаны тройные термодинамически и динамически стабильные и метастабильные тройные Ca–Y–H гидриды при давлении 150–400 ГПа, которые состоят из характерных CaH_6^1 и YH_6^2 , CaH_9^1 и YH_9^2 полиэдр. Для супергидридов на основе CaH_6 – YH_6 предсказана T_c (Элиашберг) = 200–240 К при давлениях 180 и 200 ГПа; P - $6m2$ – CaYH_{18} , состоящий из CaH_9 и YH_9 полиэдр, демонстрирует температуру сверхпроводимости от 282 до 303 К при давлении 300 ГПа.

Литература

1. Shao Z. et al. Unique phase diagram and superconductivity of calcium hydrides at high pressures. *Inorganic chemistry*. 2019, **58**, 2558-2564.
2. Kong P. et al. Superconductivity up to 243 K in the yttrium-hydrogen system under high pressure. *Nature communications*. 2021, **12**, 5075.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-72-30043, проект 21-73-10261.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ И КОМПЛЕКСОНОВ

Гридчин С.Н.,^а Никольский В.М.^б

^а*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, Шереметевский проспект 7,
e-mail: sergei_gridchin@mail.ru*

^б*Тверской государственный университет, 170100, Тверь, ул. Желябова 33*

В настоящей работе представлены результаты потенциометрических, спектрофотометрических и калориметрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия и образования комплексов магния, кальция, цинка, кадмия, меди(II), никеля(II), кобальта(II) и марганца(II) в растворах L-аланина, L-серина, L-гомосерина, D,L-треонина, D-аспарагина, L-аспарагиновой, L-глутаминовой, глицил-L-глутаминовой, глицил-L-аспарагиновой, этилендиамин-N,N'-диянтарной, этилендиамин-N,N'-диглутаровой, этилендиамин-N,N'-бис-(β-гидрокси-α-пропионовой), этилендиамин-N,N'-бис-(α-пропионовой), N-метилямино-N,N'-диуксусной, N-(β-гидроксиэтил)-этилендиамин-N,N',N'-триуксусной, этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовой, этилендиамин-N,N'-диуксусной-N,N'-дипропионовой, этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной, 2-гидрокси-пропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной, триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной, тетраметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной и гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислот.

При 298.15 К в интервале значений ионной силы от 0.1 до 1.5 М определены термодинамические характеристики ($\lg K$, ΔG , ΔH , ΔS) исследованных равновесий. Полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными для ряда родственных аминокарбоновых соединений (аминокислот, моноаминых комплексонов, дипептидов). Проанализировано влияние природы и концентрации “фонового” электролита на протолитические и координационные равновесия. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики соответствующих реакций. Рассмотрены закономерности изменения указанных параметров в зависимости от строения центрального иона и структуры лиганда (дентатность и способ координации лиганда, наличие гидрофобных и гидрофильных заместителей, особенности сольватации цвиттер-ионов).

Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2023-0010).

РЕГИО- И ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ α -АМИНОКИСЛОТ, ИСХОДЯ ИЗ ГЛИЦИНОВОГО КОМПЛЕКСА Ni(II)

Гугкаева З.Т.^а, Цалоев А.Т.^{а,б}, Ларионов В.А.^{а,с}, Малеев В.И.^а

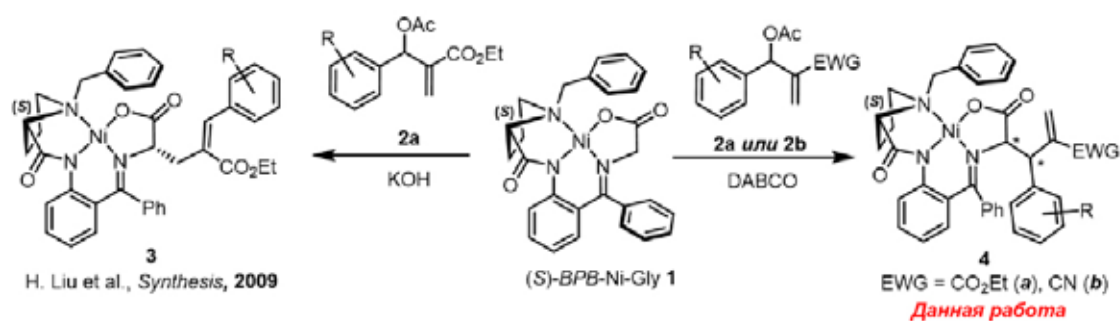
^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук,
119334, Москва, ул. Вавилова 28, стр. 1

^бООО «АФС-технологии», 141400, Химки, ул. Рабочая 2а, корп. 1

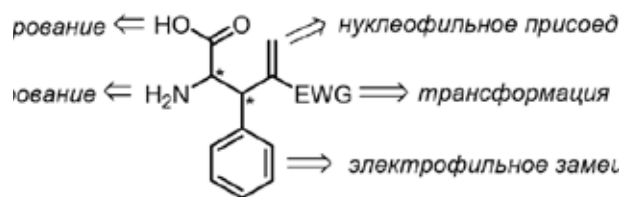
^сРоссийский университет дружбы народов (РУДН), 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая 6
e-mail: gzayka@rambler.ru

Синтез новых хиральных соединений является важной прикладной задачей в современной химии, ввиду сложности их получения. Широкое применение неприродных α -аминокислот в биохимии, медицинской химии и фармацевтической химии доказывает их значимую роль.¹ В частности, производные глутаминовой кислоты являются структурными компонентами различных типов глутаматных рецепторов.

Нами был разработан регио- и диастереоселективный метод аллильного присоединения ацетата Морита-Беллиса-Хильмана **2** к глициновому комплексу никеля(II) **1** (Схема).



В зависимости от природы основания наблюдается региоселективное образование комплексов **3**² или **4**. Продукты **4** образуются в присутствии DABCO с выходами 70–92% и диастереоселективностью 5:1 и обладают высоким потенциалом для их дальнейшей модификации (Рисунок).



Литература

1. Viso A., de la Pradilla R.F., Tortosa M., García A., Flores A. *Chem. Rev.*, 2011, **111**, PR1.
2. Wang J., Shi J., Zhang X., Lin D., Jiang H., Liu H. *Synthesis*, 2009, **10**, 1744.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 23-73-00073.

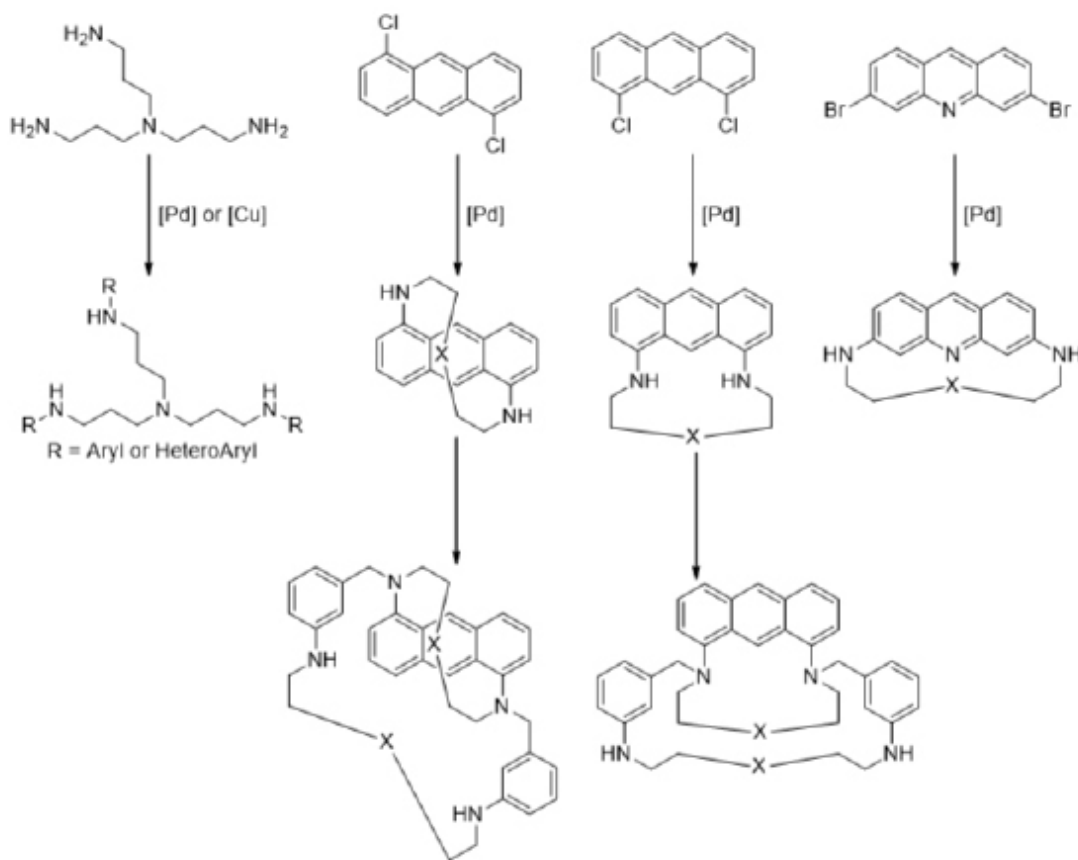
Pd И Cu-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АМИНИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ХЕМОСЕНСОРОВ

Гусев Д.И., Аверин А.Д, Белецкая И.П.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр.3.
e-mail: danya.gusev@gmail.com

Актуальной задачей современной химии является поиск высокочувствительных и надежных способов детектирования различных заряженных и нейтральных аналитов, таких как катионы металлов, анионы, полярные органические молекулы. Один из наиболее эффективных методов использует координирующие способности соединений с флуоресцентными свойствами, что приводит к изменению спектров поглощения и испускания при комплексообразовании. Данный подход активно развивается в Лаборатории элементоорганических соединений химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

В данной работе были получены различные флуоресцентные N-арил производные разветвленного строения на основе трис(3-аминопропил)аминa, а также серия макроциклических и макробизициклических производных 1,5- и 1,8-диаминоантрацена и 3,6-диаминоакридина, содержащих в своем составе различные эндоциклические оксадиаминовые и полиаминовые структурные фрагменты. Многие из полученных соединений продемонстрировали изменение спектров флуоресценции в присутствии таких катионов металлов, как Cu^{2+} , Zn^{2+} , K^+ , In^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} .



ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИНИТРОФЕНИЛ-ПРОИЗВОДНЫЕ АЗО-1,2,5-ОКСАДИАЗОЛОВ

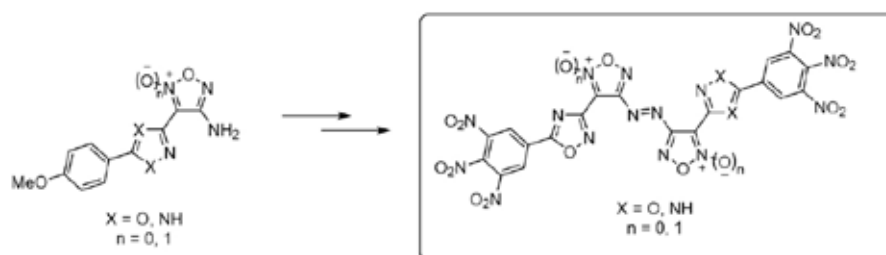
Дельцов И.Д., Ферштат Л.Л.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН),
119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail: deltsovia@ioc.ac.ru

В последние годы разработка и синтез новых высокоэнергоемких материалов является одним из наиболее перспективных направлений исследований. В то же время, требования к энергетическим свойствам и чувствительности к различным механическим воздействиям новых энергоемких соединений все время повышаются. Одной из стратегий разработки новых нечувствительных энергоемких материалов является получение производных 1,2,5-оксадиазолов, содержащих другие гетероатомные фрагменты [1]. Так, введение азо-мостиковых групп позволяет получать энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазолов, обладающие высокой термостабильностью [2].

Энергоемкие гетероциклические системы, содержащие amino-динитро- и тринитрофенильные фрагменты обладают низкой чувствительностью к трению и термостабильностью, что делает такие системы перспективным направлением в рамках разработки энергоемких материалов нового поколения [3, 4].

В рамках настоящей работы впервые был осуществлен синтез ряда нитрофенил-содержащих полигетероциклических азо-1,2,5-оксадиазолов, нечувствительных к трению и обладающих высокими энтальпиями образования и температурами разложения.



Литература

1. Fershtat L., Makhova N. *ChemPlusChem*, 2020, **85** (1), 13.
2. Larin A., Shaferov A., Kulikov A., Pivkina A., Monogarov K., Dmitrienko A., Ananyev I., Khakimov D., Fershtat L., Makhova N. *Chem. - Eur. J.*, 2021, **27** (59), 14628.
3. Kommu N., Balaraju M., Dasharath G., Sahoo A. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 7366.
4. Vangara S., Kommu N., Thaltiri V., Balaraju M., Sahoo A. *J. Org. Chem.*, 2022, **87** (11), 7202.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-43-00090.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ N,N'-ДИОКСИДЫ КАК ЛИГАНДЫ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Демаков П.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, Проспект академика Лаврентьева 3,
e-mail: demakov@niic.nsc.ru

Алифатические и ароматические N,N'-диоксиды являются редким классом лигандов в химии металл-органических координационных полимеров (МОКП). Среди их особенностей выделяются сродство к широкому ряду «мягких» и оксофильных металлоцентров¹, конформационная гибкость² и редкая для O,O'-донорных лигандов электронейтральность. В совокупности, эти свойства представляют интерес для дизайна адсорбентов и сенсоров на токсичные анионные субстраты, получения многофункциональных ионных соединений включения³.

Нами активно развивается химия МОКП на основе алифатических N,N'-диоксидов, с акцентом на селективные адсорбенты и сенсоры, а также на корреляции «синтез-строение»⁴ в них. Получены примеры селективной и обратимой сорбции I⁻ (рис. 1)⁵, люминесцентные сенсоры на нитраты, нитриты, хроматы, дихроматы. Предложены методики синтеза для новых алифатических N,N'-диоксидов, ранее неизвестных в литературе.

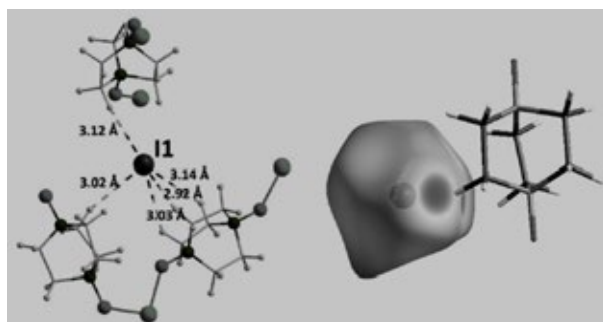


Рисунок 1. Позиция атома иода в соединении включения $[[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)(\text{odabco})_5]\text{I}_2(\text{NO}_3) \cdot 1.85\text{H}_2\text{O}]$ и его поверхность Хиршфельда

Литература

1. Noro S.-I., Mizutani J. et al. *Nature Communications* 2015, **6**, 5851.
2. Abasheeva K.D., Demakov P.A., Fedin, V.P. *Molbank* 2022, **2022**, M1508.
3. Jankowski R., Zakrzewski J.J. et al. *Inorganic Chemistry Frontiers* 2019, **6**, 2423.
4. Demakov P.A. *Polymers* 2023, **15**, 2891.
5. Abasheeva K.D., Demakov, P.A. et al. *Nanomaterials* 2023, **13**, 2773.

Работа выполнена при поддержке проекта Минобрнауки РФ № 121031700321-3

СЕРИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПОВЫШЕННЫМИ СОРБЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Дубских В.А., Лысова А.А., Дыбцев Д.Н.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского Отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева 3,
e-mail: dubsikh@niic.nsc.ru*

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой относительно новый класс соединений с широкими возможностями настройки сорбционных и магнитных, каталитических и люминесцентных свойств. Это достигается, в том числе, использованием различных карбоксилатных и N-донорных лигандов, а также ионов или кластеров металлов. Таким образом, становится возможным тонко настраивать структуру и свойства координационных полимеров^{1,2}.

Нами синтезированы двух- и трехмерные координационные полимеры на основе дикарбоновых кислот и ионов переходных металлов. Для усложнения архитектур получаемых координационных полимеров использовались хелатные и мостиковые N-донорные лиганды. Структуры МОКП установлены с помощью монокристаллического рентгеноструктурного анализа. Химический и фазовый составы определены рядом физико-химических методов.

Для МОКП были подобраны условия активации, что позволило установить их текстурные и сорбционные характеристики. Для активированных соединений были проведены сорбционные измерения изотерм адсорбции газов CO₂, N₂, O₂, CO, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ и паров бензола, циклогексана. В то время как одни каркасы выделяются значительными показателями сорбционной емкости, другие демонстрирует повышенную селективность по отношению к углекислому газу и этану.

Литература

1. Anna A. Lysova, Denis G. Samsonenko, Pavel V. Dorovatovskii, Vladimir A. Lazarenko et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **43**, 17260–17269.
2. Vadim A. Dubsikh, Aleksei A. Kolosov, Anna A. Lysova, Denis G. Samsonenko, et al. *Molecules*, 2023, **28**, 2139.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00310.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКАГЕНАДИАЗОЛОВ В КАЧЕСТВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ НА H_2PO_4^- -АНИОН И КАТИОНЫ ТРЕХЗАРЯДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Дудко Е.Р.,^{a,6} Потапова А.С.⁶

^aНовосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,

⁶Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева 3,

*e-mail: dudko_er@mail.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это ко-ординационные соединения, построенные из ионов или кластеров ме-таллов, соединенных органическими линкерами. Особый интерес представляют люминесцентные МОКП, поскольку они могут быть использо-ваны в качестве сенсоров для определения катионов металлов, анионов, антибиотиков и различных органических загрязнителей в продуктах пи-тания и окружающей среде.

Одним из подходов к синтезу люминесцентных МОКП является ис-пользование органических флуорофоров, например, производных 2,1,3 бензохалькагенадиазолов. В данной работе обсуждаются МОКП, полученные на основе 4,7 ди(карбоксипиразол-1-ил)-2,1,3-бензохалькагенадиазолов (H_2L_X , где $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) и катионов Zn^{2+} и Cd^{2+} . Все полученные соединения демонстрируют ярко выраженные люминесцентные свойства. Соединение $[\text{Zn}_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}_\text{O})_2]$ (bpy – 4,4'-бипиридил) в виде суспензии в этаноле демонстрирует люминесцентный отклик в виде увеличения интенсивности («разгорания») люминесценции на присутствие различных катионов (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+}) и аниона H_2PO_4^- (рис. 1). Для Ga^{3+} и H_2PO_4^- пределы обнаружения составляют 0,14 и 0,18 мкМ, соответственно.

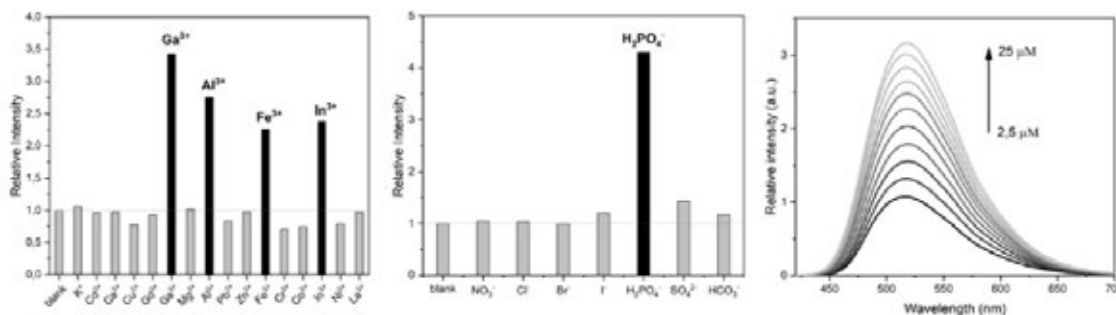


Рисунок 1. Люминесцентный отклик на катионы различных металлов и анионов в растворе (слева) и зависимость интенсивности люминесценции от концентрации H_2PO_4^- (справа) для МОКП $[\text{Zn}_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}_\text{O})_2]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-43-00017), <https://rscf.ru/project/23-43-00017/>.

ТЕРМИЧЕСКИЕ И БАРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЛИЦЕРИНОВЫХ СМЕСЕЙ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Егоров Г.И.^а, Круглякова А.А.^{а,б}, Никитин М.Е.^{а,в}

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

*^б Ивановский государственный медицинский университет,
Иваново, Шереметевский пр., 8, Россия*

*^в Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Шереметевский пр., 7, Россия
e-mail: gie@isc-ras.ru*

Глицерин, как и вода, и диолы, является растворителем с пространственной сеткой Н-связей и характеризуется наличием некоторых специфических свойств, а именно: небольших по величине коэффициентов изотермической сжимаемости и изобарного температурного расширения, высокой вязкости, сильно зависящей от температуры, возможности пребывания в состоянии переохлаждения, относительно большого свободного объема и т.д.

Смеси на основе глицерина в криобиологии и криомедицине используются в качестве проникающих антифризных агентов, которые предотвращают кристаллизацию воды в биологических объектах. Кроме того, глицериновые смеси защищают биологические клетки от воздействия высокого давления, т.е. являются баропротекторами.

В растворах, характеризующихся наличием развитой сетки водородных связей, определяющая роль в межмолекулярном взаимодействии принадлежит сильным Н-связям. И флуктуации в объеме, прежде всего, будет зависеть от изменений как энергии этих Н-связей, так и их количества.

Для понимания роли водородных связей в молекулярных процессах, протекающих в жидких глицериновых системах, важно знать свойства таких смесей, т.к. до сих пор не понятен механизм влияния Н-связей глицерина на процессы кристаллизации льда в биологических объектах.

В докладе рассматриваются термические и барические характеристики глицерина и его смесей глицерина с неэлектролитами также характеризующихся наличием сетки водородных связей.

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

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ГЛИЦЕРИН + ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Егоров Г.И.^а, Круглякова А.А.^{а,б}, Никитин М.Е.^{а,в}

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

*^б Ивановский государственный медицинский университет,
Иваново, Шереметевский пр., 8, Россия*

*^в Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Шереметевский пр., 7, Россия
e-mail: gie@isc-ras.ru*

Для прогнозирования эффективности составов криопротекторов и криоконсервантов в предотвращении образования льда в биологических объектах и денатурации белка в условиях большого сжатия, необходимы данные по их свойствам. Многие молекулярные механизмы, которыми криопротекторы стабилизируют и предохраняют молекулы и клетки, наряду с подавлением формирования льда, до сих пор не полностью поняты. Поэтому для понимания этих механизмов, прежде всего необходимо знать физико-химические свойства этих систем.

Объемные свойства бинарных смесей непосредственно связаны с упаковкой молекул компонентов и изменениями этой упаковки при варьировании состава и внешних параметров состояния. Большой интерес представляют смеси, характеризующиеся наличием сетки водородных связей. К таковым относятся и смеси глицерина (Гл) с диметилсульфоксидом (ДМСО). Как известно, и Гл и ДМСО относятся в криомедицине к проникающим антифризным агентам. Их смеси активно используются в фундаментальных исследованиях качестве криопротекторных растворов, которые полностью предотвращают кристаллизацию воды в биологических объектах. Также эти смеси защищают биологические клетки от воздействия высокого давления, т.е. являются баропротекторами.

В докладе, на основе измеренных плотностей бинарной смеси глицерин + диметилсульфоксид во всей области составов жидкого состояния в интервале температур от 278.15 до 333.15 К и при атмосферном давлении, рассчитаны и обсуждаются кажущиеся и парциальные мольные объемы компонентов смеси, включая их предельные значения, избыточные мольные объемы, мольные изобарные термические расширяемости смеси. Показано, что образование смеси Гл + ДМСО происходит с уменьшением объема смеси при всех температурах, предельные парциальные мольные объемы Гл и ДМСО увеличиваются с ростом температуры.

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

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ФОСФОНАТЫ, ОБЛАДАЮЩИЕ ФОТОПЕРЕКЛЮЧАЕМОЙ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТЬЮ В ОТНОШЕНИИ ФЕРМЕНТОВ ГРУППЫ ХОЛИНЭСТЕРАЗ

**Егорова А.В.^{1,2}, Пилип А.Г.¹, Бикбаева Г.И.², Панькин Д.В.²,
Мамонова Д.В.², Колесников И.Е.², Маньшина А.А.²**

¹ Санкт-Петербургский федеральный исследовательский центр (ФИЦ РАН),
197110, Россия, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Корпусная, д. 18

² Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Россия, г. Санкт-Петербург,
Университетская набережная, д. 7/9
e-mail: diekerze54@gmail.com

Поиск соединений, на основе которых можно реализовать концепцию фотопереключения биологической активности, стал предметом интереса современной фундаментальной науки и медицины. Исследования по фотовоздействию на фосфонаты являются новым, мало изученным направлением, и проблемы современной фармакологии определяют важность синтеза новых соединений с антихолинэстеразным действием в качестве лекарственных средств для лечения широкого спектра заболеваний. Для решения актуальных задач фотофармакологии, нами были синтезированы новые семейства фотоактивных веществ, которые одновременно обладают и биологической активностью, и способностью менять величину биологической активности после оптического воздействия.

Так нами была продемонстрированная возможность лазер-индуцированного изменения биологической активности на примере ингибирования бутирилхолинэстеразы (БХЭ) разными группами семейства фосфонатов: молекулы тиазолотриазола, функционализированные фосфором (PFT), фосфорилированные 2-ариламиноалонаты (PhAM) и диалкил[(Z)-2-хлор-2-фенилэтинил]фосфонаты (VP).

Таким образом, систематическое исследование фото-переключаемых свойств фосфонатов, позволило нам синтезировать новые группы соединений, обладающих фото-контролируемой биологической активностью.

Авторы благодарны ресурсному центру «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Научного парка СПбГУ за проведение экспериментов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00082.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМАХ $LREPO_4$ - YPO_4 ($LRE = La, Gd$)

Еникеева М.О.^{а,б}

^аФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021,
Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26,
e-mail: odin2tri45678@gmail.com

^бИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН, 199034,
Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

Говоря о фазовых равновесиях в одно- и многокомпонентных системах ортофосфатов РЗЭ нельзя не отметить многообразие структурных типов, которые формируют данные соединения: рабдофан, чёрчит, монацит, ксенотим и ангидрит¹. Несмотря на огромный интерес к функциональным материалам на основе многокомпонентных ортофосфатов РЗЭ в области оптической люминесценции, теплоизоляционной керамики и иммобилизации РАО до сих пор остаются малоизученными фазовые равновесия таких систем.

Исследование систем $LREPO_4$ - $HREPO_4$ ($LRE = La \rightarrow Gd$, $HRE = Tb \rightarrow Lu, Sc, Y$), в которых заведомо наблюдается ограниченная растворимость компонентов друг в друге в твёрдом состоянии, представляет фундаментальный интерес для построения диаграмм состояния и прогнозирования поведения материалов, что является необходимым для прикладного использования многокомпонентных материалов.

В работе синтезированы материалы с использованием методов «мягкой» химии и с последующей термообработкой на воздухе при $T=1000-1600^\circ C$ в квазибинарных системах $LaPO_4$ - YPO_4 и $GdPO_4$ - YPO_4 . Приводятся результаты исследования рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии, синхронного термического анализа и высокотемпературной масс-спектрометрии. Получены пределы смесимости твёрдых растворов на основе фазы со структурой монацита и со структурой ксенотима в системе $LaPO_4$ - YPO_4 : максимальная растворимость YPO_4 в фазе со структурой монацита составляет 46% при $T=1600^\circ C$, $LaPO_4$ практически не растворим в фазе со структурой ксенотима во всём исследуемом диапазоне температур. Показано, что в системе $GdPO_4$ - YPO_4 является кинетически «замороженной» и не достигает состояния близкому к равновесному при данных условиях синтеза.

Литература

1. Boatner L.A. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, **48**, 87–121.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 24-13-00445.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ И МЕДИ (I) ИЛИ СЕРЕБРА (I)

Ермолаев А.В., Миронов Ю.В.

*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия
e-mail: ermolaev@niic.nsc.ru*

Систематическое изучение кластерных халькогенидных цианок комплексов рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) привело к получению большого числа новых соединений с различной геометрией и свойствами. Интерес к данным кластерным комплексам обусловлен их физико-химическими свойствами, такими как высокая устойчивость к термическим и химическим воздействиям, возможность образования полимерных структур. Показано, что такие цианок комплексы являются удобными «строительными блоками» для конструирования новых координационных соединений с заданной геометрией и свойствами, обусловленными, в том числе, и особенностями кластерного ядра¹⁻⁵. Недавно был получен новый тетраэдрический кластерный комплекс рения⁶ $[\{\text{Re}_4\text{As}_2\text{S}_2\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$, который способен образовывать координационные полимеры с катионами переходных металлов, что делает его интересным объектом для исследования.

В работе обсуждаются результаты синтеза новых металл-органических координационных полимеров на основе тетраэдрических и октаэдрических кластерных халькогенидных комплексов рения с комплексными катионами меди (I) и серебра (I). Новые соединения синтезировали в гидротермальных условиях при 150 °C с использованием в качестве прекурсоров: $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$, транс- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ и транс- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$, $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$, $[\{\text{Re}_4\text{As}_2\text{S}_2\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$, CuCN, AgCN, bpy (2,2'-бипиридил), 4,4'-bpy (4,4'-бипиридил), dpe (1,2-ди(4-пиридил)этилен). Полученные металл-органические координационные полимеры исследовали набором физико-химических методов.

Литература

1. Ermolaev, A.V. et al. *Polyhedron*, 2015, **102**, 417.
2. Ermolaev, A.V. et al. *J. Molec. Struct.*, 2018, **1173**, 627.
3. Ермолаев, А.В. et al. *Коорд. химия*, 2022, **48**, 745.
4. Ермолаев, А.В. et al. *Журн. структур. химии*, 2022, **63**, 96059.
5. Ermolaev, A.V. et al. *Polyhedron*, 2023, **231**, 116266.
6. Pronin, A. S. et al. *J. Cluster Sci.*, 2019, **30**, 1253.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-13-00081.

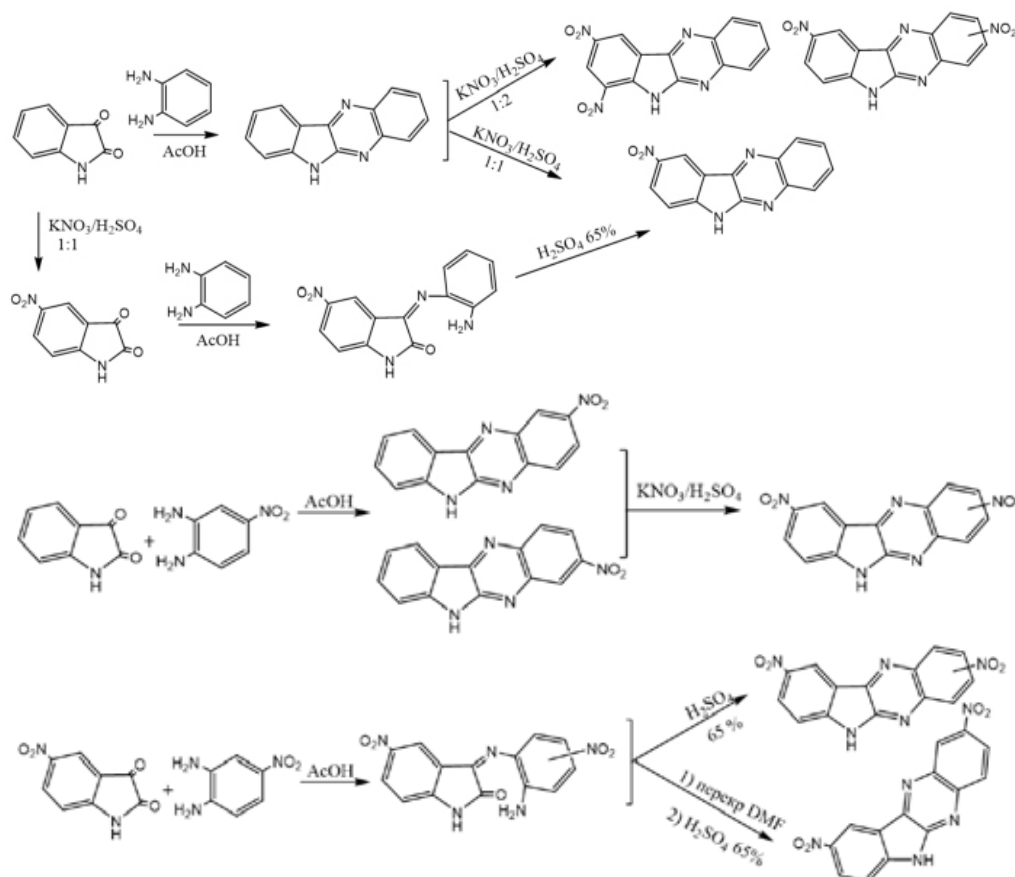
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ 6Н-ИНДОЛО[2,3-В]ХИНОКСАЛИНОВ

Ефанов С.А.,^а Кудрявцева Т.Н.,^а Мельниченко В.Э.,^а Кузнецов Д.Н.^б

^аКурский государственный университет, 305000, Курск, ул. Радищева, 33,
e-mail: labos@kursksu.ru

^бРоссийский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),
117997, г. Москва, ул. Садовниче-ская, д. 33, стр. 1

Исследованы и оптимизированы условия получения нитрозамещенных производных 6Н-индоло[2,3-в]хиноксалина, являющихся ценными прекурсорами в синтезе соответствующих аминов, содержащих 6Н-индоло[2,3-в]хиноксалиновый фрагмент. Амины, полученные восстановлением синтезированных в работе нитросоединений, могут быть использованы в синтезе новых классов органических красителей и соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-25-00021

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ Cu^{2+}

**Жежеря М.,^{1,2} Стабников П.А.,² Курыкин М.А.,³ Пищур Д.П.,²
Сысоев С.В.,² Сухих А.С.,² Викулова Е.С.²**

¹НГУ, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1
e-mail: m.zhezhera@g.nsu.ru

²ИНХ СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3,
³ИНЭОС РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1

Плёнки и наночастицы на основе Cu используются в качестве проводников в микроэлектронике, катализаторов, а также компонентов оптоэлектроники. Для их получения материалов удобен метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). В качестве прекурсоров при этом часто применяют комплексы $\text{Cu}(\text{L})_n$, $\text{L} = \text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{X})\text{CR}^2$: β -дикетонаты ($\text{X} = \text{O}$) и их производные – β -иминокетонаты ($\text{X} = \text{NR}^3$). Обычно увеличение углеродного скелета лиганда в таких комплексах делает их более низкоплавкими, что удобнее для практического использования.

Поэтому данная работа расширяет библиотеку соответствующих летучих соединений меди и посвящена изучению влияния заместителей в L на их строение и термические свойства. В ряду нефторированных комплексов, объектами исследования выбраны симметричные производные (hd или i-hd, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$, $\text{X} = \text{O}$ или NH). В силу особенностей синтеза, влияние изомерии положения NR³-группы рассмотрено на примере фторированных производных ($\text{R}^3 = \text{H}$: $\text{R}^1 = \text{nC}_3\text{F}_7$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (L_1) или наоборот (L_2)).

Комплексы получали по реакции свежесозданного $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с HL, очищали сублимацией / перекристаллизацией, характеризовали данными CHN(F)-анализа, ИК-спектроскопии и РФА.

По данным PCA, β -дикетонат $\text{Cu}(\text{hd})_2$, в отличие от аналогов, имеет два структурных превращения в диапазоне от 150 до 255 K, которые обусловлены изменением конформации (упорядочением) Et заместителей. При этих переходах скачкообразно уменьшается объем элементарной ячейки. β -Иминокетонат $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ существует в виде *цис-транс* изомеров, тогда как $\text{Cu}(\text{L}_2)_2$ – формирует *транс*-изомер (как и аналог с меньшим скелетом $\text{Cu}(\text{kft})_2$, $\text{X} = \text{NH}$, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$).

Термические свойства исследовали методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На основании ДСК, найдены температуры и $\Delta_{\text{фп}} \text{H}$ и $\Delta_{\text{фп}} \text{S}$ фазовых переходов. Показано, что увеличение углеродного скелета L приводит к снижению $T_{\text{пл}}$ (в обоих случаях, ~на 80°C относительно аналогов с пятичленным скелетом).

СИНТЕЗ НОВЫХ ГИДРАЗОНОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАНОФЛАВОНОИДОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ КАРКАСНЫХ ФОСФОНАТОВ НЕСИММЕТРИЧНОГО ТИПА

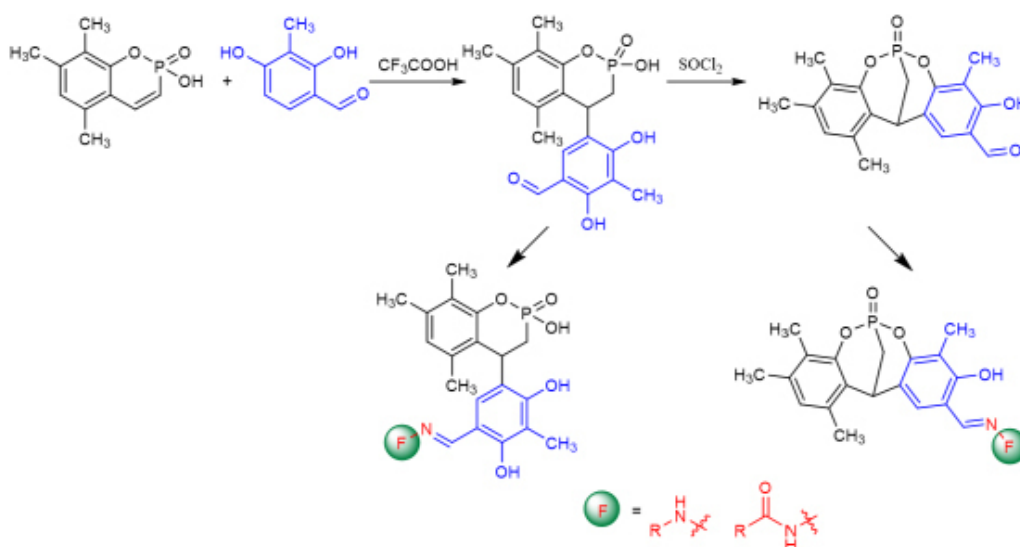
**Залалтдинова А.В.,^а Садыкова Ю.М.,^а Смаилов А.К.,^б
Герасимова Д.П.,^а Бурилов А.Р.^а**

^а ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, Казань, ул. Ак. Арбузова, 8
e-mail: azalaltdinova@mail.ru

^б Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, ул. К. Маркса, 68

Развитие методов синтеза новых типов фосфорсодержащих полициклических структур не теряет своей актуальности и сегодня.

В продолжение наших предыдущих работ^{1,2} нами реализован синтез новых фосфанофлавоноидов и функционально замещенных каркасных фосфонатов несимметричного типа, имеющих в своём составе терминальную карбонильную группу. Модификация полученных соединений, привела к новым не описанным ранее гидразонам, обладающим потенциальной антимикробной активностью и цитотоксичностью.



Литература

1. Садыкова Ю.М., Залалтдинова А.В., Смаилов А.К., Трофимова Л.М., Воронина Ю.К., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. *ХТС*, 2020, **12**, 1605-1616.
2. Zalaltdinova A.V., Sadykova Yu.M., Smailov A.K., Trofimova L.M., Burilov A.R., Pudovik M.A. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2022, **5-6**, 549-550.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ и Кабинета Министров Республики Татарстан в рамках научного проекта № 23-23-10020, <https://rscf.ru/project/23-23-10020/>

СИНТЕЗ БИС(АЗА-18-КРАУН-6)ДИЕНОНА РЯДА ЦИКЛОПЕНТАНОНА, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Здоровенко И.П., Фомина М.В., Громов С.П.

НИИЦ «Курчатовский институт», Центр фотохимии,
Москва, Россия, 119421, улица Новаторов, 7А, к1
e-mail: ilia.zdorovenko@gmail.com

Супрамолекулярные системы на основе краун-эфиров предлагается использовать для химического и экологического анализа. Особенный интерес представляют краунсодержащие красители, сочетающие в своей структуре хромофорный и ионофорный фрагменты. С целью исследования возможности использования бис(азакраун)содержащих диенонов в качестве хемосенсоров был синтезирован бис(аза-18-краун-6)содержащий диенон **1**. Исходный диенон ряда цикlopентанона **1** был синтезирован реакцией конденсации цикlopентанона и формильного производного N-фенилаза-18-краун-6-эфира в присутствии КОН. Строение полученного диенона **1** было установлено с помощью ЯМР-, ИК-, электронной спектроскопии и подтверждено данными элементного анализа.

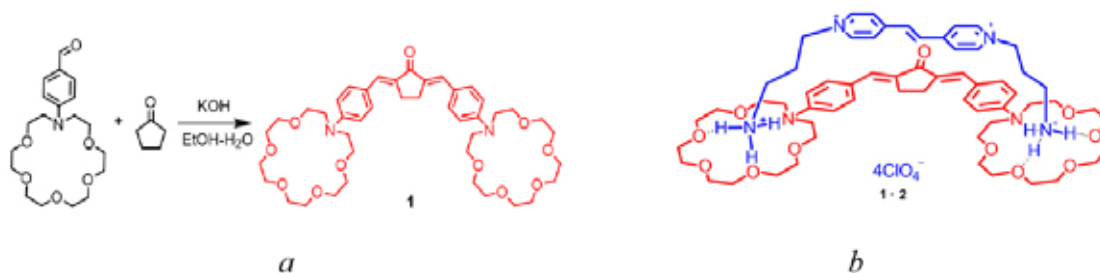


Рисунок 1. Синтез, структура диенона **1** (a) и его комплекса с диаммониопропильным производным дипиридилэтилена (**b**)

Методами абсорбционной, люминесцентной и ЯМР спектроскопии исследован супрамолекулярный донорно-акцепторный комплекс, образованный бис(аза-18-краун-6)содержащим диеноном **1** с производным бис(аммониопропил)дипиридилэтилена **2** посредством водородных связей. Было показано, что диенон **1** с производным дипиридилэтилена **2** в MeCN образуют супрамолекулярный комплекс псевдоциклической структуры с межмолекулярным переносом заряда (КПЗ). Образование комплекса **1·2** приводит к тушению флуоресценции диенона **1**. При добавлении к раствору комплекса **1·2** катионов Ca^{2+} наблюдается разгорание флуоресценции **1**. Результаты исследований показывают, что КПЗ между **1** и **2** является примером супрамолекулярной системы, способной вызывать сильный флуоресцентный отклик при взаимодействии с ионами Ca^{2+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №22 13 00064).

МОНОИЗОТОПНЫЕ БИОПОЛИМЕРЫ ОБЛАДАЮТ БОЛЕЕ БЫСТРОЙ КИНЕТИКОЙ

Зубарев Р.А.

Department of Medical Biochemistry & Biophysics, Karolinska Institutet, Stockholm, Sweden

Институт Фармакологии и Токсикологии, 1й Московский Медицинский Университет

им. И.М. Сеченова, Москва, 119146, РФ

ФГБУ «НМИЦ эндокринологии» Минздрава России, ул. Дмитрия Ульянова, 11, 115478 Москва, РФ.

Неорганические материалы, например полупроводники, обедненные тяжелыми стабильными изотопами, по некоторым физико-химическим свойствам сильно отклоняются от своих изотопно-естественных аналогов. Например, кремний ^{28}Si (99,87%) имеет при 80К теплопроводность на 60% выше, чем кремний с естественным ($\approx 92\%$ ^{28}Si) изотопным составом. Качественно похожие результаты получены для моноизотопного алмаза (99,8% ^{12}C) и арсенида галлия.

В настоящей работе мы впервые исследовали влияние одновременного обеднения тяжелых изотопов углерода, водорода, кислорода и азота на рост бактерии *E. coli* и кинетику экспрессируемых в ней ферментов. Бактерии продемонстрировали значительно более быстрый рост, при этом большинство белков показало более высокую термическую стабильность, тогда как для рекомбинантных ферментов, экспрессируемых в изотопно-обедненной среде, была обнаружена более быстрая кинетика. При комнатной температуре обедненная (почти моноизотопная) люцифераза, тиоредоксин и дигидрофолатредуктаза, а также ДНК-полимераза Pfu продемонстрировали увеличение активности до 250% по сравнению с нативными аналогами, с дополнительным увеличением активности на $\sim 50\%$ при 10 °C [1].

Предполагается, что причиной ускоренной кинетики является уменьшение конформационной и колебательной энтропии. Сверхлегкие ферменты могут найти применение там, где требуются экстремальные скорости ферментативных реакций.

Литература

1. Zhang; X.; Meng; Z.; Beusch, C.; Gharibi, H.; Cheng, Q.; Lyu, H.; Di Stefano, L.; Wang, J.; Saei, A. A.; Végvári, A.; Gaetani, M.; Zubarev, R. A. Ultralight Ultrafast Enzymes, *Angew Chem Int Ed* 2023, e202316488.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Mn}^{\text{III}}(5\text{-Hal-sal}_2\text{323})]_2[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$

**Казакова А.В.,^а Корчагин Д.В.,^а Тиунова А.В.,^{а,б} Шилов Г.В.,^а
Дмитриев А.И.,^а Жидков М.В.,^а Ягубский Э.Б.^а**

^а *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Черноголовка, 142432, Россия,
e-mail: kazakova@icp.ac.ru*

^б *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия*

Синтезированы катионные комплексы Mn(III) с лигандами 5-Hal-sal₂323 (Hal = Cl, Br, F) и парамагнитным двухзарядным противоионом [ReCl₆]²⁻: [Mn(5-Cl-sal₂323)]₂[ReCl₆] (**1**), [Mn(5-Br-sal₂323)]₂[ReCl₆] (**2**) и [Mn(5-F-sal₂323)]₂[ReCl₆] (**3**). Изучены их кристаллические структуры и магнитные свойства. Исследование кристаллических структур показало, что в отличие от изоструктурных соединений [Mn(5-Cl-sal₂323)]₂[ReCl₆] (**1**) и [Mn(5-Br-sal₂323)]₂[ReCl₆] (**2**) кристаллическая структура и характер межмолекулярных взаимодействий их 5-F аналога (**3**) отличается, но общий мотив их кристаллических структур остаётся схожим.

Данные магнитометрии при различных температурах показали, что в отличие от соединений **1** и **2**, проявляющих свойства спинового кроссовера (СКО), соединение **3** свойством СКО не обладает. Исследование динамических магнитных свойств полученных соединений **1**, **2** и **3** показало, что соединение **3** не является моноионным магнитом (МИМ), в отличие от соединений **1** и **2**. Квантовохимические расчёты показали, что природа галогена в катионных комплексах типа [Mn(5-Hal-sal₂323)]⁺ (Hal = F, Cl, Br) не оказывает влияния на способность данных комплексов проявлять свойства СКО.

Сравнительный анализ кристаллических структур трех комплексов показал, что стабилизация высокоспинового состояния и подавление одноионного магнетизма во F-замещенном комплексе связаны с сильным π-π стэкингом между фенильными кольцами катионов Mn(III) и укороченными контактами Mn...Re и Re...Re, соответственно.

Соединения **1** и **2** являются первыми примерами сосуществования спинового кроссовера и медленной магнитной релаксации, индуцированной полем, в семействе известных катионных комплексов [Mn^{III}(sal₂323)] с различными противоионами.

Работа выполнена в рамках тематической карты Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3.

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕХОДНОГО ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ В ТОНКИХ СЛОЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Гринвальд И.И.^а, Капустин Р.В.^б, Воротынцев А.В.^б, Петухов А.Н.^б

^аНижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева

603950, Нижний Новгород, улица Минина, 24

^бНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603000, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23
e-mail: grinwald@mts-nn.ru

Образование фазового состояния, имеющего кластерную форму и, сочетающего в себе свойства жидкой и твердой фазы, было обнаружено в тонких слоях вблизи твердой поверхности металло-комплексного катализатора¹.

В представленной работе впервые обнаружено образование переходного фазового состояния (ПФС) вблизи твердой поверхности для органических систем, в котором проявляются спектральные характеристики газовой и жидкой фазы. Рассмотрено несколько групп органических жидкостей с разным механизмом межмолекулярного взаимодействия, в том числе, хлоралканы, соединения с общей формулой CH_3X , где $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{OH}, \text{O}=\text{CCH}_3$, соединения, обладающие ароматическими свойствами: C_6H_6 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$, а также групповые аналоги в Периодической системе хлор замещенных метана – хлорсиланы.

Было установлено, что при генерировании тонких слоев вблизи твердой поверхности в ИК-спектре одновременно наблюдаются полосы, которые относятся к колебаниям несвязанной молекулы (газовая фаза) и к системе связанных молекул (жидкая фаза). Поскольку в ИК-спектре при толщине измеряемого слоя 1 мм полосы равновесного газового состояния не могут наблюдаться из-за его низкой интенсивности, наблюдаемое поглощение свидетельствует об образовании переходной молекулярной системы. Соотношение фазовых свойств может меняться с течением времени и под действием температуры.

Кластерная структура ПФС подтверждена в рамках неэмпирических квантовохимических расчетов с использованием функционала плотности, учитывающим дисперсионные взаимодействия.

Литература

1. Eremin D. B., Ananikov V. P. *Coordination Chemistry Reviews* 2017, **346** (1), 2–19

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках научного проекта No. FSWR-2022-0008.

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУР ЯДРО/ОБОЛОЧКА/ФЛУОРОФОР С УПРАВЛЯЕМОЙ ЭМИССИЕЙ

Карцева М.Е., Кравчинский Д.М.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской Академии Наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4,
e-mail: maryakar@mail.ru*

В последнее время появилось достаточно большое количество работ, посвященных изучению эффекта усиления флуоресценции красителей вблизи плазмонных наночастиц, а также его использованию для решения практических задач. Показано, в частности, что величина этого эффекта сильно зависит от расстояния между плазмонной наночастицей и флуоресцирующей молекулой, степени их оптического связывания, а также от квантового выхода красителя.

В то же время целый ряд вопросов, связанных с получением структур плазмонная частица/флуорофор и управлением их эмиссией, остается открытым. В первую очередь речь идет о понимании особенностей протекания безызлучательного резонансного переноса энергии в таких системах и оценке возможности создания «каскадных» структур с использованием нескольких флуорофоров разной природы.

В данной работе предпринимается попытка ответить на некоторые из этих вопросов с использованием в качестве модели сферических композитных наночастиц (КНЧ) с золотым ядром и органокремнеземной оболочкой, содержащей флуорофор. Основные результаты работы заключаются в следующем.

Проанализировано влияние расстояния между молекулами флуорофора в оболочке плазмонных КНЧ на его излучательные свойства. При этом сопоставлены два разных подхода к синтезу таких частиц, основанные на введении красителя в реакционную систему в ходе роста оболочки или его хемосорбции по окончании этого процесса.

Получена систематическая информация об особенностях встраивания в оболочку КНЧ двух красителей разной природы (в том числе, способных взаимодействовать по механизму донор–акцептор) и определены основные пути управления оптическими свойствами таких структур.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

Садовничий Д.Н., Милехин Ю.М., Киреенко М.М., Малинин С.А.

*ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз»,
140090, Московская обл., г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д.42,
e-mail: marinakireenko@gmail.com*

Гидрид алюминия перспективен для применения в атомной и ракетной технике благодаря высокому объемному содержанию водорода. Поэтому представляет интерес изучение изменения его физико-химических свойств от воздействия ионизирующего излучения. Частичная ковалентность связи $Al \cdots H$ и относительно низкая температура разложения способствуют появлению аномального изменения диэлектрических свойств α -модификации AlH_3 в области частот более 5 МГц при воздействии ионизирующего излучения¹.

В настоящей работе методами диэлектрической спектроскопии, потенциометрического титрования, растровой электронной спектроскопии и рентгенофазового анализа изучено влияние примесей (γ -модификации AlH_3 и металлического алюминия) на изменение диэлектрических свойств α -модификации гидрида алюминия AlH_3 , вызванных воздействием электронного облучения с энергией 7 МэВ. Обнаружено, что наличие 20 % масс. γ -модификации AlH_3 в α -модификации AlH_3 полностью подавляет появление релаксационного процесса дебаевского типа в области частот электрического поля более 1 МГц, вызванного воздействием электронного облучения с поглощенными дозами до 50 кГр при температуре 293-298 К. Тогда как наличие в кристаллах α -модификации AlH_3 металлического алюминия наоборот сенсibiliзирует появление диэлектрической релаксации, причем с повышением содержания металлического алюминия от 1 до 7 масс.% наблюдается смещение максимума диэлектрических потерь в область более низких частот.

Обсуждаются причины появления аномальной частотной дисперсии диэлектрической проницаемости как результата релаксационного процесса в α - AlH_3 , связанного с возможностью формирования диполей при нарушении симметрии гексагональных элементарных ячеек от воздействия ионизирующего излучения.

Литература

1. Милехин Ю.М., Садовничий Д.Н., Коптелов А.А., Киреенко М.М., Малинин С.А. *Известия АН. Сер. химическая*, 2022, **71**, 44.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ И ВРЕМЕНИ НА ЦИТОТОКСИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

**Колесников А.Э.,^а Филиппов А.А.,^{а,б} Тихомиров А.Д.,^а
Егорова К.С.,^а Анаников В.П.^а**

^а Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 47,
e-mail: a.kolesnikov@ioc.ac.ru

^б Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Факультет химии,
117312, Москва, улица Вавилова, 7

Ионные жидкости (ИЖ) находят широкое применение во многих областях современной науки и промышленности: межфазном катализе, органическом синтезе, электрохимии, биотехнологии, фармацевтике, аналитической химии, экстракции и др.¹ Долгое время ИЖ считались малотоксичными соединениями, однако последние исследования показывают, что нередко они могут представлять большую опасность, чем традиционные органические растворители.² Несмотря на активные исследования воздействия ИЖ на различные биологические объекты, механизм их токсичности до сих пор изучен слабо, что затрудняет разработку безопасных соединений этого класса.

Целью данной работы является изучение цитотоксических эффектов имидазолиевых ИЖ на нормальных и опухолевых культурах клеток человека. Исследованы три распространенные ИЖ, несущие в катионе алкильный заместитель различной длины (2, 4 или 16 атомов углерода). Определен механизм клеточной гибели, вызываемый данными веществами, и впервые детально изучена зависимость цитотоксического воздействия на клетки от времени инкубации.

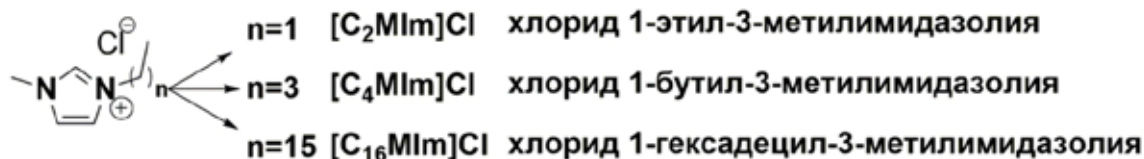


Рисунок 1. Ионные жидкости, исследуемые в данной работе.

Литература

1. Egorova, K.S.; Gordeev, E.G.; Ananikov, V.P.; *Chem. Rev.* 2017, **117**, 7132.
2. Egorova, K.S.; Ananikov, V.P. *ChemSusChem* 2014, **7**, 336.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-63-00002.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Макаров Д.М., Шерудилло А.С., Колкер А.М.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии Наук,
153045, Иваново, ул. Академическая 1,
e-mail: amk@isc-ras.ru*

Промышленный рост существенно увеличивает спрос на энергию, что в свою очередь приводит к выбросу большого количества парниковых газов, особенно углекислого газа (CO_2). Современные технологии улавливания CO_2 используют различные типы растворителей, реализуя процессы как физической, так и химической адсорбции, которые в большинстве не характеризуются высокой эффективностью. Поэтому разработка новых технологий улавливания CO_2 , включая поиск новых растворителей, является важным аспектом в снижении выбросов парниковых газов.

В последние годы глубокие эвтектические растворители (DES) широко исследуются как потенциальные растворители для улавливания CO_2 . В отличие от летучих органических соединений, DES обладают многими привлекательными свойствами, такими как низкое давление паров, широкий диапазон жидкого состояния и легко настраиваемые свойства.

Целью данного исследования была разработка регрессионных моделей, которые могут предсказывать поглощение CO_2 в DES в зависимости от температуры и давления. Было создано несколько глобальных моделей с применением нелинейных методов машинного обучения для оценки поглощения CO_2 , которые могут быть применены для широкого спектра DES, способных осуществлять как физическую, так и химическую абсорбцию. Набор данных для разработки моделей состоял из 2505 точек для 162 уникальных DES. Было показано, что строгий протокол проверки «компоненты» обеспечивает более точную оценку производительности модели. Была произведена интерпретация моделей с помощью SHAP подхода. Также была создана модель количественной зависимости структура - свойство для прогнозирования растворимости CO_2 в физических абсорбентах на основе хлорида холина при низких давлениях. В данной модели в качестве независимых переменных использовались условия эксперимента - давление и температура; а в качестве молекулярного дескриптора, отражающего особенности структуры DES, был использован свободный объем жидкости. Оценка модели на тестовом наборе показала хорошие статистические параметры: $R^2 = 0.90$; $\text{RMSE} = 0.10$; $\text{AARD} = 4\%$.

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

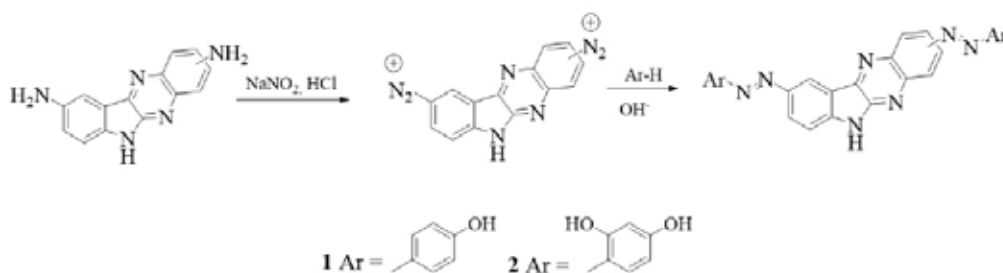
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЛОХРОМНЫХ ДИСАЗОПРОИЗВОДНЫХ 6Н-ИНДОЛО[2,3-В] ХИНОКСАЛИНОВ В МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКЕ

Колотова У.А.,^а Ефанов С.А.,^а Кудрявцева Т.Н.,^а Григорьян А.Ю.^в
Кометиани И.Б.^а Климова Л.Г.^б

^аКурский государственный университет, 305000, Курск, ул. Радищева, 33,
e-mail: labos@kursksu.ru

^бКурский государственный медицинский университет, 305041,
г. Курск, ул. К.Маркса, 3

Исследованы галохромные свойства целлюлозных перевязочных материалов, окрашенных дисазокрасителями – производными 6Н-индоло[2,3-в]хиноксалина. Проведена оценка антимикробных свойств, мутагенного, митозмодифицирующего и токсического эффектов окрашенных материалов по отношению к клеткам меристемы растения *Allium cepa* (*Allium test*). Установлено отсутствие роста колоний микроорганизмов в пределах границ фрагмента окрашенного материала, находящегося в контакте с предварительно засеянной питательной средой. Мутагенный, митозмодифицирующий и токсический эффект, окрашенных материалов, сопоставим с эффектом материалов, обработанных бриллиантовым зеленым и метиленовым синим, или выражен в меньшей степени.



Окрашенные перевязочные материалы в условия исследования по ГОСТ 9733.6 (Метод I) показали высокую устойчивость окраски, действию солевых растворов, имитирующих пот и плазму крови.

Перевязочные материалы с реверсивной цветовой индикацией, полученные с использованием соединения 1, отличаются цветовым разнообразием в широком интервале значений pH, и являются перспективными для применения в хирургии.

В нашем исследовании акцент сделан на изменении окраски материала в щелочной области, который происходит в результате мультипликации патогенных микроорганизмов в чистой ране.

Полученные результаты по применению перевязочного материала с галохромным красителем как информационного ресурса в мониторинге раневого процесса показали высокую информативность данного метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-25-00021

ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (Рb,Нo)- МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАНГАНИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

**Константинова Е.И.,^а Литвинов В.А.,^а Коряков А.Д.,^а Рыжков М.А.,^б
Леонидов И.А.^а**

^аИнститут химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии Наук,
620108, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
e-mail: katrine@ihim.uran.ru

^бУральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Электронно-допированные перовскитоподобные манганиты $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ являются перспективными материалами для полностью оксидных термоэлектрических генераторов (ТЭГ) преобразования тепла в электричество. Получены новые манганиты $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.45-x}\text{Pb}_{0.05}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) с орторомбической (пр. гр. Pbnm) перовскитоподобной структурой. Термоэлектрические свойства этих соединений зависят от сочетания содержания гольмия и кислородной нестехиометрии, так как оба фактора приводят к образованию ионов Mn^{3+} , обеспечивающих электропроводность n-типа. Замена стронция на более тяжелые атомы Рb и Нo способствует достижению низких значений теплопроводности, а увеличение содержания гольмия сдвигает начало удаления кислорода из манганитов в область высоких температур. Электропроводность n-типа описывается адиабатической моделью прыжков поляронов малого радиуса. Увеличение абсолютных значений коэффициента Зеебека (S) с ростом температуры объясняется уменьшением концентрации ионов Mn^{3+} за счет их диспропорционирования на ионы Mn^{2+} и Mn^{4+} . На основе температурных зависимостей $S(T)$ и $\sigma(T)$ в условиях, когда величина $\delta \approx 0$, рассчитаны константы равновесия реакции диспропорционирования, концентрации и подвижности носителей заряда. Вблизи комнатной температуры содержание ионов Mn^{3+} близко к значению x в $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.45-x}\text{Pb}_{0.05}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. Показано, что подвижность носителей заряда уменьшается с увеличением их концентрации. Наилучшие значения фактора мощности ($S^2\sigma$) вплоть до 1000 К получены для манганита $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Pb}_{0.05}\text{Ho}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$. В широком интервале температуры вместе с низкой теплопроводностью этот состав имеет наибольшие значения ZT в серии $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.45-x}\text{Pb}_{0.05}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, что является важным фактором для использования в полностью оксидных ТЭГ.

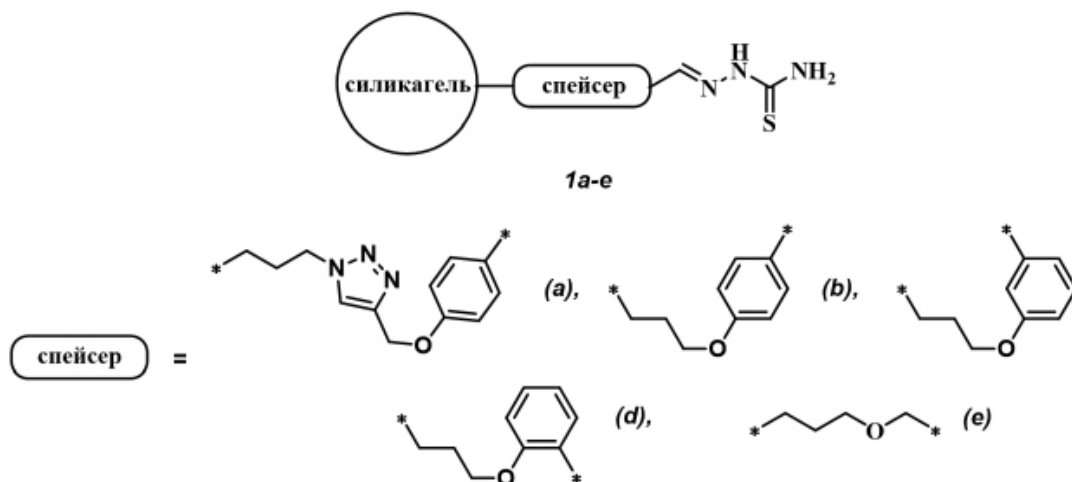
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-00343

ТИОСЕМИКАРБАЗОН-СИЛИКАГЕЛИ – НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

Коншина Дж.Н., Коншин В.В.

Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,
e-mail: organotin@mail.ru

Модифицирование различных матриц N,S-лигандами позволяет получать эффективные материалы для концентрирования переходных металлов. Одним из самых простых и доступных N,S-лигандов является тиосемикарбазид, который сам по себе и в виде производных эффективно координирует многие металлы, что используется в различных методиках выделения и определения широкого круга элементов. Нами получена серия материалов **1a-e** на основе тиосемикарбазон-силикагелей^{1,2}, которые образуются при конденсации альдегид-силикагелей³ с тиосемикарбазидом.



Для материалов **1a-d** продемонстрирована способность извлечение Ag(I) из систем, содержащих конкурирующие катионы в 100-кратных мольных избытках, материал **1e** позволяет применять его в подходе замены матрицы высокосолёных природных и питьевых вод, для ЭТААС определения Hg и Sn методом дозирования суспензий.

Литература

1. Коншина Д.Н., Ефименко С.Е., Коншин В.В. Патент 2779483 РФ, 2022.
2. Коншина Д.Н., Коншин В.В., Чупрынина Д.А. Патент 2799316 РФ, 2023.
3. Коншина Д.Н., Ефименко С.Е., Чупрынина Д.А., Коншин В.В. Патент 2750868 РФ, 2021.

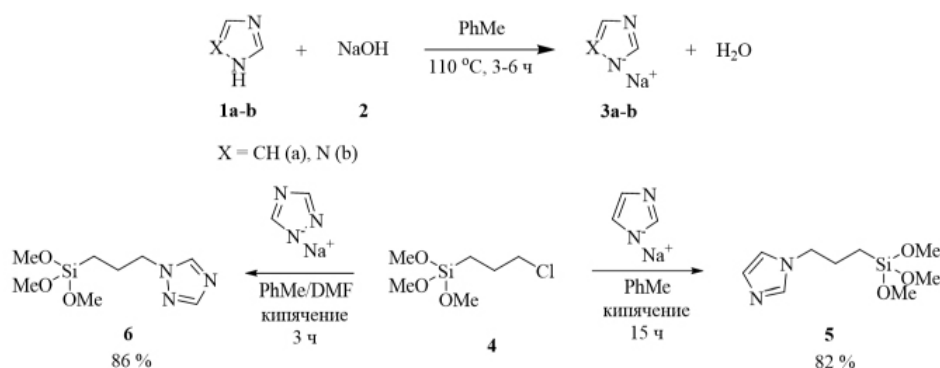
Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки РФ (номер темы FZEN-2023-0006).

ПРАКТИЧНЫЙ СИНТЕЗ 1-[3-(ТРИМЕТОКСИСИЛИЛ)ПРОПИЛ]АЗОЛОВ

Коншин В.В., Ельков Н.А., Коншина Дж.Н.

Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,
e-mail: organotin@mail.ru

Карбофункциональные триалкоксисиланы играют одну из ключевых ролей при получении материалов с использованием золь-гель технологий, силоксановых полимеров, функционализации поверхности оксидных материалов. С их использованием удастся получать материалы для технологий разделения и концентрирования, гетерогенные катализаторы, покрытия. Нами предложен эффективный однореакторный препаративный синтез 1-(3-(триметоксисилил)пропил)-1H-имидазола^{1,2} **5** и 1-(3-(триметоксисилил)пропил)-1H-1,2,4-триазола **6**, основанный на металлиирировании азолов действием гидроксида натрия в среде толуола с последующим алкилированием (3-хлорпропил)триметоксисиланом, обеспечивающий выход целевых веществ 82% и 86% соответственно.



Следует отметить, что алкилирование Na-производного имидазола гладко протекает в среде толуола, в то время как алкилирование Na-производного 1,2,4-триазола возможно лишь в среде толуол-диметилформамид (1:1).

Литература

- Ельков Н.А., Коншина Дж.Н., Коншин В.В. *ЖОХ*, 2023, **93**, 654.
- Коншин В.В., Ельков Н.А., Лаптева Е.А., Коншина Дж.Н. *Патент* 2805918 РФ, 2023.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки РФ (номер темы FZEN-2023-0006).

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ АНИОНЫ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Конькова Е.С.,^а Медунова Д.К.,^а Ахмадуллина Н.С.,^б
Флид В.Р.,^а Шишилов О.Н.^а

^а МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского 86

E-mail: e.konkova.igce@gmail.com

^б Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 49

Карбоксилатные комплексы палладия являются традиционными объектами фундаментальной координационной химии, а также выступают в роли предшественников гомогенных и гетерогенных катализаторов процессов превращений органических соединений. Синтез и исследование структуры и свойств новых карбоксилатных комплексов палладия представляет собой актуальную задачу современной химии.

Карбоксилатные комплексы палладия, содержащие анионы алкил- и, в меньшей степени, алкенилкарбоновых кислот детально изучены, в то время как данные по соответствующим соединениям с анионами бензойных кислот практически отсутствуют. В представляемой работе нами описан широкий ряд бинарных карбоксилатов $[\text{Pd}(\text{RCO}_2)_2]_n$, содержащих анионы трифторметилбензойных и галогенбензойных кислот и карбонилкарбоксилатов $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{RCO}_2)]_n$, содержащих анионы трифторметилбензойных кислот (рис. 1).

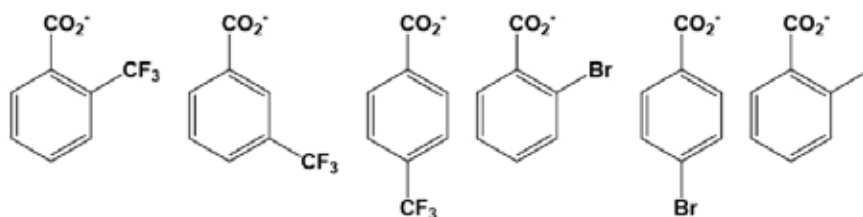


Рисунок 1. Анионы трифторметилбензойных и галогенбензойных кислот.

Комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также выполнено квантово-химическое моделирование в рамках теории функционала плотности (программный пакет Priroda v. 19, PBE/L11). По совокупности экспериментальных и теоретических данных полученным комплексам может быть приписано строение с мостиковой координацией всех лигандов. Для бинарных карбоксилатов возможны тримерная или полимерная структуры, для карбонилкарбоксилатов наиболее вероятной является 4-ядерная структура.

Работа выполнена при поддержке РНФ – проект № 23-73-00123.

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ АНИОНЫ ГАЛОГЕНАЛКАНОВЫХ КИСЛОТ

Конькова Е.С.,^а Пилявская М.Д.,^а Ахмадуллина Н.С.,^б Флид В.Р.,^а
Шишилов О.Н.^а

^а МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского 86

E-mail: e.konkova.igce@gmail.com

^б Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 49

Карбоксилатные комплексы палладия являются традиционными объектами фундаментальной координационной химии, а также выступают в роли предшественников гомогенных и гетерогенных катализаторов процессов превращений органических соединений. Синтез и исследование структуры и свойств новых карбоксилатных комплексов палладия представляет собой актуальную задачу современной химии.

Карбоксилатные комплексы палладия, содержащие анионы алкилкарбоновых кислот детально изучены, однако данные по аналогичным соединениям с анионами галогеналкановых кислот практически отсутствуют. В представляемой работе нами описаны бинарные карбоксилаты $[\text{Pd}(\text{RCO}_2)_2]_n$ и карбонилкарбоксилаты $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{RCO}_2)]_n$, содержащих анионы $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2^-$ и $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$.

Приведенные выше формулы приписаны полученным соединениям на основании результатов элементного анализа. Методом ИК-спектроскопии показано, что все лиганды в полученных комплексах имеют мостиковую координацию. Частоты валентных колебаний карбонильных групп лежат в диапазоне $2000\text{--}1900\text{ см}^{-1}$, а разность частоты асимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилатных групп составляет $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$. Отнесение полос в спектрах согласуется с результатами квантово-химического моделирования в рамках теории функционала плотности (программный пакет Pgrida v. 19, PBE/L11). Применимость выбранного метода расчётов подтверждается совпадением расчётных и экспериментальных структурных и спектральных характеристик для полученных соединений и ранее охарактеризованных трифторацетатных комплексов. По совокупности экспериментальных и теоретических данных полученным комплексам может быть приписано строение с мостиковой координацией всех лигандов. Для бинарных карбоксилатов возможны тримерная или полимерная структуры, для карбонилкарбоксилатов наиболее вероятной является 4-ядерная структура.

Работа выполнена при поддержке РНФ – проект № 23-73-00123.

ФОТОХИМИЯ НОВЫХ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С ТРАНС-КООРДИНАТОЙ NO-Ru-F

Костин Г.А., Михайлов А.А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 3
e-mail: kostin@niic.nsc.ru*

Фотохимические превращения нитрозокомплексов рутения в твердых фазах сопровождаются фотоизомеризацией нитрозо-группы (Ru-NO) с образованием двух новых метастабильных связевых изомеров Ru-ON (MS1) и Ru- μ_2 (NO) (MS2). Переключение между изомерами может быть реализовано фотохимическим путем, кроме того, возврат в основное состояние может быть проведен при повышении температуры. Достижимая заселенность и термическая устойчивость образующихся изомеров определяются в первую очередь лигандным окружением рутениевого центра. Ранее было показано, что температуры устойчивости MS коррелируют с электроотрицательностью транс-лиганда в положении к NO. Исходя из этого наиболее устойчивые связевые изомеры должны наблюдаться для нитрозокомплексов с транс-NO-Ru-F координатой.

Предложены простые методики синтеза комплексов $[\text{RuNOL}_x\text{F}]$ с различными N-донорными лигандами (L), исходя из гидроксо- или нитрато-комплексов как прекурсоров. Образование связевых изомеров подтверждено методами ЯМР и ИК-спектроскопии, активационные параметры переходов определены с помощью ДСК или ИК-спектроскопии. Экспериментально подтвержден двухфотонный механизм образования связевого изомера MS1. Показано, что термическая устойчивость фотоиндуцированных связевых изомеров в комплексах с транс-координатой NO-Ru-F является наивысшей для всех известных нитрозокомплексов переходных металлов, в частности для различных солей комплексов $[\text{RuNO}(\text{Py})_4\text{F}]^{2+}$ и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{F}]^{2+}$ температуры устойчивости для MS1 находятся в диапазоне 290-310 К..

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-43-09001.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НАГРУЖЕННЫХ КУРКУМИНОМ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА МОЛОЧНОЙ И ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФАКТОРНОГО ДИЗАЙНА ЭКСПЕРИМЕНТА

**Котова Ю.О., Ковшова Т.С., Винокуров Е.Г.,
Гельперина С.Э., Ермоленко Ю.В.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, 9,
e-mail: juliakot1412@gmail.com*

Вследствие большого числа параметров, влияющих на технологический процесс, условия получения наносомальных систем доставки лекарственных веществ (ЛВ) подбирают, как правило, эмпирическим путем. Оптимизировать процесс разработки можно с помощью методов планирования (дизайна) эксперимента, которые позволяют выявить наиболее значимые параметры (факторы), влияющие на свойства продукта¹.

Целью данной работы являлось получение наночастиц PLGA с высокой нагрузкой куркумина (Cur). НЧ получали методом наноосаждения, при этом варьировали следующие параметры: структуру полимера (соотношение мономеров молочной и гликолевой кислот [LA/GA], концевые группы [EG], молекулярная масса [Mw]), концентрации полимера и куркумина (C_{PLGA} и C_{Cur}), скорость прибавления органической фазы к водной (v), скорость перемешивания (ω).

Для выявления параметров процесса, оказывающих наибольшее влияние на эффективность инкапсуляции (EE) и содержание ЛВ в НЧ (DL), а также для определения оптимальных условий получения наночастиц использовали дробный факторный дизайн эксперимента. Этот метод позволяет оценить влияние > пяти параметров (факторов) и значительно сокращает количество экспериментов, необходимых для выбора оптимальной методики². Факторы варьировали на 2 уровнях.

Показано, что основными факторами, определяющим EE и DL, являются, соответственно, C_{PLGA} и LA/GA. В результате оптимизации метода удалось значительно повысить степень включения (от 16% до 76%) и содержание куркумина в НЧ (от 1% до 2%).

Литература

1. Bahadori, F., Eskandari, Z., Ebrahimi, N., Bostan, M. S., Eroğlu, M. S., Oner, E. T. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2019, **138**, 105037.
2. Rampado R., Peer D. *Journal of Controlled Release*, 2023, **358**, 398.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0003).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНТИОКСИДАНТНЫХ ФЛАВОНОИДОВ С ДНК

Кочарян Г.Г., Степанян С.Х., Тавадян Л.А.

*Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА,
0014, Ере-ван, ул. П. Севака 5/2, Армения
e-mail: kocharyangg@gmail.com*

Исследование взаимодействия многих природных антиоксидантов с ДНК является активной областью исследований в химии и биологии, которая ведет к пониманию взаимодействия антиоксидантов с ДНК и, как следствие, к разработке новых эффективных медицинских средств, нацеленных на взаимодействие с ДНК. Ввиду сложной двойной спиральной структуры ДНК, возможны различные способы связывания ДНК - антиоксидант.

В качестве лигандов в исследовании были использованы полифенолы растительного происхождения – флавоноиды (кверцетин, рутин и морин), которые обладают широким спектром биологической активности. В настоящей работе проведены исследования по определению нескольких типов и параметров связывания (K -константа связывания и n - число пар оснований ДНК, соответствующих одному месту связывания молекул лиганда) выбранных флавоноидов с ДНК методом квадратно-волновой вольтамперометрии. Для определения параметров связывания производилось преобразование кривой связывания лигандов с ДНК в координатах Скетчарда в соответствии с моделью исключения соседей McGhee и von Hippel¹.

Таблица 1. Значение параметров связывания (K и n) флавоноидов с ДНК.

Флавоноид	$K_1 \text{ M}^{-1}$	$K_2 \text{ M}^{-1}$	n_1	n_2
Рутин	4.65×10^5	6.09×10^3	4-6	1-2
Кверцетин	9.58×10^5	4.06×10^4		
Морин	9.79×10^5	4.49×10^4		

Таким образом, количественно охарактеризованы и интерпретированы различные типы связывания флавоноидов с ДНК.

Идентифицировано, что значения K_1 и n_1 относятся к сильным интеркаляционным, а K_2 и n_2 к слабым электростатическим взаимодействиям.

Выявлены закономерности изменения количественных параметров связывания выбранных флавоноидов с ДНК в зависимости от молекулярной структуры биофлавоноидов.

Литература

1. McGhee, J.; von Hippel, P. *Journal of molecular biology* 1974, **86**, 469.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта № 21AG-1D34.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ [2+1] КАРБОНИЛ-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕХНЕЦИЯ (I)

**Кочергина А.Р.^{1,2,3}, Мирославов А.Е.^{1,2,3}, Сидоренко Г.В.¹,
Гуржий В.В.², Сахonenкова А.П.^{1,2,3}, Тюпина М.Ю.^{1,2,3}**

¹Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

³Озерский технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, Озерск, Россия
e-mail: kocherginaar@khlopin.ru

В последнее время система дикетонат-фосфин активно изучается для введения технециевой метки в органическую молекулу в виде $Tc(CO)_3$ фрагмента. Для этой цели водный лиганд в $[Tc(CO)_3(H_2O)_3]^+$ заменяют тридентатным либо комбинацией моно- и бидентатных лигандов (2+1 подход). Одной из перспективных систем для данного подхода являются $асас-PPh_3$, $асас-PPh_2Cu$, $асас-PCu_2$, $hfa-PPh_3$. Наши предварительные исследования показали, что комплексообразование с этими системами может быть осложнено образованием дикарбонильных комплексов.

Целью работы является выяснить, в какой степени образование дикарбонильных комплексов зависит от донорных свойств дикетонатного лиганда. Для этого были изучены системы: $асас-PPh_3$, $асас-Py$, $асас-Imd$, $hfa-PPh_3$, $hfa-Py$, $hfa-Imd$. В качестве сильнодонорного дикетонатного лиганда выступает ацетилацетон ($асас$), слабодонорного – гексафторацетилацетон (hfa).

Установлено, что в системе $асас-PPh_3$ наблюдается образование смеси дикарбонильного и [2+1] комплексов даже при эквимольном соотношении компонентов. При использовании гексафторцетилацетоната в качестве бидентатного лиганда наблюдаем образование целевого комплекса.

Если заменить монодентатный лиганд на лиганд со слабовыраженными π -акцепторными свойствами либо чистыми δ -донорными свойствами (Py , Imd), то образование дикарбонильных комплексов технеция не наблюдается.

Таким образом, использование дикетонатных лигандов в рамках подхода [2+1] для введения фрагмента $Tc(CO)_3$ в биомолекулы требует сочетания слабодонорных дикетонатных лигандов и монодентатных лигандов со слабыми π -акцепторными свойствами или чистыми δ -донорными свойствами.

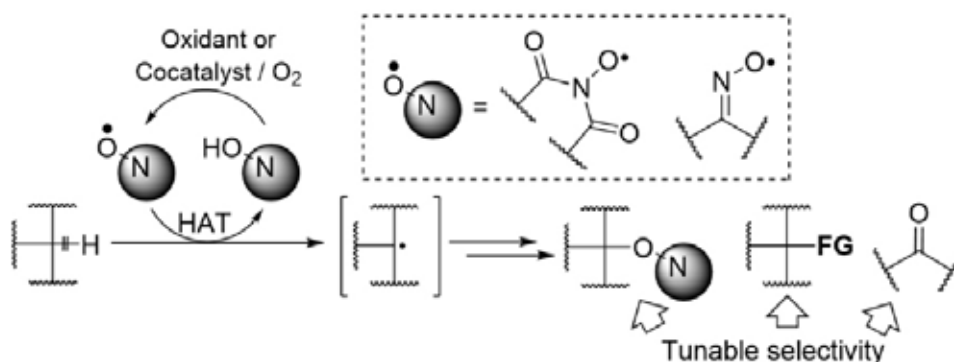
Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00057.

ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ N-ОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

**Крылов И.Б., Будников А.С., Лопатьева Е.Р., Лапшин Д.А.,
Шевченко М.И., Монин Ф.К., Терентьев А.О.**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.
e-mail: krylovigor@yandex.ru

Электрондефицитные N-оксильные радикалы являются одними из наиболее широко применяемых редокс-органокатализаторов для селективной свободнорадикальной CН-функционализации органических соединений.¹ Они образуются в мягких окислительных условиях из соответствующих N-гидроксисоединений и выступают в роли высокоэффективных акцепторов атома водорода с разрывом связи C–H:



В зависимости от условий синтеза, N-оксильные радикалы могут служить для селективного аэробного окисления CН-реактивов,² введения различных функциональных групп,^{1,3} или выступать дополнительно в роли O-компонента для окислительного C–O сочетания^{1,4,5}. Помимо CН-функционализации, N-оксильные радикалы находят широкое применение в радикальной дифункционализации C=C связей.⁵

Литература

1. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., Krylov I.B., Magdesieva T.V., Mazhukin D.G., Gritsan N.P. *Russ. Chem. Rev.*, 2022, **91**, RCR5025.
2. Krylov I.B., Lopat'eva E.R., Subbotina I.R., Nikishin G.I., Yu B., Terent'ev A.O. *Chin. J. Catal.*, 2021, **42**, 1700–1711.
3. Lopat'eva E.R., Krylov I.B., Segida O.O., Merkulova V.M., Ilovaisky A.I., Terent'ev A.O. *Molecules*, 2023. V. 28. P. 934.
4. Budnikov A.S., Krylov I.B., Kuzmin I.V., Segida O.O., Lastovko A.V., Shevchenko M.I., Nikishin G.I., Terent'ev A.O. *Org. Chem. Front.* 2023, **10**, 388–398.
5. Lopat'eva E.R., Krylov I.B., Paveliev S.A., Emtsov D.A., Kostyagina V.A., Korlyukov A.A., Terent'ev A.O. *J. Org. Chem.* 2023, **88**, 13225–13235.

Работа ведется при финансовой поддержке РНФ, проект 24-43-00111.

НОВЫЕ МЕТОДЫ НАПРАВЛЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ТЕТРАЗИНОВОГО ЯДРА

Кряж В.В.,^{a,б} Ферштат Л.Л.^а

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47

^бНациональный Исследовательский университет «Высшая школа экономики», Россия
101000, Россия, г. Москва, улица Мясницкая, д. 20
email: vvkryazh@ioc.ac.ru

Несмотря на более чем вековую историю изучения *s*-тетразина, современное положение данной области органической химии все также остается слабо исследованным, вопреки важности данного гетероциклического фрагмента в получении практически значимых веществ и материалов. Ключевыми направлениями применения производных *s*-тетразина можно назвать фотоактивные элементы, биологические маркеры, фармацевтические препараты и энергоемкие материалы. Создание и изучение новых молекулярных систем, основанных на *s*-тетразине, остается одной из востребованных задач синтетической органической химии.

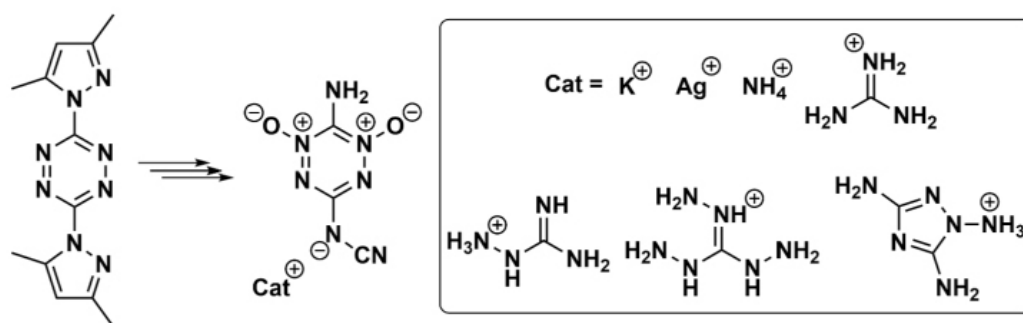


Схема 1. Общая схема получения ионных солей 3-цианамид-6-амино-1,2,4,5-тетразин-1,5-диоксида

В рамках данной работы нами был разработан подход к получению новых высокоэнергетических солевых структур на основе *s*-тетразина с различными катионами. На основе последовательных трансформаций доступного 3,6-бис(1,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина нами были получены энергоемкие структуры, содержащие фрагмент 3-цианамид-6-амино-1,2,4,5-тетразин-1,5-диоксида в качестве анионной составляющей. Предлагаемый метод, в отличие от существующих, имеет небольшое количество стадий и отличается высокими конверсиями и выходами.

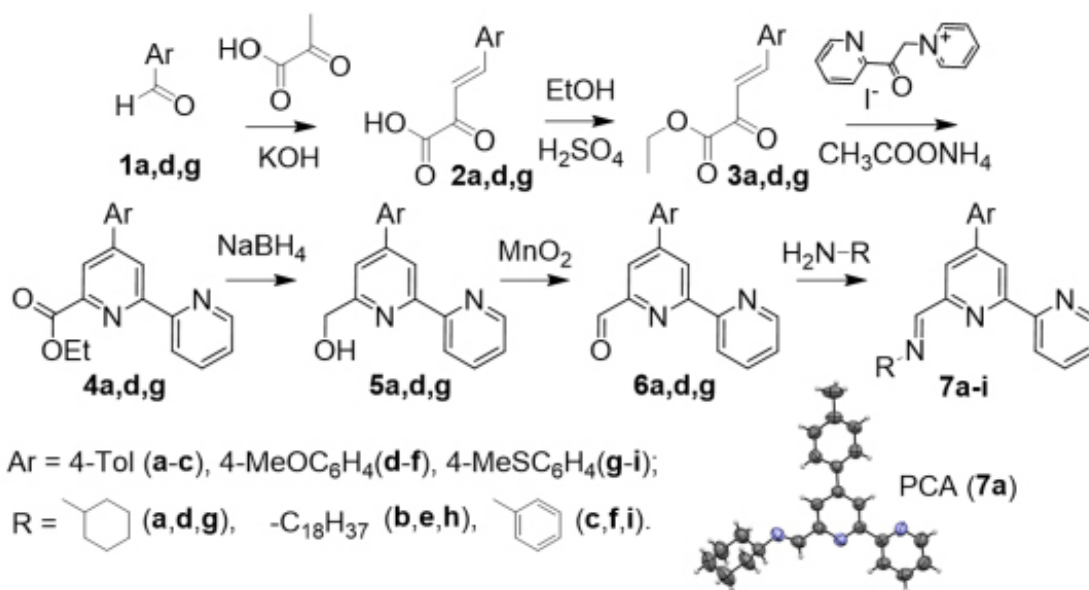
СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ 4-АРИЛ-2,2'-БИПИРИДИН-6-КАРБАЛЬДЕГИДОВ

**Кудряшова Е.А., Валиева М.И., Шарафиева Э.Р., Криночкин А.П.,
Копчук Д.С., Слепухин П.А., Зырянов Г.В**

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
e-mail: ekaterina.kudriashova@urfu.ru

Основания Шиффа и их металлокомплексы представляют значительный интерес благодаря их каталитическим и ферромагнитным свойствам, а также биологической активности в широком спектре.

Нами реализован синтез азометинов на основе 4-арил-2,2'-бипиридин-6-карбальдегида. Для этого была реализована конденсация Кневенагеля ароматических альдегидов **1** и полученной *in situ* соли пировиноградной кислоты. Дальнейшая этерификация по Фишеру кислоты **2** позволила получить этиловый эфир **3**. Построение бипиридинового каркаса соединений **4** было выполнено по методу Крёнке. За счет дальнейших модификаций сложноэфирной группы были получены соответствующие альдегиды **6**, на основе которых были синтезированы соответствующие лиганды **7**, структура которых была подтверждена в т.ч. данными РСА.



Соединения **7** люминесцируют в ацетонитрильных растворах, значения квантовых выходов при этом достигают 43%. Также нами зафиксирован люминесцентный отклик на добавление катионов цинка(II)

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и Высшего образования РФ (мегагрант в рамках 220 Постановления Правительства РФ, соглашение № 075-15-2022-1118 от 29.06.2022 г.).

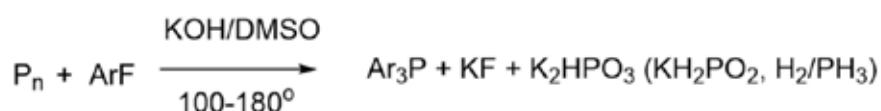
СИНТЕЗ ТРИАРИЛФОСФИНОВ ИЗ АРИЛФТОРИДОВ И КРАСНОГО ФОСФОРА: DFT ИССЛЕДОВАНИЕ

Кузнецова А.А.^а, Чачков Д.В.^б, Малышева С.Ф.^в, Верещагина Я.А.^а

^а Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет,
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18,
e-mail: kuznetsovaanastan@gmail.com

^б Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиал ФГУ «ФНЦ Научно-исследовательский институт системных исследований РАН», 420111, Казань, ул. Лобачевского, 2/31
с Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

Третиичные фосфины с пространственно затруднёнными арильными заместителями и их халькогениды широко применяются для дизайна металлокомплексов, проявляющих биологические¹, люминесцентные² и каталитические³ свойства. В связи с высокой востребованностью фосфиновых лигандов разрабатываются новые методики синтеза, в частности, соответствующие принципам «зелёной» химии⁴.



Ar = 3-, 4-Tol; 1-, 2-Np

Проведено изучение механизмов реакций получения фосфинов с тремя 3-, 4-метилфенильными и 1-, 2-нафтильными заместителями из красного фосфора и арилфторидов с использованием методов квантовой химии DFT B3PW91/Def2-TZVPP. С помощью квантово-химических расчетов были установлены структуры реагентов, продуктов, локализованы переходные состояния, рассчитаны энергетические параметры всех стадий.

Реакция включает три стадии последовательного присоединения арильных заместителей к фосфору, которые инициируются разрывом связей фосфор–фосфор гидроксид-анионом и протекают согласно механизму ароматического нуклеофильного замещения. Следует отметить, что каждое последующее переходное состояние характеризуется более низким энергетическим барьером, что согласуется с экспериментальными данными об образовании исключительно триарилзамещённых фосфинов.⁴

Литература

1. Khan S.Z., Zia-ur-Rehman, Butler I.S. et al. *Inorg. Chem. Commun.* 2019, **105**, 140.
2. Liang P., Kobayashi A., Sameera W.M.C. et al. *Inorg. Chem.* 2018, **57**, 5929.
3. Yan L., Yang J., Lü S. et al. *Catal. Lett.* 2020, **151**, 1857.
4. Malysheva S.F., Kuimov V.A., Belogorlova N.A. et al. *Eur. J. Org. Chem.* 2019, 6240.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ

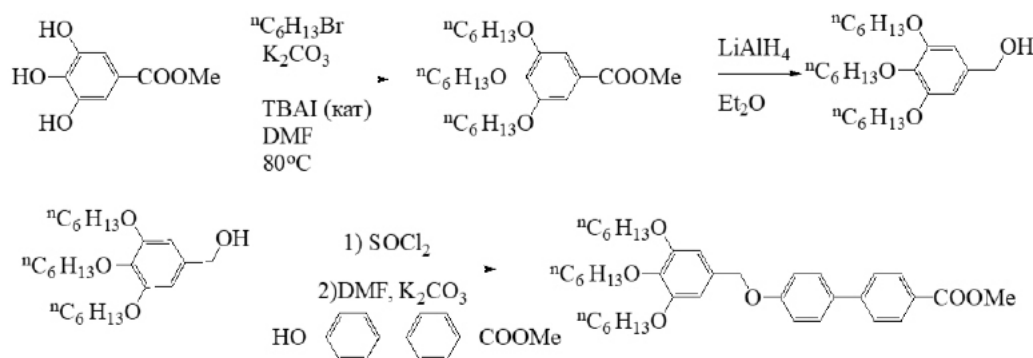
Куприкова Е.М., Трубачев А.Д., Зайцев К.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия, 119991,
e-mail: elizaveta.kuprikova@chemistry.msu.ru

Галловая кислота - хорошо известный природный фенольный антиоксидант, который встречается в природе в чае, дубовой коре и дубильных экстрактах. Эта доступная кислота применяется в синтезе красителей, используются в создании электрохимических устройств. На сегодняшний день особое значение имеют многофункциональные производные, в том числе содержащие гибкие фрагменты алкилированных галлатов и жесткие бифенильные группы, поскольку такие соединения используются для создания жидких кристаллов и жидкокристаллических полимеров.

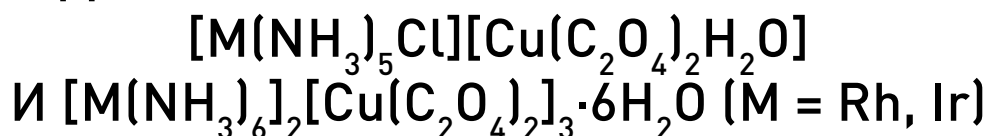
Целью данной работы являлась разработка эффективного синтеза метил 4'-((3,4,5-трис(*n*-гексилокси) бензил)окси)-[1,1'-бифенил]-4-карбоксилата, (*n*-HexO)₃C₆H₂CH₂O[C₆H₄]₂COOMe.

Целевое соединение было получено в результате трехстадийного синтеза; все стадии синтеза оптимизированы.



На каждой стадии соединения были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ



Лагунова В.И., Филатов Е.Ю., Коренев С.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: varvara@niic.nsc.ru

Биметаллические наночастицы (наносплавы) обладают множеством полезных свойств, из которых особый интерес представляют каталитические. Такой интерес к наносплавам обусловлен синергизмом свойств, т.е. свойства биметаллических наночастиц зачастую превосходят их монометаллические аналоги. Кроме того, использование наносплавов позволяет снизить стоимость получающихся катализаторов за счет частичного замещения дорогих благородных металлов (которые чаще всего используются в катализе) на неблагородные. Среди способов получения наночастиц можно выделить метод термического разложения комплексных соединений предшественников. Данный метод зарекомендовал себя как перспективный способ получения наночастиц с заданными характеристиками. При планировании синтеза можно задавать центральные атомы – металлы, а также подбирать лиганды, легко удаляемые при термолизе. Центральные атомы и лигандное окружение оказывают влияние на состав получающихся металлических продуктов, их структуру, а также на температуру разложения. А при проведении термических экспериментов можно варьировать атмосферу, режим нагрева, время выдерживания и температуру, что будет влиять на размер, атомное упорядочение и морфологию формирующихся наночастиц.

В ходе проделанной работы были синтезированы двойные комплексные соли $[M(NH_3)_5Cl][Cu(C_2O_4)_2 \cdot H_2O]$ и $[M(NH_3)_6]_2[Cu(C_2O_4)_2]_3 \cdot 6H_2O$ ($M = Rh, Ir$). Полученные соединения охарактеризованы набором физико-химических методов (РФА, ИК-спектроскопия, элементный анализ), для всех соединений были получены монокристаллы и расшифрована их кристаллическая структура. В ходе изучения процесса термодеструкции полученных соединений в восстановительной атмосфере методами *in situ* и *ex situ* РФА было зафиксировано формирование метастабильных твердых растворов M_xCu_{1-x} ($M = Rh, Ir$). Так, для системы Rh-Cu удалось получить твердый раствор с максимальным содержанием меди 28 ат.%, а для системы Ir-Cu была получена серия твердых растворов с различным соотношением Ir:Cu (2:3, 1:1 и 2:1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-20203) <https://rscf.ru/project/21-73-20203/>

РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ПОПРАВКИ ТЕОРИИ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ СИСТЕМ КАК ОСНОВА ПОСТРОЕНИЯ КОНЕЧНОГО ВАРИАНТА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Лопанов А.Н.

*Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, 308012, Белгород, Костюкова, 46,
e-mail: alopанov@yandex.ru*

Развитие Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева основано на решении задач, сопряженных с выполнением достаточно сложных расчетов и зависит от формы описания квантовых явлений^{1,2}. Так, несмотря на то, что в 1923 г. получены закономерности между радиусом первой оболочки атома (К-оболочка) и зарядом ядра Z , вследствие ряда нерешенных проблем гносеологического характера в то время построить конечный вариант Периодической системы химических элементов было невозможно. Развитие теории водородоподобных систем с учетом релятивистских поправок к основному энергетическому состоянию E выполнено Дираком³ по теории возмущений: $E/\mu = -Z^2/2 - Z^4/8c^2$. Здесь E – энергия водородоподобного атома, а.е.э.; μ – приведенная масса электрона; c – скорость света в атомной системе координат, равная 137,03604 атомных единиц скорости.

Позднее получено точное уравнение для расчета энергии водородоподобной системы в основном состоянии (традиционное представление атомной системы – ядро атома и электронные оболочки вне ядра)⁴⁻⁶:

$$E/\mu = c\sqrt{c^2 - Z^2} - c^2.$$

Предложен конечный вариант Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева из 137 элементов. Все элементы размещены в восьми периодах и восьми группах. Последние три периода – шестой, седьмой и восьмой образуют семейства, состоящие из 14 элементов, в которых происходит заполнение $4f$, $5f$, $6f$ -подоболочек. По конфигурации электронных оболочек последние два элемента 136, 137 можно отнести к d -элементам.

Литература

1. Dirac P.A.M. // Reviews of Modern Physics. – V.21. – 1949. – P. 392-399.
2. Дирак П.А.М. К созданию квантовой теории поля. М.: Наука. – 1990. – 368 с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика М.: Наука. – 1972. – С. 319-326.
4. Лопанов А.Н. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 10. – 2005. – С. 159-163.
5. Лопанов А.Н. /В кн. «Проблемы преподавания химических дисциплин при реализации Болонского процесса». – Донецк: ДонНУЭТ. – 2007. – С. 97-101.
6. Лопанов А.Н. /XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Т.1. – Санкт-Петербург, 2019 – С. 404.

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛОСТИ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Магсумов Т.И., Седов И.А.

Казанский федеральный университет, 420008, Казань, Кремлевская 29/1,
e-mail: timotax@mail.ru

Концепция образования полости широко используется для объяснения сольватационных свойств растворителей, предсказания растворимости и анализа структуры белков. Согласно данной концепции, процесс сольватации вещества можно разделить на две стадии: 1) образование в растворителе полости и 2) перенос вещества из газовой фазы в эту полость.

Методом вставки тестовых частиц в траектории, полученные методом полноатомной молекулярной динамики, нами были рассчитаны термодинамические функции образования полостей ($\Delta_{cav}f$) в различных индивидуальных молекулярных растворителях¹, ионных жидкостях², водно-органических смесях и в смесях растворителей с неорганическими солями³. Показано, что ассоциированные растворители (вода, глицерин, этиленгликоль и формамид) характеризуются более высокими энергиями Гиббса и более низкими энтропиями образования полости по сравнению с неассоциированными растворителями.

Для $\Delta_{cav}f$ в водно-органических смесях наблюдаются те же закономерности, что и для термодинамических функций сольватации неполярных соединений. Показано, что ослабление гидрофобного эффекта при добавлении органического растворителя связано с уменьшением $\Delta_{cav}G$ и увеличением $\Delta_{cav}H$ за счет реорганизации растворителя вокруг полости.

Для протонных ионных жидкостей, имеющих наногетерогенную структуру, рассчитанные $\Delta_{cav}G$ имеют более низкие значения в сравнении с ионными жидкостями, не имеющими такой структуры, а образование полостей происходит в основном в неполярных доменах ионных жидкостей.

Увеличение концентрации соли в смесях растворителей с неорганическими солями приводит к увеличению $\Delta_{cav}G$. Данный результат согласуется с эффектом высаливания малополярных соединений при добавлении соли к органическому растворителю или воде.

Таким образом, гидрофобный эффект и его ослабление при добавлении органического растворителя, а также сольвофобные эффекты в неводных средах могут быть объяснены особенностями термодинамики образования полости.

Литература

1. Magsumov T., Sedov I. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **331**, 115738
2. Sedov I.A., Magsumov T.I., *Physical chemistry chemical physics*, 2022, **24** (35), 21477.
3. Magsumov T.I., Sedov I.A., *Journal of Molecular Liquids*, 2023, **390**, 123191.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АМИНОФОСФОНАТОВ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

Малмакова А.Е.^{1,2*}, Отегулова К.Б.³, Ю В.К.^{1,2}

¹ *Казахстанско-Британский технический университет, 050000, Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би, 106.*

² *Институт химических наук имени А.Б. Бектурова, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Уалиханова, 106.*

³ *КазНацЖенПУ, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Гоголя, 114 к1.*

**e-mail: malmakova@mail.ru*

Один атом фтора входит как минимум в 25% вновь разрабатываемых фармацевтических препаратов и более 30% агрохимических средств, используемых в сельском хозяйстве. Наличие фтора в органической молекуле приводит к усилению ее биоактивности, липофильности и повышению потенциала применимости в медицинской химии и агрохимии.

Ранее нами полученные монофторзамещенные производные аминифосфонатов проявили местноанестезирующее и ростстимулирующее свойства, демонстрируя перспективность применения этого класса соединений в медицинских, а также сельскохозяйственных целях. Синтезированный монофторзамещенный АФ в концентрации 0,001-0,0001 % при предпосевной обработке семян увеличивает урожайность томатов на 19 %, биомассы кукурузы на 21 % и картофеля на 24%. Результаты биологических исследований показали, что монофторзамещенный АФ является малотоксичным препаратом, и показатель его безвредности в 5,4 раза больше, чем у лидокаина^{1,2}.

В настоящее время для усиления биоактивности ведутся работы над совершенствованием структуры новых трифторзамещенных гетероциклических α -АФ в условиях конденсации Кабачника-Фидлса.

Присоединение 3 атомов фтора соответственно должно увеличить биоактивность молекул в целом и привести к расширению перечня новых аминифосфонатов, содержащих атомы фтора, а также их комплексов с многофункциональным действием.

Литература

1. Malmakova A.Ye., Kystaubayeva N., Zharkinbek T., Myrzakhanov M., Balabekova M., Yu V. 6th International Conference on Environment (ICENV2018) AIP Conf. Proc. 2124, 2019. – 030013-1–030013-3.
2. Malmakova A.Ye., Yu V.K., Kystaubayeva N.U., Zazybin A.G., Li T.E. *ACM International Conference Proceeding Series*, 2019, 86-90.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (AP22685628).

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ 13 ГРУППЫ КАК ИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Манкаев Б.Н.,^{а,б} Серова В.А.,^{а,б} Карлов С.С.^{а,б}

^аМосковский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3
e-mail: mankaev.badma@gmail.com

^бИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т., 47

В настоящее время, в связи с быстрым ростом производства традиционных синтетических полимеров ввиду их химической инертности возникает ряд проблем, которые связаны как с истощением ископаемых ресурсов, так и с загрязнением окружающей среды. Пагубное воздействие на окружающую среду и проблемы техногенных отходов такого масштаба вызвало интерес к биоразлагаемым и экономически оправданным альтернативам, многие из которых получают из возобновляемых источников сырья. Важным является улучшение характеристик получаемых биоразлагаемых полимеров путем их контролируемого синтеза, что расширяет последующие области применения, а именно: в медицине в качестве шовного материала, скаффолдов для тканевой инженерии, в фармацевтике для использования в препаратах пролонгированного действия. Полимеризация с раскрытием цикла (ROP) циклических сложных эфиров в присутствии инициаторов на основе комплексов металлов может использоваться для создания биоразлагаемых полиэфиров, таких как поли-ε-капролактон (PCL), полилактид (PLA) и их сополимеров контролируемым образом¹. На сегодняшний день исследования по поиску новых стабильных в условиях промышленного применения и менее токсичных инициаторов на основе комплексов непереходных металлов (по сравнению с используемыми в настоящее время на основе олова), проявляющих в то же время высокую каталитическую активность в синтезе указанных полимеров, являются одними из важных задач современной химии полимеров.

В ходе данной работы был осуществлен синтез на основе дианионных три- и тетраденатных лигандов комплексов алюминия и галлия, стабилизированных внутримолекулярным взаимодействием азот–элемент, а также изучено влияние структуры лиганда на тип получаемых комплексов и их активность в гомо- и сополимеризации ε-капролактона и лактида.

Литература

1. Mankaev B.N., Karlov S.S. *Materials*, 2023, **16**, 6682.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-13-00391.

ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

**Медведев М.Г.^{а,б}, Рябов А.А.^в, Лосев Т.В.^{а,б}, Артамонов Д.В.^{а,б},
Вановский В.В.^в, Бурнаев Е.В.^в, Анаников В.П.^а**

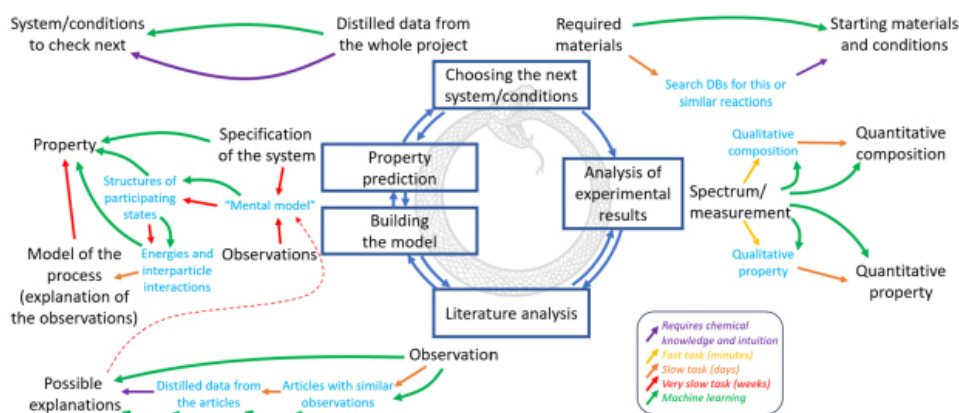
^аИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский проспект, 47,
e-mail: medvedev.m.g@gmail.com

^бЦентр НТИ, Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана
105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5

^вСколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой бул., 30/1

Машинное обучение – одно из основных направлений современного искусственного интеллекта (ИИ) – объединяет в себе различные инструменты на стыке математики и компьютерных наук, которые позволяют автоматически находить закономерности в данных и использовать их для решения прикладных задач. Последние достижения в области ИИ позволили моделям ИИ решать задачи, которые ранее казались невозможными: поддерживать общение на человеческом языке, создавать фотореалистичные изображения и т.д.

В данном докладе мы рассмотрим, как наиболее современные технологии ИИ позволяют ускорить решение различных задач, стоящих перед химиками-исследователями. Так, уже существуют модели, позволяющие автоматически анализировать спектры и результаты измерений, искать ответы в литературе, строить атомистические модели химических процессов, предсказывать свойства ещё не синтезированных соединений, решать задачи ретросинтеза и даже направлять научный поиск в свете получаемых в ходе него экспериментальных результатов.



ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МЕТОДЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ НА ОСНОВЕ ДЕСКРИПТОРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Мезенцев И.А.^{а,б}, Кривошапов Н.В.^{а,в}, Лысенко К.^{а,б}, Медведев М.Г.^а

^а Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47
e-mail: mezentsev.igor@gmail.com

^б Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, тер. Ленинские горы, д. 1

^в Центр НТИ, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
105005, Москва, ул. 2-я Буманская, 5

Молекулярная механика широко применяется для описания систем, состоящих из сотен и тысяч атомов, что находит своё применение в биологии и науках о материалах¹⁻². Для многих таких систем важным является качественное описание невалентных взаимодействий.

Рассмотрение электростатических взаимодействий через притяжение и отталкивание точечных зарядов, расположенных в центрах атомов, достаточно эффективно, однако не способно воспроизвести анизотропию электронной плотности вокруг атома, которая приводит, например, к возникновению галогенных связей³. Для учёта анизотропии электронной плотности применяются внеатомные заряды, которые располагаются на основании химической интуиции или через подбор той или иной характеристики. Также достаточно важным является способ выбора значений атомных зарядов, поскольку заряды не являются наблюдаемой в квантовой механике.

В данной работе предлагается использовать внеатомные заряды, расположенные в критических точках функций, использующихся для анализа топологии электронной плотности. Предложенный метод автоматизирует процесс выбора внеатомных зарядов, а также делает выбор этих положений более физически обоснованным. Подбираемые таким образом внеатомные заряды улучшают оценку энергий взаимодействий биологически релевантных взаимодействий и взаимодействий в галогенированных молекулах по сравнению с существующими силовыми полями.

Литература

1. Chen Z.; Pei J.; Li R.; Xiao F. *Construction and Building Materials* 2018, **189**, 695.
2. Cisneros G.A.; Karttunen M.; Ren P.; Sagui C. *Chemical Reviews* 2014, **114**, 779.
3. Inakollu V.S.; Geerke D.P.; Rowley C.N.; Yu H. *COSB* 2020, **61**, 182.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (22-73-10124).

СТРУКТУРА НИКЕЛЬ-АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВИБРООЖИЖЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА-СУСПЕНЗИИ

Красиков А.В., Меркулова М.В., Мухамедзянова Л.В.

*НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»
190015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная д. 49
E-mail: npk3@crism.ru*

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) обладают существенными преимуществами перед покрытиями, состоящими из одной фазы, а их потенциальные области применения охватывают практически все отрасли промышленности, что доказывает актуальность исследований в этом направлении¹.

Среди многочисленных систем композиционных выделяется система никель-алмаз, перспективная для получения износостойких покрытий. Однако при получении КЭП существует проблема обеспечения стабилизации суспензии, без решения которой невозможно получать покрытия с равномерным распределением армирующей фазы.

В данной работе применен вибрационный метод стабилизации агрегатного электролита-суспензии и показаны его преимущества. Исследование влияние концентрации алмазных порошков различной дисперсности показало, что этот метод позволяет получать КЭП из электролитов относительно крупными размерами частиц алмаза 5–7 мкм и достигать значительной объемной доли армирующей фазы вплоть до 50 % с микротвердостью 1450 HV. Исследования структуры покрытий методом EBSD выявило значительное измельчение зерна матричного металла по сравнению с металлическим никелевым покрытием. Показано, что высокая микротвердость обусловлена не только большой объемной долей алмаза, но и упрочнением матрицы покрытия вследствие дробления зерна.

Литература

1. Винокуров Е.Г., Марголин Л.Н., Фарафонов В.В. Электроосаждение композиционных покрытий // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 8. С. 4 – 38.

Представленный материал получен в рамках реализации гранта Российского научного фонда «Проведение исследований научными лабораториями мирового уровня в рамках реализации приоритетов научно-технологического развития Российской Федерации» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными по соглашению № 21-73-30019.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ИОНОВ МАРГАНЦА(III) В СОСТАВЕ БИЯДЕРНЫХ ОКСО-КАРБОКСИЛАТНЫХ СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ

Миронов В.А., Курамшин Б.К., Штырлин В.Г.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия,
Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18
e-mail: vmironov0509@gmail.com*

Исследование и теоретическое моделирование магнитных свойств комплексов марганца активно развивается с момента получения первых молекулярных магнитов¹. В литературе предприняты интересные попытки выявить эмпирические корреляции между структурными параметрами оксокластеров марганца и их магнитными свойствами². Однако теоретические квантово-химические расчёты на сегодняшний день дают лишь хороший качественный результат предсказания характера взаимодействия ионов Mn^{3+} в комплексах, в то время как численные значения J чаще всего получаются совершенно нереалистичные³.

В данной работе предпринята попытка провести систематический расчёт констант спин-спиновых взаимодействий J в семействе биядерных комплексов $Mn(III)$, содержащих фрагмент $Mn-O-Mn$ и два карбоксилатных мостика $[Mn^{III}(\mu_2-O)(\mu_2-RCOO)_2L_n]^{z+}$, используя разные уровни теории (различные функционалы DFT, такие как B3LYP, TPSSh, wB97x), а также разные базисные наборы (в том числе def2-SVP, def2-tzvpd, 6-311G*). Для сравнения с экспериментальными данными результатов расчетов использованы не моделированные ранее, но изученные экспериментально комплексы⁴. По итогам выполненных расчетов был выбран лучший метод для моделирования подобных систем и предложена корреляция между расчетными значениями J и экспериментальными измерениями.

Литература

1. Sessoli R. et al. High-Spin Molecules: $[Mn_{12}O_{12}(RCOO)_{16}(H_2O)_4]$ // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115, P. 1804–1816.
2. Lee K. H. K. et al. Semiempirical Magnetostructural Correlation for High-Nuclearity $Mn(III)$ -Oxo Complexes: Accommodation of Different Relative Jahn–Teller Axis Orientations // Inorg. Chem. 2023. V. 62, No 49, P. 20005–20019.
3. Vignesh K. R. et al. Rationalizing the sign and magnitude of the magnetic coupling and anisotropy in dinuclear manganese(III) complexes. // Dalton Trans. 2018. Vol. 47, Is. 34, P. 11820–11833.
4. Kang, H.X., Fu, Y.Q., Ju, F.Y. et al. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Two $Mn(II)$ Coordination Polymers Based on 4-Fluorocinnamic Acid and 1,10-Phenanthroline. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. Vol. 44, P. 340–346.

ТЕРМОДИНАМИКО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ЭТИЛАЦЕТАТА

Мисиков Г.Х., Самаров А.А., Трофимова М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная 7-9,
e-mail: zakgeor@list.ru

Реакционно-массообменные процессы представляют собой совмещение реакции синтеза необходимого соединения и фазового превращения, которое служит стадией очистки целевого продукта, в рамках одного технологического процесса. Развитие и внедрение подобных совмещенных технологий требует не только знания кинетики химической реакции, но и понимания термодинамических закономерностей химических и фазовых превращений, одновременно протекающих в системе.

В данной работе обсуждаются кинетические закономерности реакции этерификации синтеза этилацетата и термодинамические свойства системы уксусная кислота – этанол – этилацетат – вода в контексте поиска их взаимосвязи и общих термодинамико-кинетических закономерностей. Для данной системы нами ранее был получен определенный набор данных о фазовых и химических равновесиях^{1,2}, а также был проведен критический анализ имеющейся литературы о термодинамических свойства системы³. Однако подобные комплексные рассмотрения взаимосвязи термодинамических и кинетических характеристик в литературе практически не представлены.

Скорость реакции этерификации синтеза этилацетата исследовали при 313.15 К и атмосферном давлении. Давление равновесных с жидкостью паров изучали с помощью динамического метода струи инертного газа. Составы равновесных фаз определяли с помощью газовой хроматографии. Коэффициенты активности компонентов вычисляли на основании данных о равновесиях жидкость-пар. Полученные экспериментальные результаты сравнивали с расчётом по групповой модели UNIFAC.

Литература

1. Trofimova, M.; Sadaev, A.; Samarov, A.; Golikova, A.; Tsvetov, N.; Toikka A. *Fluid Phase Equilibria* 2020, **503**, 112321.
2. Golikova, A.; Tsvetov, N.; Samarov, A.; Toikka, M.; Zvereva, I.; Trofimova, M.; Toikka, A. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020, **139**, 1301.
3. Misikov, G.; Trofimova, M.; Prikhodko, I. *Chemistry* 2023, **5**, 2542.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00227.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСААЗАТРИФЕНИЛЕНА С Fe(II) И Co(II) С РАЗЛИЧНЫМ ЗАРЯДОВЫМ СОСТОЯНИЕМ ЦЕНТРАЛЬНОГО ЛИГАНДА И ЧИСЛОМ КООРДИНИРОВАННЫХ АТОМОВ МЕТАЛЛА

**Михайленко М.В.^а, Кузьмин А.В.^б, Хасанов С.С.^б, Бреславская Н.Н.^в,
Тимохина Е.Н.^г, Конарев Д.В.^а**

^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Черноголовка, Московская область, проспект академика Семенова, 1
e-mail: mikhailenko1@gmail.com, konarev3@yandex.ru

^бИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область,
142432, улица Академика Осипьяна, 2

^вИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

^гИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334, Москва, улица Косыгина, 4

Получена серия координационных комплексов на основе производных гексаазатрифенилена (НАТ) с Fe(II)¹⁻³ и Co(II)^{2,3} с различным числом координированных атомов металла и степенью восстановления центрального лиганда (от 0 до -3). Обнаружено, что в триядерных трианион-радикальных комплексах с Fe образуются высокоспиновые системы за счет сильного антиферромагнитного обмена Fe-НАТ и слабого Fe-Fe, что ведет к параллельной ориентации спинов металла, тогда как в комплексах с Co наблюдается подавление магнитного момента. При этом в биядерных анион-радикальных комплексах антиферромагнитный обмен металл-лиганд значительно больше, чем в аналогичных триядерных – настолько, что эти комплексы даже при комнатной температуре находятся в высокоспиновом состоянии. Для ряда соединений проведены расчеты методами DFT и CASSCF, которые подтверждают полученные результаты.

Литература

1. M. V. Mikhailenko, S. S. Khasanov, A. F. Shestakov, A. V. Kuzmin, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa and D. V. Konarev, *Chem. – Eur. J.*, 2022, **28**, e202104165.
2. M. V. Mikhailenko, V. V. Ivanov, A. F. Shestakov, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa and D. V. Konarev, *Dalton Trans.*, 2023, **52**, 11222–11233.
3. M. V. Mikhailenko, V. V. Ivanov, M. A. Faraonov, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, I. A. Yakushev, N. N. Breslavskaya, E. N. Timokhina, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa and D. V. Konarev, послана в печать.

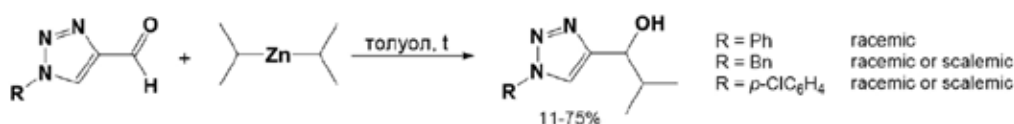
Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФ № 24-13-00060.

РЕАКЦИИ 1,2,3-ТРИАЗОЛЬНЫХ АЛЬДЕГИДОВ С ДИИЗОПРО-ПИЛЦИНКОМ И АЛЛИЛБОРАНАМИ

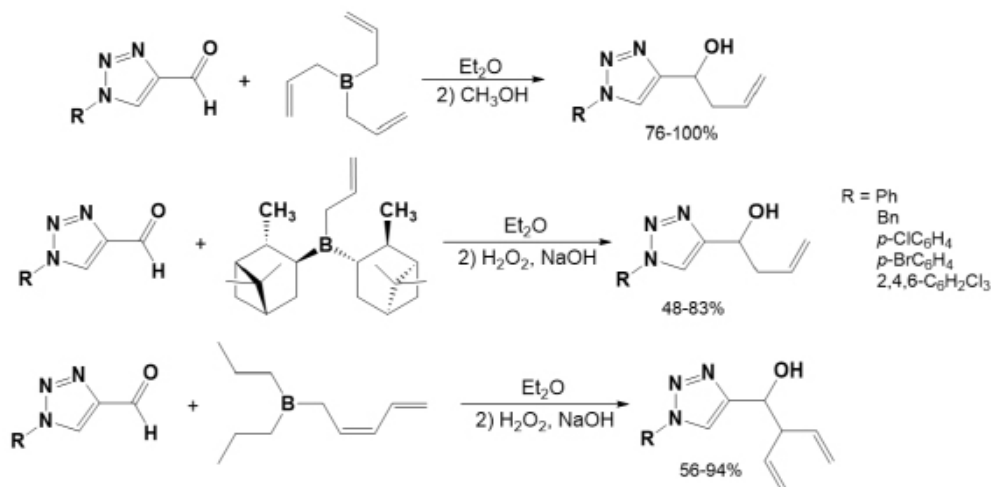
Михайлов О.А., Гриднев И.Д.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991,
Российская Федерация, Москва, Ленинский проспект, 47
E-mail: mikhaylov.o@ioc.ac.ru

Алкилирование ряда 1,2,3-триазольных альдегидов диизопропилцинком привело к образованию соответствующих спиртов. В некоторых случаях наблюдалась спонтанная генерация хиральности.¹



Аллилборирование триазольных альдегидов привело к образованию с новых аллильных производных триазолов с хорошими выходами.



Литература

1. O.A. Mikhaylov, E.S. Saigitbatalova, L.Z. Latypova, A.R. Kurbangalieva, I.D. Gridnev, *Symmetry*, 2023, **15**, 1382.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-13-00275.

ПРЯМАЯ C–H ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ КАК «ЗЕЛЕНый» МЕТОД СИНТЕЗА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Вараксин М.В.,^{а,б} Мосеев Т.Д.,^а Акулов А.А.,^а Никифоров Е.А.,^а
Лавринченко И.А.,^а Идрисов Т.А.,^а Нелюбина А.А.,^а
Чарушин В.Н.,^{а,б} Чупахин О.Н.^{а,б}

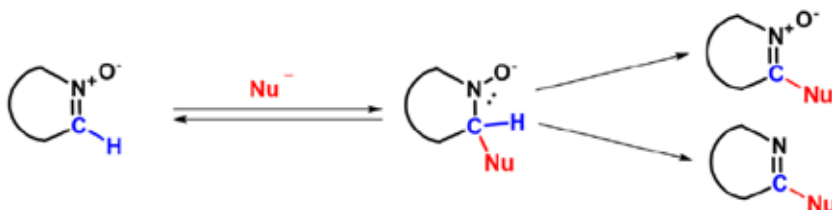
^аУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620108,
Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22

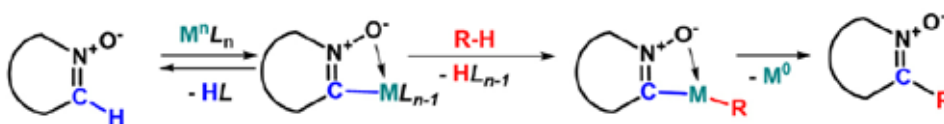
e-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

Методология C–H функционализации является одним из эффективных синтетических методов для получения перспективных биологически активных веществ и функциональных материалов в следующих вариантах.¹⁻³

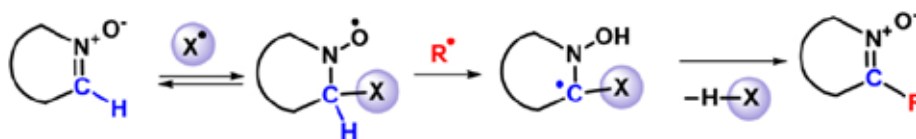
1. Реакции нуклеофильного замещения водорода (SNH);



2. Реакции металл-катализируемого дегидрогенативного сочетания;



3. Реакции радикал-индуцированного дегидрогенативного сочетания.



Литература

1. Zlotin S.G., Egorova K.S., Ananikov V.P., Akulov A.A., Varaksin M.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N. *et al.*, *Russ. Chem. Rev.*, 2023, **92**(12), RCR5104.
2. Akulov A.A., Varaksin M.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N., *Russ. Chem. Rev.*, 2021, **90**(3), 374-394.
3. Akulov A.A., Varaksin M.V., Mampuy P., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Maes B.U.W., *Org. Biomol. Chem.*, 2021, **19**, 297-312.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-63-10011, <https://rscf.ru/project/23-63-10011/>).

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА(I) С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗИМИДАЗОЛА РАЗЛИЧНОЙ МОДИФИКАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$)

Мостовая А.С.,^a Кхан Н.А.,^b Никифорова С.Е.,^b Кубасов А.С.,^b Гоева Л.В.,^b
Малинина Е.А.,^b Кузнецов Н.Т.^b

^aМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова), 119571, Москва, пр-т Вернадского, 86
e-mail: mostovoial@mail.ru

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31

Впервые изучен процесс комплексообразования серебра(I) с производными бензимидазола, содержащими различные линкерные группы ($-N=N-$ (L^1), $-CH=N-$ (L^2), $-CH_2-NH-$ (L^3) или $-N=CH-$ (L^4)), в присутствии кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) как в системе $AgNO_3 / [B_nH_n]^{2-} / L$ так и $\{Ag_2[B_nH_n]\}_m / L$.

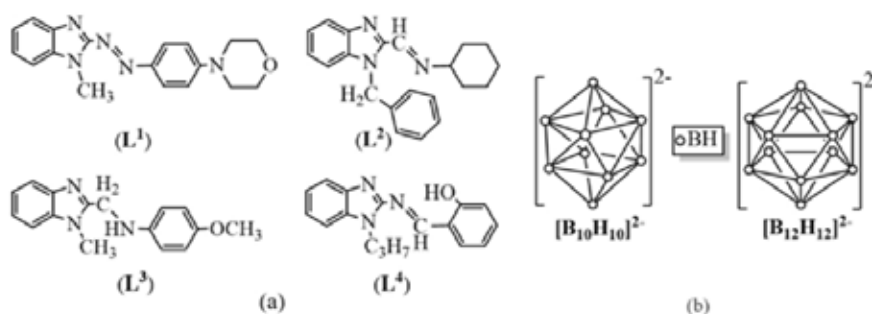


Рисунок 1. Органические (а) и неорганические (б) лиганды, используемые в работе.

В результате в зависимости от типа линкерной группы в составе органического лиганда селективно выделены и охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа, включая рентгеноструктурный анализ, новые биядерные комплексы $[Ag_2L_2[\mu-B_nH_n]]$ ($n = 10, 12$; $L = L^1, L^2$), катионно-анионные соединения $[Ag(L^3)_2][Ag[B_{10}H_{10}]]_m$ и $[Ag(L^3)_2]_2[B_{12}H_{12}]$, а также полимерные комплексы $(Ag_2(Bz-NH_2)_2[\mu-B_nH_n])_m$ ($n = 10, 12$), содержащие 1-пропил-2-аминобензимидазол ($Bz-NH_2$) – фрагмент деградации лиганда L^4 по линкерной группе $-N=CH-$. Проанализированы особенности строения полученных соединений, в частности различные связевые или позиционные способы координации кластерных анионов бора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания ИОХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

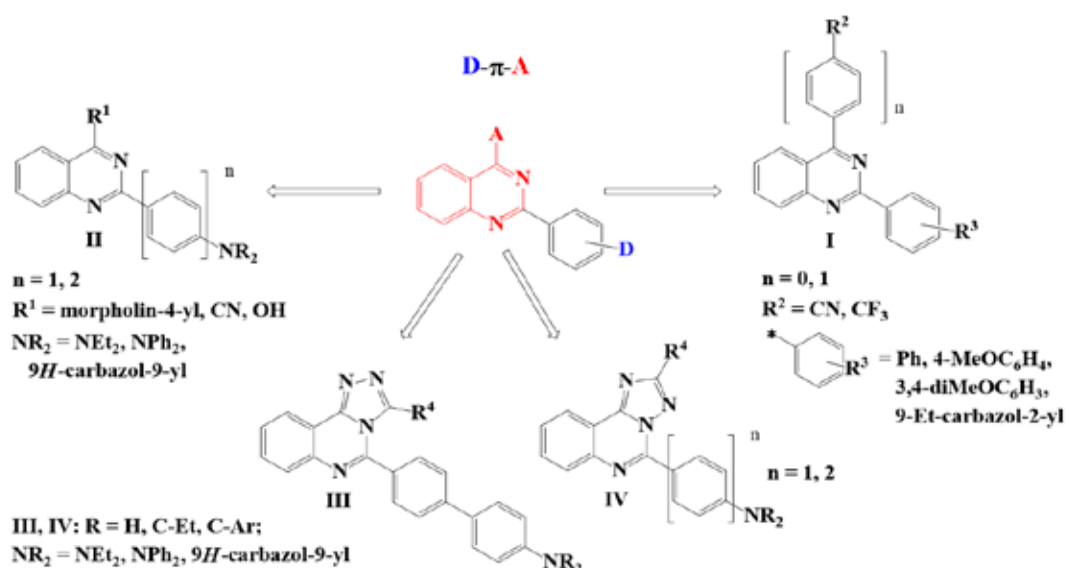
СТРУКТУРЫ ТИПА ДОНОР-П-АКЦЕПТОР НА ОСНОВЕ 2-АРИЛХИНАЗОЛИНА ИЛИ 5-АРИЛ[1,2,4]ТРИАЗОЛОХИНАЗОЛИНА

**Мошкина Т.Н., Коптилова А.Е., Иванькина М.А.,
Пермякова Ю.В., Носова Э.В.**

Химико-технологический институт, УрФУ, ул. Мира. 19, Екатеринбург, 620002, Россия
e-mail: tan.moshckina@yandex.ru

Хиназолин представляет собой плоский ароматический π -дефицитный гетероцикл, который может быть использован в качестве электроноакцепторной части в “push-pull” флуорофорах.¹

На основе хиназолина были построены три типа флуорофоров. Для получения целевых соединений применяли Pd-катализируемое кросс-сочетание соответствующих бромпроизводных с арилбороновой кислотой или ее пинаколовым эфиром.



Изучено влияние природы заместителей на фотофизические свойства.²⁻⁴ Показано, что полученные структуры представляют собой эффективные люминофоры с эмиссией в растворе/твёрдом/агрегированном состоянии, сольватохромными и галохромными свойствами.

Литература

1. Nosova E.V., Achelle S., Lipunova G. N. [et al.] *Russ. Chem. Rev.* 2019, **88**, 1128.
2. Kopotilova A.E., Moshkina T.N., Nosova E.V. [et al.] *Molecules*. 2023, **28**, 1937.
3. Moshkina T.N., Nosova E.V., Permyakova J.V. [et al.] *Dyes and Pigments*, 2022, **206**, 110592.
4. Moshkina T.N., Nosova E.V., Permyakova J.V. [et al.] *Molecules*, 2022, **27** (21), 7156.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-01147 а также при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Программа развития Уральского федерального университета в рамках программы Приоритет-2030)

ПОИСК РЕАКЦИЙ С ВЫСОКИМ ВЫХОДОМ ПРИ ПОМОЩИ ГРАФОВЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ С АКТИВНЫМ И ТРАНСФЕРНЫМ ОБУЧЕНИЕМ

Муканов А.Р.^а, Сидоров П.О.^б, Нугманов Р.И.^в, Гимадиев Т.Р.^{а,б}

^аЛаборатория интеллектуальной химической робототехники, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, Россия,
e-mail: artem.liamkrow@gmail.com

^бИнститут дизайна и поиска химических реакций (ICReDD),
Университет Хокайдо, Саппоро, 001-0020, Япония.

^вJohnson & Johnson Innovative Medicine, B-2340 Берсе, Бельгия.

Прогнозирование выхода химических реакций является важной частью планирования синтеза¹. Предварительное предсказание выхода позволяет выявлять реакции необходимые для комплексных синтезов.

В данной работе были использованы известные наборы данных Бухвальда-Хартвига (БХ) и Сузуки-Мияуры (СМ), включающие 4599 и 5760 реакций сочетания. Наша модель построена на базе предобученного Chytorch RxnMap² энкодера. Для использования методов активного обучения был использован подход предсказания собственной неуверенности³. Модель показала высокое качество со значением R² вплоть до 0.9678 на данных БХ и 0.8548 на данных СМ.

Наша методика активного обучения симулирует реальное применения с ограниченным начальным бюджетом в 16 обучающих и 32 валидационные реакции. Каждый цикл отбираются 16 новых реакций. Результаты показали эффективность имитации реального экспериментального поиска реакций. Качество предсказаний более 0.8 R² было получено при всего 500 реакциях, начиная с 16. С определенными алгоритмами отбора модель показала возможности точной идентификации реакций с высоким выходом (выше 50%).

Литература:

1. Taylor, C. J. et al. A Brief Introduction to Chemical Reaction Optimization. *Chem. Rev.* **123**, 3089–3126 (2023).
2. Nugmanov, R., Dyubankova, N., Gedich, A. & Wegner, J. K. Bidirectional Graphormer for Reactivity Understanding: Neural Network Trained to Reaction Atom-to-Atom Mapping Task. *J. Chem. Inf. Model.* **62**, 3307–3315 (2022).
3. Kwon, Y., Lee, D., Choi, Y.-S. & Kang, S. Uncertainty-aware prediction of chemical reaction yields with graph neural networks. *J. Cheminform.* **14**, 2 (2022).

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности FZSM-2024-0002

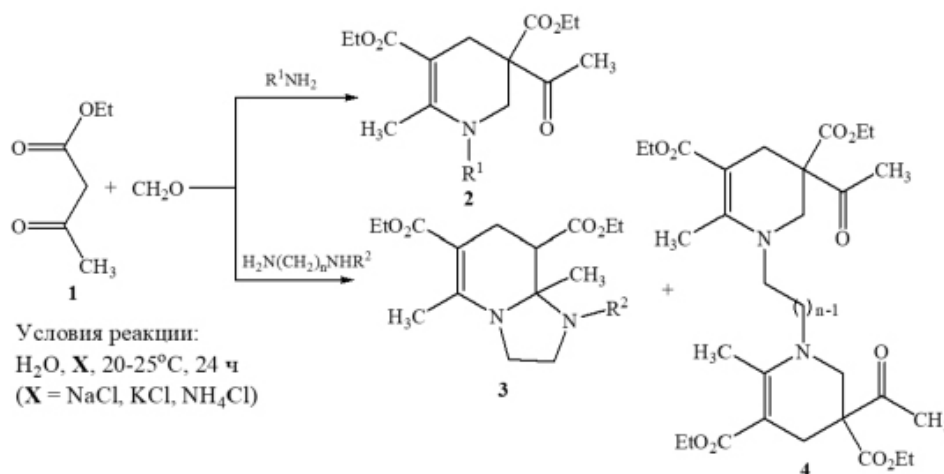
СИНТЕЗ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНОВ И ГЕКСАГИДРОИМИДАЗО[1,2-А]ПИРИДИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Мухамедьярова А.Р., Гибадуллина Н.Н.

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, 450054, Уфа, проспект Октября, 69
e-mail: sleepwalkingaigulchik@mail.ru

Азотистые гетероциклы ряда тетрагидропиридина и гексагидроимидазо[1,2-а]пиридина проявляют антибактериальную, противомалярийную, инсектицидную, анальгезирующую и противовоспалительную активность¹.

Нами разработан новый однореакторный метод синтеза производных 1,2,3,4-тетрагидропиридина на основе трехкомпонентной реакции ацетоуксусного эфира **1** с водным раствором формальдегида и аминами, протекающей в водном растворе солей при комнатной температуре. Представленный способ синтеза отличается мягкими условиями реакции и позволяет селективно получать пентазамещенные полифункционализированные 1,2,3,4-тетрагидропиридины **2** без выделения и очистки колоночной хроматографией. При использовании в реакции диаминов наряду с бистетрагидропиридинами **4** образуются производные гексагидроимидазо[1,2-а]пиридина **3**.



Литература

1. Thakur A., Bharti R., Sharma R. *Orbital: Electron. J. Chem.* 2021, **13**, 335.

Работа выполнена по теме № 122031400260-7 государственного задания УФИХ УФИЦ РАН.

ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЧЕНИЯ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ АЦЕТАТ ЛИТИЯ – АЦЕТАТ ЦЕЗИЯ – ВОДА

Мухин К.А., Пестова О.Н.

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
198504, Санкт-Петербург, Университетский проспект 26,
e-mail: st085268@student.spbu.ru*

Создание высококонцентрированных водно-солевых электролитов является достаточно перспективной областью разработки новых литий-ионных аккумуляторов¹. Тройная система ацетат лития – ацетат цезия – вода показала неплохие электрохимические свойства², но в литературе не представлены данные о температурном диапазоне жидкого состояния.

В данной работе был выбран набор различных концентраций ацетата цезия в тройной системе 7 m LiOAc – x m CsOAc – H₂O для изучения их поведения при охлаждении и/или нагревании с помощью сконструированного прибора на основе медь-константановых термопар и платформы Arduino. Использование недорогого аналога низкотемпературных приборов термического анализа позволяет изучать температурное поведение большого числа различных электролитов и других жидких систем в широком диапазоне температур, что является экономически выгодным, технически простым для разрабатываемых в промышленных целях электролитов.

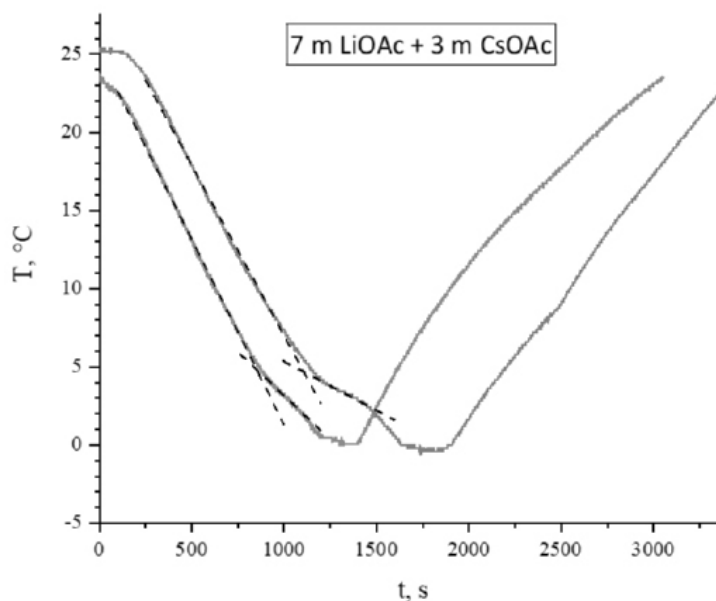


Рисунок 1. Криоскопическая кривая для одного из образцов тройной системы.

Литература

1. Ko S., Yamada Y., Miyazaki K. *et al. Electrochemistry Communications*, 2019, **104**, 106488.
2. Chen S., Lan R., Humphreys J., and Tao S. – *Applied Materials Today*, 2020, **20**, 100728.

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ БОРООРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ

Немытов А.И.,^a Утепова И.А.,^{a,б} Бельская Н.П.,^a Елтышев А.К.,^a
Чупахин О.Н.,^{a,б} Дмитришин С.А.^a

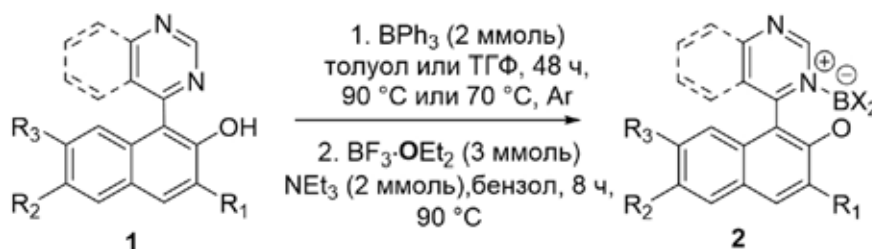
^aУральский Федеральный Университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира 19,
e-mail: a.i.nemytov@urfu.ru

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской академии наук, 620108,
Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 22

Интерес к разработке новых флуоресцентных борорганических соединений обусловлен их прикладными свойствами в оптоэлектронных приложениях в качестве датчиков и переключателей или в биовизуализации. В частности, в центре внимания оказались тетракоординированные соединения бора(III) с бидентатно-хелатирующими лигандами. Координационное насыщение борного центра обеспечивает повышенную химическую стабильность и жесткость, что часто сопровождается значительными квантовыми выходами флуоресценции.

Одними из перспективных борных комплексов являются шестичленные 1,3,2-оксаборинины с *N-B-O* фрагментом благодаря их синтетической доступности, разнообразию лигандов, возможности последующей модификации заместителей.

Для образования новых бороорганических люминофоров нами были синтезированы хелатирующие гетеробиарильные лиганды **1**. Синтез комплексов **2** был осуществлен в присутствии трифенилборана или эфира трифтористого бора.



$R_1 = \text{H, OMe, CN, 3,4-benzo}$; $R_2 = \text{H, Br, OMe, CN}$; $R_3 = \text{H, Br, OMe}$; $X = \text{Ph или F}$

Фотофизические характеристики были определены в растворе и в твердом состоянии.

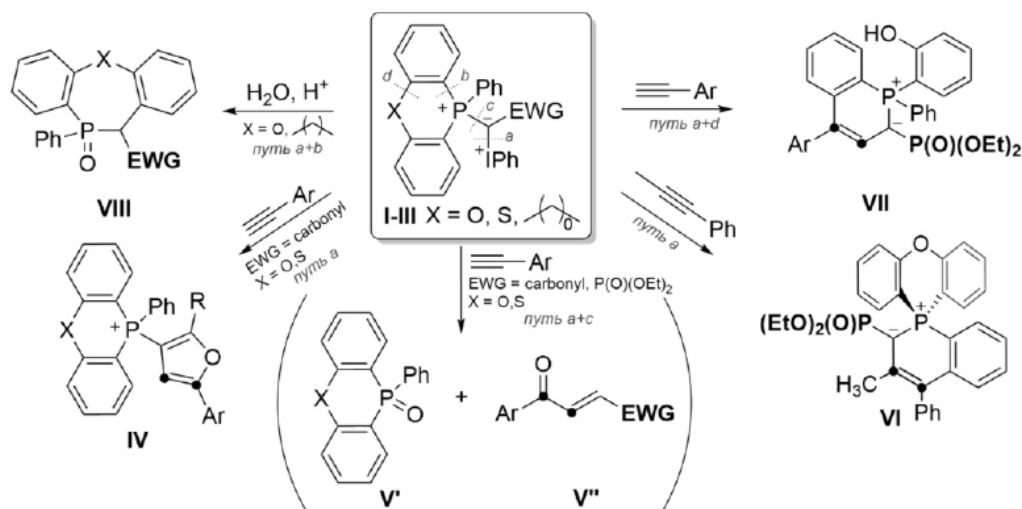
Работа была поддержана Российским научным фондом (грант № 22-13-00298)

СМЕШАННЫЕ ИЛИДЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФИНОВ КАК ЭФФЕКТИВНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ СИНТЕЗА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ненасhev А.С., Заваруев М.В., Подругина Т.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы 1с3
e-mail: anton.nenashev@chemistry.msu.ru

Уникальные свойства смешанных фосфониево-иодониевых илидов обусловлены гибридным характером их структуры, объединяющей фрагменты фосфониевого илида и иодониевой соли. Взаимовлияние этих фрагментов приводит к тому, что реакционная способность смешанных илидов выходит за рамки простой аддитивности свойств двух ониевых групп, приводя к необычному набору реакций, в которые вступают смешанные илиды.¹ В настоящей работе исследовано влияние модификации фосфониевого фрагмента смешанных илидов,² заключающейся в конформационном ограничении ароматических заместителей при атоме фосфора за счет включения их в состав трициклической системы. Данная модификация позволила реализовать ряд перспективных превращений на основе илидов **I-III**, задействующих различные реакционные центры, включая разнообразные сценарии взаимодействия с алкинами с образованием соединений **IV-VII** и реакцию гидролиза с расширением цикла, приводящую к фосфиноксиду **VIII**.



Литература

1. Matveeva E.D., Podrugina T.A., Taranova M.A., Vinogradov D.S., Gleiter R., Zefirov N.S. *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 23, 11691.
2. Nenashev A.S., Dospekhov D.A., Zavaruev M.V., Potapov I.D., Levina I.I., Roznyatovsky V.A., Mironov A.V., Pisarev S.A., Pavlova A.S., Podrugina T.A., *ChemistrySelect*, 2023, **8**, e202303151.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00166.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 4-БРОМ-ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И БИС(ИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНА

Нестерова А.И.^{а,б}, Потапов А.С.^{а,б}

^а Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,

^б Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, Академика Лаврентьева, 3

e-mail: a.nesterova1@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – тип кристаллических пористых материалов, состоящих из ионов металлов, соединенных органическими лигандами. Широко распространен подход, основанный на сочетании карбоксилатных лигандов с ароматической π -системой и N,N-донорного линкера, что позволяет получить новые люминесцентные МОКП.

В настоящей работе были синтезированы новые двухмерные координационные полимеры на основе Zn^{2+} и Cd^{2+} с формулами $\{[M(bim)(Br-ipa)] \cdot DMF\}_n$ (bim = бис(имидазол-1-ил)метан, Br-ipa = 4-бром-изофталевая кислота). Были исследованы их люминесцентные свойства в твердом состоянии, у двух соединений наблюдается зависимость максимума эмиссии от длины волны возбуждения.

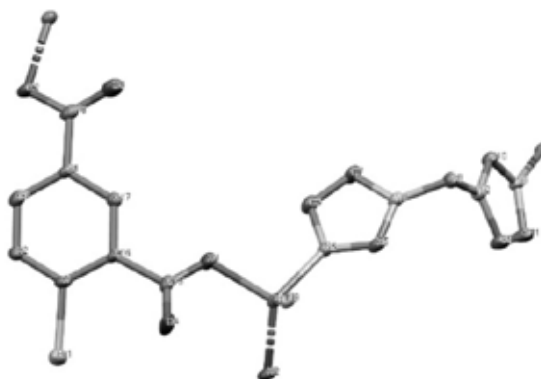


Рисунок 1. Строительный блок координационных полимеров.

Кристаллические структуры были установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА), чистота и стабильность подтверждены методами рентгенофазового анализа (РФА), элементного СНН, термогравиметрического анализа (ТГА) и ИК-спектроскопии.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-43-00017.

ХИМИЧЕСКАЯ СБОРКА 1s- И 1s-3d КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С 3,5-ДИНИТРО-2-ПИРИДОНАТНЫМИ АНИОНАМИ

Никифорова М.Е., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.

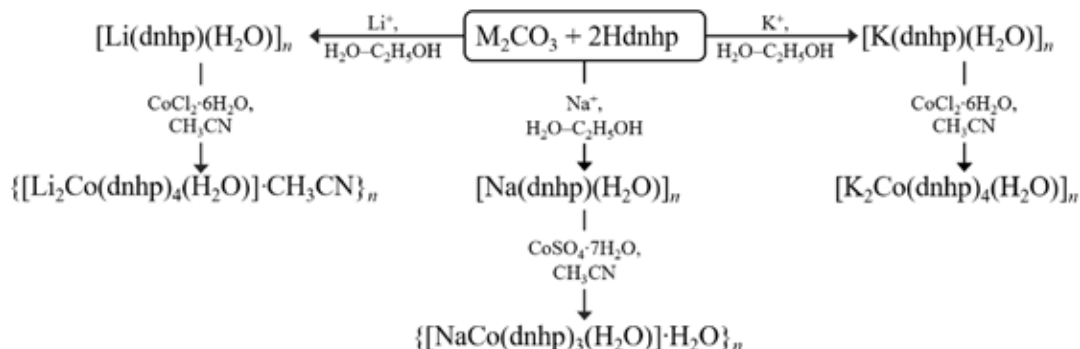
*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Куранкова
Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 31,
e-mail: nikiforova.marina@gmail.com*

Химия координационных соединений с органическими веществами охватывает фундаментальные проблемы органической, неорганической и координационной химии. Основная цель этой области науки – синтез новых комплексных соединений для получения веществ с заранее определенными свойствами. Эффективным подходом для получения таких соединений является использование органических молекул, проявляющих мостиковую функцию. К такому мостиковому лиганду относится 2-гидроксипиридин и его производные. Введение дополнительной электроноакцепторной нитрогруппы в пиридиновое кольцо лиганда не только увеличивает кислые свойства лиганда, но и дает дополнительные координационные возможности для получения супрамолекулярных структур.

В работе представлены результаты по синтезу и исследованию кристаллической структуры новых 1s- и 1s-3d координационных полимеров с 3,5-динитро-2-пиридонатными анионами.

Взаимодействием карбонатов щелочных металлов (Li^+ , Na^+ и K^+) с 3,5-динитро-2-гидроксипиридином (Hdnhp) получены координационные полимеры: $[\text{Li}(\text{dnhp})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{Na}(\text{dnhp})(\text{H}_2\text{O})]_n$ и $[\text{K}(\text{dnhp})(\text{H}_2\text{O})]_n$.

Добавление хлорида кобальта(II) к $[\text{Li}(\text{dnhp})(\text{H}_2\text{O})]_n$ и $[\text{K}(\text{dnhp})(\text{H}_2\text{O})]_n$ или сульфата кобальта(II) к $[\text{Na}(\text{dnhp})(\text{H}_2\text{O})]_n$ приводит к формированию 3D-координационных полимеров $[\text{Li}_2\text{Co}(\text{dnhp})_4(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{K}_2\text{Co}(\text{dnhp})_4(\text{H}_2\text{O})]_n$ и $[\text{NaCo}(\text{dnhp})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ соответственно.



Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН в области фундаментальных научных исследований и программ Российской академии наук.

МОДИФИКАЦИЯ ЖЕЛЕЗОМ ВЫСОКОПРОВОДЯЩЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: КИНЕТИКА ОБМЕНА КИСЛОРОДОМ

Ходимчук А.В.,^{а,б} Гордеев Е.В.,^{а,б} Поротникова Н.М.,^а Осинкин Д.А.^{а,б}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620066, Екатеринбург, ул. Академическая, 20
 e-mail: OsinkinDA@mail.ru

^бУральский Федеральный Университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Оксидные системы на основе галлата лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ рассматриваются в качестве электролитных материалов различных электрохимических устройств благодаря высокой кислород-ионной проводимости. Передовые разработки по улучшению функциональных свойств электролитных материалов связаны с изо- и/или гетеровалентным допированием, использованием спекающих добавок, созданием катионного дефицита и т.д. Для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ известно о положительном эффекте на кислород-ионную проводимость частичного замещения катионов галлия на железо, однако, роль железа в механизме и кинетике межфазного обмена кислорода с газовой фазой в таких материалах не изучена.

Целью настоящей работы являлось выявление закономерностей, связанных с введением железа в подрешетку галлия на кинетику обмена кислорода оксидов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8-x}\text{Fe}_x\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$). Кинетические эксперименты обмена кислородом проведены с использованием меченого атома кислорода в циркуляционной установке с использованием метода изотопного обмена кислорода с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы.

Расчеты кинетических характеристик показали, что введение железа в подрешетку галлия увеличивает скорость гетерогенного обмена кислорода. Выделение индивидуальных стадий кислородного обмена позволило определить лимитирующую стадию процесса. В случае $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ процесс определяет внедрение кислорода на поверхности материала. Для модифицированного состава стадии адсорбции и инкорпорирования кислорода являются конкурирующими. Установлено, что введение железа приводит к повышению коэффициента диффузии кислорода на порядок величины.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00040, <https://rscf.ru/project/24-19-00040/>

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 1-(АЗОЛИЛ)-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Осипов А.В.^{а,б}, Потапов А.С.^{а,б}

^а Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,

^б Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, Академика Лаврентьева, 3

e-mail: a.osipov1@ngs.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП), являясь пористыми соединениями, зачастую могут применяться для разделения газов или углеводородов. Для получения пористых МОКП необходимо применять линейные бидентатные лиганды, в качестве которых могут выступать 1-(азолил)-1,2,3-триазол-4-карбоновые кислоты.

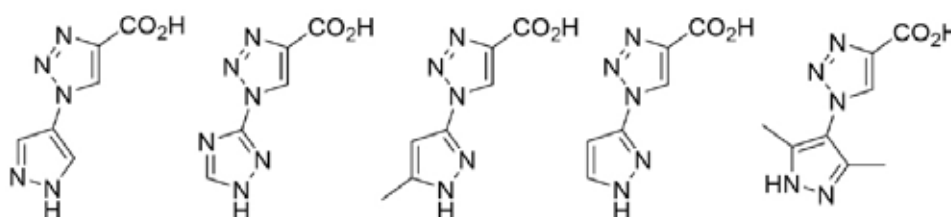


Рисунок 1. Структурные формулы 1-(азолил)-1,2,3-триазол-4-карбоновых кислот.

В качестве металлов для получения МОКП были выбраны переходные металлы третьего и четвертого периодов (Zn, Cd, Cu, Mn), а также люминесцентные РЗЭ (Eu, Tb).

На основе переходных металлов были получены несколько пористых полимеров. Рассчитанные из кристаллической структуры размеры пор для Cd и Zn составили 5.7х6.4 Å и 5.9х6.3 Å соответственно, рассчитанные удельные площади поверхности - 742 м²/г и 781 м²/г соответственно. Были исследованы их сорбционные свойства по отношению к газам и ароматическим углеводородам и способность разделения последних. На основе РЗЭ были получены изоструктурные линейные координационные полимеры, были исследованы их люминесцентные свойства.

Структура полученных соединений была определена методом РСА. Фазовая чистота и химический состав всех полученных соединений были подтверждены методами РФА и элементного анализа соответственно.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-43-00017.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Co^{II} И Fe^{III} С ФОТОХРОМНЫМИ СПИРОПИРАНАМИ

Осипов Н.Г., Фараонов М.А., Конарев Д.В.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской Академии Наук, 142432, Черноголовка, пр-кт акад. Семенова 1,
e-mail: nikita.mr.osipov@mail.ru

Фотохромные молекулы спиропиранового типа представляют собой большой класс соединений, которые могут претерпевать превращения между формами мероцианина с замкнутым кольцом (SP) и открытым кольцом (MC) под действием различных внешних раздражителей. Изомер SP почти прозрачен в видимом свете, тогда как изомер MC имеет широкую полосу поглощения из-за сильного π -сопряжения в этой форме при почти плоской форме молекулы. Это обеспечивает не только обратимое изменение цвета при переходе, но и влияет на физические и химические свойства этих соединений.

В данной работе исследовалось взаимодействие фотохромных 8-метокси-1',3',3'-триметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индола] (MNSP) с $\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2$, 1,3,3-триметилиндолино- β -нафтопирилоспирана (TMI-NPS) и 1,3,3-триметилиндолинонафтоспирооксазина (TMI-NSO) с галогенидами $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_3$. По результатам работы получены кристаллы, установлена кристаллическая структура полученных комплексов (рис. 1), исследованы оптические и магнитные свойства. Соединение $\{\text{MNSP} \cdot \text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2\}$ проявляет медленную магнитную релаксацию и является мономолекулярным магнитом, а в результате взаимодействия TMI-NSO и $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_3$ с вспомогательным агентом был получен продукт двухкратного окисления спиропирана.

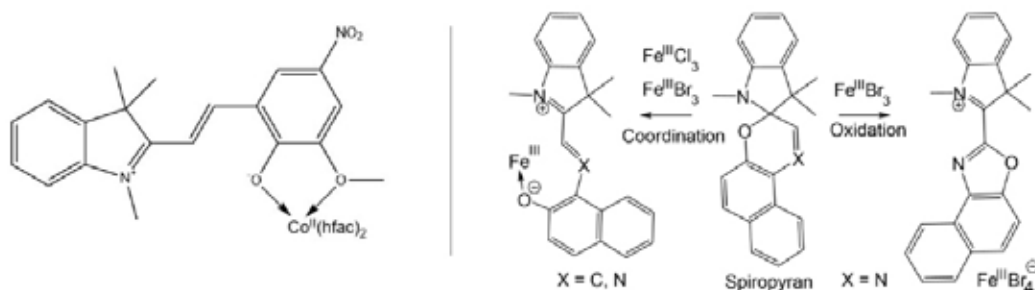


Рисунок 1. Схематическое изображение комплекса $\{\text{MNSP} \cdot \text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2\}$ (слева) и комплексов TMI-NPS, TMI-NSO с галогенидами Fe^{III} (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00060.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО 2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БЕНЗОЛА В ЦИКЛОГЕКСАНЕ

Павлов Д.И.,^{а,б} Потапов А.С.^{а,б}

^аНовосибирский Государственный Университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1,

^б Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского Отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, Проспект академика Лаврентьева, 3.

e-mail: pavlov@niic.nsc.ru

Люминесцентные металл-органические координационные полимеры (ЛМОКП) это новый класс люминесцентных функциональных материалов. Их основными применениями являются: флуориметрическое детектирование, биовизуализация, изготовление люминесцентных меток для защиты от подделок. Флуоресцентные сенсоры на основе ЛМОКП интересны за счет возможности тонкой «настройки» их свойств: размера пор, каналов и входов в них, наличия различных заместителей и пр., что зачастую позволяет добиться селективного отклика на одно из веществ в ряду соединений с очень близкими физико-химическими свойствами.

В данной работе представлен синтез МОКП $\{[\text{Zn}_2(\text{im}_2\text{btd})_2(\text{sdc})\text{NO}_3]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ (im_2btd – ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол, sdc^{2-} – стильбен 4,4'-дикарбоксилат-анион) и ряда его соединений включения с различными ароматическими молекулами. Это соединений продемонстрировало люминесцентный отклик в виде увеличения интенсивности и сдвига положения максимума эмиссии в присутствии бензола. В качестве практического применения было предложено флуориметрическое определение содержания бензола в циклогексане, получаемого в промышленности реакцией гидрирования бензола. Кроме того, был изучен отклик люминесценции соединений на о-ксилол в смеси о-, м-, и п-ксилолов.

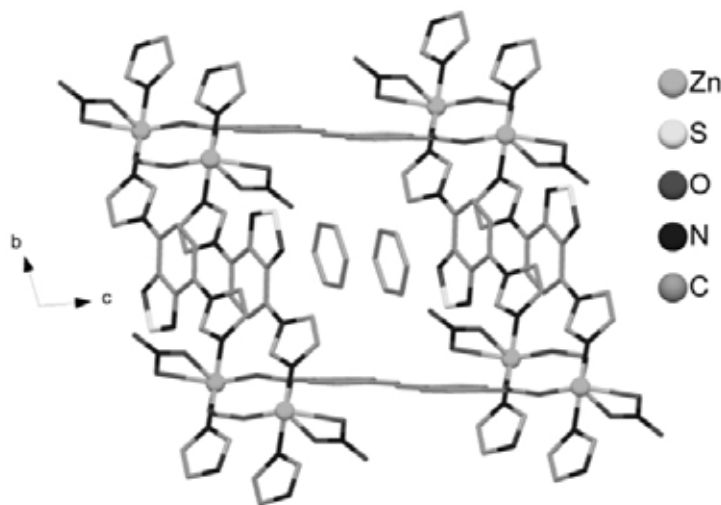


Рисунок 1. Фрагмент структуры соединения включения $\{[\text{Zn}_2(\text{im}_2\text{btd})_2(\text{sdc})\text{NO}_3]\cdot 2\text{Bz}\}_n$

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 23-43-00017.

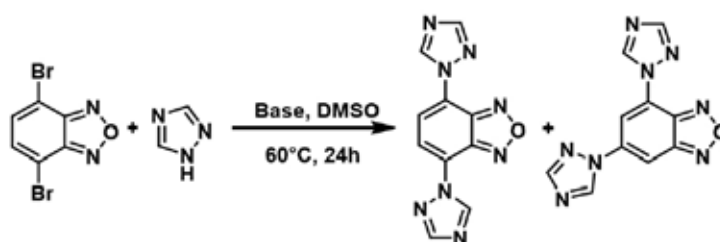
СИНТЕЗ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ДИ(АЗОЛ-1-ИЛ)-2,1,3-БЕНЗОКСАДИАЗОЛОВ

Павлова В.В.^{а,б} Потапов А.С.^{а,б}

^аНовосибирский государственный университет, ул.Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия,

^бИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-кт Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия
e-mail: matveevskaya@niic.nsc.ru

2,1,3-Бензохалькогенадиазолы привлекают большое внимание в связи с их потенциальным применением в качестве люминесцентных красителей, сенсоров на различные аналиты, а также материалов для создания OLED-устройств. Особый интерес вызывают ди(азолил)замещенные производные: они не только проявляют яркую люминесценцию, но также могут выступать в качестве эффективных лигандов в синтезе координационных соединений, в частности металл-органических координационных полимеров (МОКП).



Данная работа посвящена синтезу новых ди(азолил)-2,1,3-бензоксадиазолов по реакциям гетероарилирования в суперосновной среде и с помощью медь-катализируемых реакций Ульмана. Интересно, что для этих реакций было отмечено протекание как ипсо-, так и кине-замещения. В дополнение, были получены первые примеры МОКП Zn(II) и Cd(II) на основе 4,7- и 4,6-ди(1,2,4-триазол-1-ил)бензо[с][1,2,5]оксадиазолов. Все полученные соединения были полностью охарактеризованы, а их люминесцентные свойства подробно изучены.

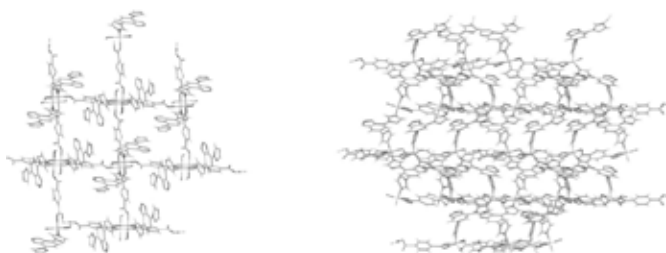


Рис. 1. Структуры МОКП на основе 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензоксадиазола

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-43-00017.

СИНТЕЗ НОВЫХ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДАЗОЛ-*N*-ОКСИДОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СОЛЕЙ АРИЛДИАЗОНИЯ

**Першин А.А.,^а Делева А.А.,^а Акулов А.А.,^а Чугаев М.В.,^а
Вараксин М.В.,^{а,б} Чупахин О.Н.^{а,б}**

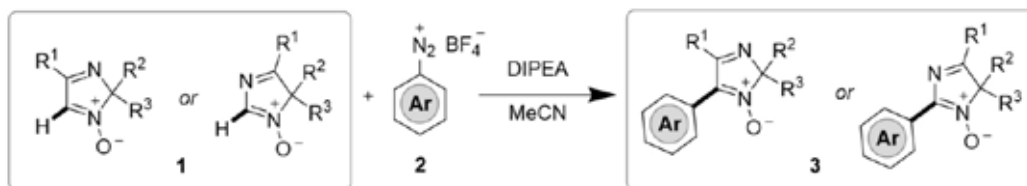
^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

e-mail: aapershin@icloud.com

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22

Неароматические 2*H*- и 4*H*-имидазол-*N*-оксиды являются представителями класса циклических нитронов, производные которых вызывают значительный интерес с точки зрения медицинской химии¹. Ранее было показано, что прямая C(sp²)-H-функционализация таких соединений ароматическими фрагментами может стать перспективной стратегией в направленном дизайне соединений с выраженной биологической активностью².

В настоящей работе показано, что 2*H*- и 4*H*-имидазол-*N*-оксиды **1** способны вступать в реакции прямого C-H-арилирования с различными солями арилдiazония **2** в присутствии диизопропилэтиламина с образованием новой связи C–C. В результате получен широкий ряд арилиро-ванных производных **3** с хорошими и умеренными выходами.



Структура полученных продуктов **3** охарактеризована современными инструментальными методами анализа. В настоящее время ведется работа по определению фармакологического потенциала данных соединений с использованием экспериментов *in silico*, *in vitro* и *in vivo*.

Литература

1. Akulov A.A., Varaksin M.V., Mampuy P., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Maes B.U.W. *Org. Biomol. Chem.*, 2021, **19**, 297.
2. Gerasimova E.L., Gazizullina E.R., Borisova M.V., Igdisanova D.I., Nikiforov E.A., Moseev T.D., Varaksin M.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N., Ivanova A.V. *Molecules*, 2021, **26**, 6534.

Исследование проводилось при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 23-63-10011, <https://www.rscf.ru/project/23-63-10011/>.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РАСТВОРЕНИЯ ДВОЙНЫХ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ

Пестова О.Н., Симонова В.М., Медведева М.Д.

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
198504, Санкт-Петербург, Университетский проспект 26
e-mail: o.pestova@spbu.ru*

В последние годы активно ведется поиск и разработка составов водно-солевых смесей для использования в качестве электролитов для аккумуляторных батарей нового поколения, растворителей с низкой эвтектикой (DES), компонентов ионных жидкостей, улучшающих их рабочие характеристики [1-3]. Тенденция к использованию экологичных (nature friendly) составов особенно привлекает внимание исследователей к солям щелочных и щелочноземельных металлов, содержащихся в природных водах и рассолах. Изучение равновесия раствор-твердая фаза играет важную роль при очистке природной воды, ее опреснении и выделении отдельных солевых компонентов. Термодинамическое описание процессов растворения/кристаллизации является ключевым для проведения обработки природных вод, учитывается при технологических разработках, позволяет управлять процессами осаждения/растворения, а также прогнозировать составы выпадающих солей.

В настоящей работе представлены результаты изучения процессов растворения двойных хлоридов, образующихся в модельных системах, содержащих ионы лития, рубидия, цезия и магния. Составы исследованных систем и образующихся двойных солей следующие: а) $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{LiCl-MgCl}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$); б) $\text{LiCl-CsCl-H}_2\text{O}$ ($\text{LiCl}\cdot 3\text{CsCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $4\text{LiCl}\cdot 3\text{CsCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$); в) $\text{LiCl-RbCl-H}_2\text{O}$ ($\text{LiCl}\cdot 3\text{RbCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{LiCl}\cdot \text{RbCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Анализ полученных термодинамических данных (энтальпии растворения, стандартные энтальпии образования солей и др.) позволяет выявить влияние природы катионов на величины тепловых эффектов. Анализ структуры твердых двойных хлоридов помогает сделать заключение о механизме формирования твердой фазы из водного раствора.

Литература

1. L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu. *Science*, 2015, **350**, 938–943.
2. Ghandi K. *Green and Sustainable Chemistry*, 2014, **4**, 44-53.
3. Benworth B.H., Spittle S., Chen B., *Chemical Reviews*, 2021, **121**, 1232-1285.

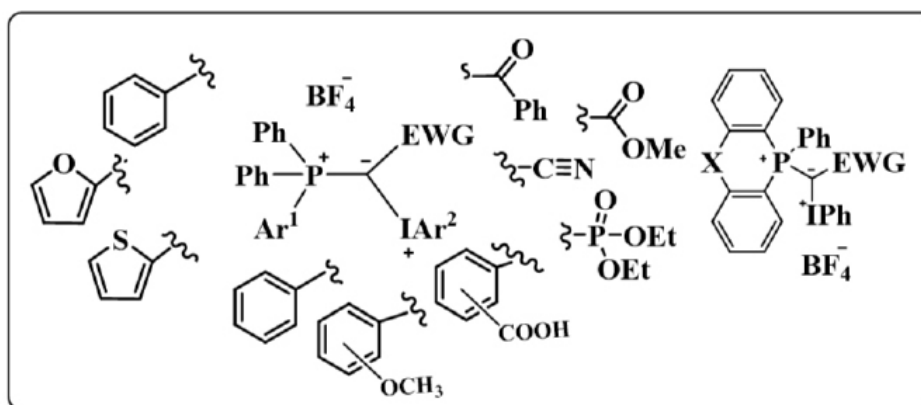
Авторы выражают благодарность Научному парку СПбГУ за проведение измерений с использованием оборудования РЦ «РДМИ».

ФОСФОНИЕВО-ИОДОНИЕВЫЕ ИЛИДЫ: ЧЕРЕЗ МНОГООБРАЗИЕ ФОРМ К МНОГООБРАЗИЮ ПРОЦЕССОВ

Подругина Т.А., Павлова А.С., Ненасhev А.С., Потапов И.Д.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы 1с3
e-mail: podrugina@mail.ru

Интерес к исследованию свойств илидов не иссякает со времени их создания, так как система с разделенными зарядами в силу своего строения обеспечена возможностями взаимодействия с широким спектром реагентов самой разнообразной природы. Очень большими преимуществами обладают смешанные илиды, содержащие у илидного атома углерода две «ониевые» группы как с одинаковыми, так и с разными гетероатомами. Систематическое изучение свойств смешанных фосфониево-иодониевых илидов, активно развивающееся на базе химического факультета МГУ, позволило выявить уникальные свойства этого класса илидов и открыть новые реакции гетероциклизации, позволяющие создавать недоступные ранее гетероциклические системы.¹⁻³ В рамках данного сообщения обобщены результаты наших актуальных направлений фундаментальных исследований последних двух лет, посвященных созданию и активному изучению новых представителей данного класса соединений. Особое внимание уделено выявлению вклада каждого из «ониевых» составляющих смешанных илидов, их взаимному влиянию и обоснованию механистической концепции на основе физико-химических исследований и квантово-химических расчетов.



Литература

1. Т. А. Подругина, А. С. Павлова, Д. С. Виноградов, М. В. Шувалов, И. Д. Потапов, И. И. Левина, А. В. Миронов, Р. Гляйтер Изв. АН. Сер. хим., **2019**, № 2, 284
2. Matveeva E.D., Vinogradov D.S., Podrugina T.A., Nekipelova T.D., Mironov A.V., Gleiter R., Zefirov N.S. Eur. J. Org. Chem., 2015, 33, 7324-7333
3. Nenashev A.S., Dospekhov D.A., Zavaruev M.V., Potapov I.D., Levina I.I., Roznyatovsky V.A., Mironov A.V., Pisarev S.A., Pavlova A.S., Podrugina T.A., ChemistrySelect, 2023, **8**, e202303151.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00166.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И ОКСИРАНОВ В ЗАМОРОЖЕННЫХ ФРЕОНОВЫХ МАТРИЦАХ

**Помогайло Д.А.^{а,б}, Сорокин И.Д.^а, Громов О.И.^а, Пергушов В.И.^а,
Мельников М.Я.^а**

^а*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3*

^б*Российский Химико-технологический Университет имени
Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, 9/1
e-mail: texafirin@ya.ru*

В работе изучены фотохимические реакции катион-радикалов (КР) органических кислородсодержащих соединений (сложных эфиров монокарбоновых кислот, оксиранов). Для стабилизации КР, получаемых при косвенной ионизации прекурсоров, был использован метод фреоновых матриц¹.

Методами квантовой химии, спектроскопии ЭПР и оптической спектроскопии установлена природа КР и продуктов их превращений под действием света в видимой области спектра.

Показано, что в том случае, когда при получении КР метилформиата оказывается возможным его комплексобразование с молекулами матрицы (CFCl₃), то удастся защитить КР от реализации перегруппировки Мак-Лафферти, протекание которой, как оказалось, связано не с низкой энергией активации этого процесса, а с избыточной энергией, выделяющейся в процессе косвенной ионизации. Это позволило в данном случае исследовать превращения КР при температурах 77-140 К, определить их спектральные характеристики ($\lambda_{\text{макс}} = 490$ нм) и продукты фотопревращений (соответствующий дистонический КР).

Показано, что в зависимости от строения молекулы-прекурсора для КР оксиранов могут реализовываться различные механизмы фотопревращений²: обратимая циклизация, передача заряда на молекулы матрицы, внутримолекулярный перенос атома водорода, депротонирование и т.д. При этом отсутствует корреляция между строением молекулы-прекурсора и каналами фотопревращений полученных из неё КР.

Литература

1. Экспериментальные методы химии высоких энергий. Учебное пособие. Под общ. ред. М.Я. Мельникова. - М.: Изд-во МГУ, 2009. – 824 с.
2. Melnikov M.Ya., Gromov O.I., Pergushov V.I., Pomogailo D.A., Sorokin I.D. *Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry*, 2024, **65**, 171.

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А21-121011590090-7.

ПЕРОКСИДАЗОПОДОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ЗОЛЕЙ CeO_2 , СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АНТИОКСИДАНТАМИ

Попков М.А., Созарукова М.М., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31,
e-mail: ma_popkov@igic.ras.ru*

По данным международного союза общей и прикладной химии (IUPAC), направленный синтез биологически активных наноматериалов способных участвовать в регуляции биохимических процессов в живых системах, за счёт проявления ферментоподобных свойств, относится к одной из наиболее динамично развивающихся областей современной науки о материалах. Вследствие чего разработка подходов к достоверному анализу биоактивности наноматериалов с заданной структурой и химическим составом является крайне актуальной задачей.

В качестве объекта исследования был выбран нанокристаллический CeO_2 , как материал, проявляющий каталитическую активность по отношению к широкому ряду субстратов, в том числе перекиси водорода. Пероксидазная активность ферментов и их миметиков имеет огромное значение в биологических процессах, так как пероксид водорода является важнейшей активной формой кислорода, вызывающей окислительный стресс в живых системах.

Целью настоящей работы стал анализ биохимической активности наночастиц CeO_2 , модифицированных антиоксидантами (карнозин, тролокс), по отношению к пероксиду водорода спектрофотометрическим и хемилюминесцентным методами. Золи нанодисперсного CeO_2 были получены методом термогидролиза. Модификацию поверхности наночастиц антиоксидантами проводили в мольных соотношения CeO_2 : лиганд соответствующих полному покрытию наночастиц.

Получены золи нанодисперсного CeO_2 , стабилизированные тролоксом и карнозином. Образцы были охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, динамического рассеяния света, ИК- и УФ-спектроскопии. Полученные золи проявляют антиоксидантные свойства по отношению к перекиси водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №24-13-00370

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ(III) И КОБАЛЬТА(III) С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ПОЛИАМИНАМИ

Попова Т.В.,^а Щеглова Н.В.,^б Смотрина Т.В.^б

^аГосударственный гуманитарно-технологический университет, 142611, Орехово-Зуево, ул. Зелёная 22,
e-mail: tyrova45@yandex.ru

^бМарийский государственный университет, 424001, Йошкар-Ола, площадь Ленина 1

Организация ближнего лигандного N- и N,O-окружения катионов никеля(III) и кобальта(III) обеспечивает устойчивость высокоокисленных состояний этих металлов во времени, достаточном для их получения, идентификации и использования¹⁻³. В работе проведено сравнительное исследование реакций образования комплексных соединений никеля(III) и кобальта(III) с полиазотными лигандами класса алифатических аминов (этилендиамин En , диэтилентриамином Dien и триэтилтетраамином Trien) в водных растворах. Для получения комплексов металлов в высокоокисленном состоянии использовали многокомпонентные системы, обеспечивающие параллельное протекание процессов хелатирования и окисления центральных атомов. Установлено, что применение в качестве реагента-окислителя пероксодисульфата аммония в слабощелочных растворах полиаминов при нагревании приводит к формированию хелатов никеля(III) составов $[\text{Ni}(\text{En})_3]^{3+}$ ($\log(\beta) = 10.13$), $[\text{Ni}(\text{Dien})_2]^{3+}$ ($\log(\beta) = 13.85$) и $[\text{Ni}(\text{Trien})]^{3+}$ ($\log(\beta) = 12.07$). Окисление катионов кобальта(II) в растворах алифатических полиаминов реализуется в широком интервале щелочных сред при использовании в качестве реагента-окислителя пероксида водорода. Отсутствие электронов на eg-орбиталях катионов кобальта(III) в сильном поле полиаминных лигандов обуславливает значительную термодинамическую стабильность хелатов. Численные значения логарифмов констант устойчивости полиаминных комплексных соединений кобальта(III) $[\text{Co}(\text{En})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{Dien})_2]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{Trien})]^{3+}$ составляют 47,92; 55,88 и 44,01 соответственно.

Литература

1. Щеглова Н.В., Печникова А.С., Шевченко А.И., Смотрина Т.В., Попова Т.В., Шкодич В.Ф. Вестник Казанского технологического университета, 2014, **17**, 56.
2. Щеглова Н.В., Попова Т.В., Русанова С.Н. Вестник Казанского технологического университета, 2015, **18**, 87.
3. Щеглова Н.В., Попова Т.В., Яровикова А.А., Шевченко А.И., Ахтямова С.С., Софьина С.Ю. Вестник технологического университета, 2016, **19**, 42.
4. Щеглова Н.В., Попова Т.В., Смотрина Т.В. Известия Академии наук. Серия химическая, 2022, **5**, 946.

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ В ФОСФОНИЕВО-ИОДОНИЕВЫХ ИЛИДАХ И АЛКИНАХ НА ХЕМОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ

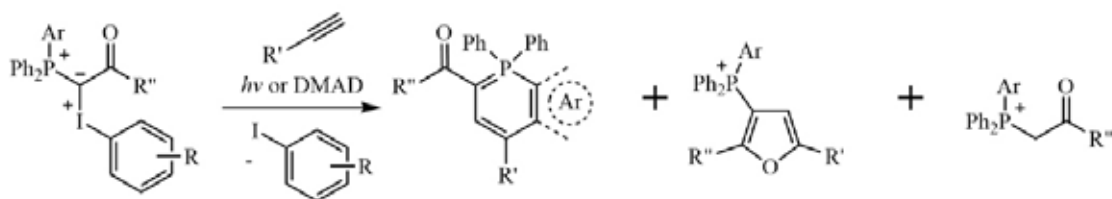
Потапов И.Д.^{1,2}, Мотякин М.В.^{2,3}, Некипелова Т.Д.², Подругина Т.А.¹

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы 1, стр. 3

²Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук,
Российская Федерация, 119334 Москва, ул. Косыгина, 4

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4
e-mail: redtum@mail.ru

Перспективные фосфорсодержащие аннелированные гетероциклы – фосфинолины и фосфонийзамещенные фураны могут быть получены реакцией гетероциклизации смешанных фосфониево-иодониевых илидов с алкинами^{1,2}. Результаты настоящего исследования открывают путь к созданию концепции направленного дизайна фосфинолинов и фосфонийзамещенных фуранов на основе фосфониево-иодониевых илидов.



Была синтезирована серия модельных и серия новых смешанных илидов с различной комбинацией фосфониевого, иодониевого фрагментов и акцепторных групп, и изучено влияние ключевых структурных узлов как илида (в том числе иодониевого фрагмента), так и алкина на реакцию гетероциклизации.

Методами ЭПР и ЯМР проанализированы образующиеся радикалы и влияние структурных узлов на характер радикальных интермедиатов, что позволило уточнить механизм образования целевых гетероциклических продуктов.

Литература

1. Nekipelova T.D., Podrugina T.A. *Kinet. Catal.*, 2020, 61, 2, 159-173.
2. Matveeva E.D., Vinogradov D.S., Podrugina T.A., Nekipelova T.D., Mironov A.V., Gleiter R., Zefirov N.S. *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 33, 7324-7333.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-23-00166.

ОТ ЮМОРИСТИЧЕСКОГО ПОСТА К ПОДРОБНОМУ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ: НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА СИНТЕЗ ИЗОЦИАНАТОВ

Проломов И.В.^{а,б,в}

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь 9, e-mail: ilyaypro@gmail.com

^бИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский проспект 47

^вЦентр НТИ, Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана,
105005, Москва, 2-я Бауманская 5

Изоцианаты играют существенную роль в современных производственных процессах, особенно в производстве полиуретанов. Существует множество стратегий синтеза изоцианатов как в промышленных, так и в лабораторных условиях, что не препятствует поиску альтернативных высокоэффективных синтетических методов.

В нашей работе мы сообщаем о подробном теоретическом исследовании механизма катализируемой диоксидом серы перегруппировки оксида фенилнитрила в фенилизоцианат, о котором впервые было сообщено в 1977 году¹. Метод DLPNO-CCSD(T) и современные протоколы DFT были использованы для проведения высокоточного квантово-химического исследования механизма перегруппировки. Обзор различных органических и неорганических катализаторов выявил другие потенциальные катализаторы, такие как триоксид серы и диоксид селена. Кроме того, было выяснено, как заместители в оксиде фенилнитрила влияют на кинетику реакции. Настоящее исследование² было проведено самоорганизованной группой 22 ученых из 3 стран, вдохновившихся юмористическим постом в социальной сети "ВКонтакте".

Литература

1. Trickes G., Meier H. Catalyzed Rearrangement of Nitrile Oxides to Isocyanates, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1977, **16**, 555–555.
2. Beletsan O.B., Gordiy I., Lunkov S.S., Kalinin M.A., Alkhimova L., Nosach E.A., Ilin E., Bespalov A., Dallakyan O.L., Chamkin A.A., Prolomov I.V., Zaripov R.A., Pershin A.A., Protsenko B.O., Rusalev Y.V., Oganov R.A., Kovaleva D.K., Mironov V.A., Dotsenko V., Genaev A., Sharapa D., Tikhonov D. From Humorous Post to Detailed Quantum-Chemical Study: Isocyanate Synthesis Revisited, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, Accepted Manuscript.

НОВЫЕ ТИПЫ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

Пронин А.С., Миронов Ю.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева 3,
e-mail: pronin@niic.nsc.ru*

Соединения, содержащие ковалентные связи металл-металл, а именно кластерные комплексы, обладают рядом перспективных физико-химических свойств, за счет чего привлекают внимание исследователей. В частности, халькогенидные и галогенидные октаэдрические кластерные комплексы переходных металлов могут служить строительными блоками для материалов, обладающих такими свойствами как сверхпроводимость, высокоэффективный электротранспорт, ярко-красная и ближняя инфракрасная эмиссия при возбуждении ультрафиолетовым или рентгеновским облучением, газоразделение. Тем не менее актуальной задачей все еще остается разработка методов получения новых кластерных комплексов, которые могут обладать потенциально полезными свойствами.

В результате данной работы был получен новый тип шестиядерных (Рис. 1а), семиядерных (Рис. 1б) и восьмиядерных (Рис. 1в) кластерных комплексов рения. Следует отметить, что соединения такого строения ранее не были описаны не только для рения, но и для других переходных металлов. Кроме того, измерение магнитной восприимчивости семиядерных комплексов показало, что при комнатной температуре для данных соединений реализуется состояние с двумя неспаренными электронами на формульную единицу, а с понижением температуры до 1,77 К происходит переход комплексов в диамагнитное состояние.

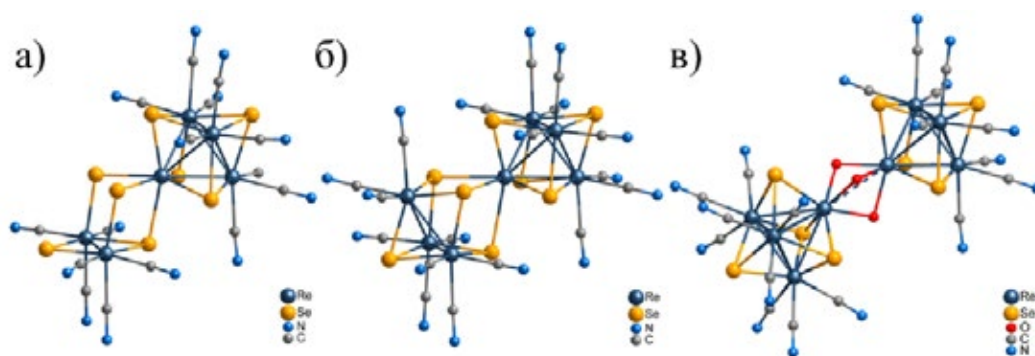


Рисунок 1. Строение новых кластерных анионов $[\{\text{Re}_2\text{Se}_4(\text{CN})_6\}\{\text{Re}_4\text{Se}_4\}(\text{CN})_9]^{6-}$ (а), $[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_4\text{Se}_4\}(\text{CN})_9]^{7-}$ (б) и $[\{\text{Re}_8\text{Se}_8(\mu\text{-O})_3\}(\text{CN})_{18}]^{8-}$ (в).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00081.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В УСЛОВИЯХ «МЯГКОЙ ХИМИИ»

Проскурина О.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26,
e-mail: proskurinaov@mail.ru*

Морфология, структура, размерные параметры наночастиц сложных оксидов, присутствие примесей могут существенно влиять на функциональные свойства материалов на их основе, в том числе, на магнитные, фото-каталитические и другие свойства, что показывает необходимость дальнейшего развития методов синтеза. В работе рассматриваются вопросы формирования нанокристаллических частиц ортоферритов и ортофосфатов висмута и РЗЭ методами «мягкой химии»^{1,2}.

Показано, что формирование нанокристаллов сложных ортоферритов может быть описано в рамках механизма самоорганизации пространственных ограничений роста частиц, возникающих в вихрях масштаба Колмогорова при соосаждении гидроксидов в микрореакторе. Для формирования наночастиц с минимально возможными размерами в условиях подобных пространственных ограничений необходимыми условиями являются большая поверхность контакта реагентов и быстрое выведение образовавшихся продуктов из зоны реакции, что может быть осуществлено в микрореакторах различной конструкции. Предложена схема, позволяющая оптимальным образом комбинировать методы синтеза для получения нанокристаллических частиц заданного состава, структуры, формы и размерных параметров.

Показано, что в процессе роста кристаллитов и частиц сложных ортофосфатов самоорганизующимися пространственными ограничениями роста кристаллов являются сами образовавшиеся кристаллы при их неориентированном срастании в частицы. Такое срастание блокирует контакт кристаллитов с подвижной фазой - гидротермальным флюидом, которая обеспечивает высокую скорость массопереноса. Образовавшиеся твёрдофазные агрегаты кристаллитов не обеспечивают в области низких температур какого-либо заметного диффузионного массопереноса, что и приводит к блокированию роста кристаллитов.

Литература

1. Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V. *CEP:PI*, 2019, **143**, 107598.
2. Enikeeva M.O., Proskurina O.V., Levin A.A., Smirnov A.V., Nevedomskiy V.N., Gusarov V.V. *J Solid State Chem*, 2023, **319**, 123829.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИОНА $[B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$ С АМИНОСПИРТАМИ

Рассказова Е.Е.,^а Матвеев Е.Ю.,^{а,б}
Ештукова-Щеглова Е.А.,^а Жижин К.Ю.,^{а,б}

^а МИРЭА – Российский технологический университет, 117571, Москва, проспект Вернадского, 86
e-mail: l.e.rasskazova@mail.ru

^б Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Актуальность данной работы заключается в применении производных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) с биологически активными группами в терапии онкозаболеваний, в частности ^{10}B -NCT злокачественных опухолей.

В настоящем исследовании показано, что при взаимодействии 1,4-диоксанового производного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с аминоспиртами (2-(метиламино)этанолом, 3-(диметиламино)пропанолом-1) происходит раскрытие циклического заместителя с присоединением пendantsкой функциональной группы:

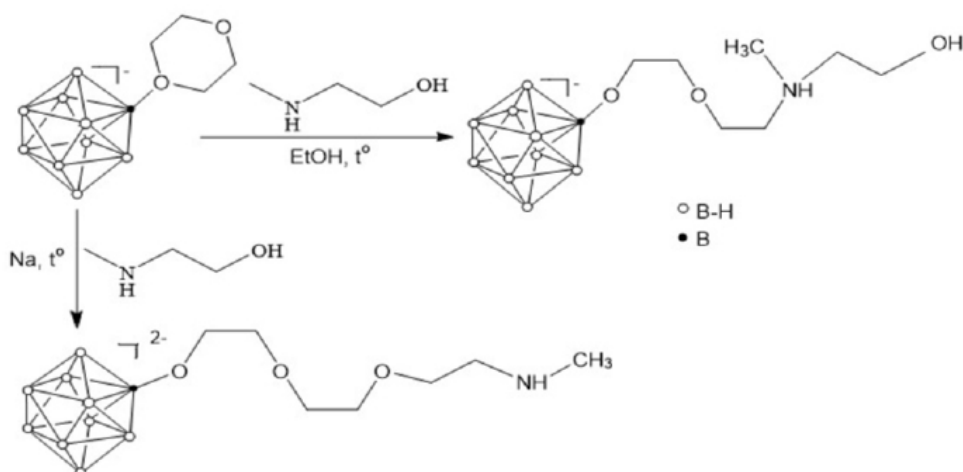


Рис. 1. Схема взаимодействия $[B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$ с аминоспиртами (на примере 2-(метиламино)этанола).

Различные условия проведения реакции дают возможность регулировать характер присоединения пendantsкой группы. Например, при проведении взаимодействия в чистом 2-(метиламино)этанол последний ведет себя как N-нуклеофил, в то время как предварительная ионизация реагента позволяет получить *клозо*-декабораты с присоединенной O-функциональной группой.

В будущем планируется разработка селективных методов получения производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с пendantsкими группами определенного строения с применением амбифункциональных нуклеофилов другого типа. Полученные *клозо*-декабораты могут быть перспективны для синтеза биологически активных борсодержащих соединений, в том числе для ^{10}B -NCT злокачественных новообразований.

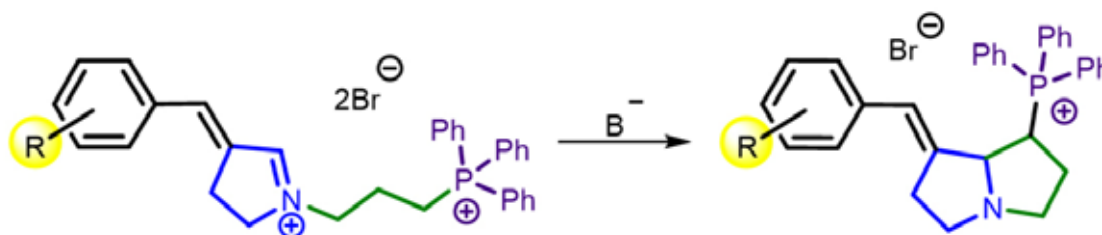
СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛИЗИДИНА

Ризбаева Т.С., Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8
e-mail: rizbaeva.tanzilya.92@mail.ru

Производные пирролизидина на протяжении последних десятилетий продолжают оставаться объектом пристального внимания, как химиков-синтетиков, так и исследователей, занимающихся поиском новых биологически активных веществ. Этот структурный фрагмент обнаружен во многих известных природных и синтетических биологически активных соединениях, поэтому разработка удобного метода синтеза производных пирролизидина остается важной и актуальной задачей.¹⁻⁵

Нами разработан удобный и простой метод синтеза пирролизидинов, основанный на циклизации производных 3-арилиден-1-пирролина, содержащих соль трифенилалкилфосфония при атоме азота. К преимуществам этого метода можно отнести возможность широкого варьирования заместителей в бициклической системе, мягкие условия реакции и отсутствие необходимости использования дорогостоящих катализаторов или реагентов.



Литература

1. Смолобочкин А.В., Ризбаева Т.С. *ХТС*, **2024**, 60(1/2), 29.
2. Wei X., Ruan W., Vrieling K. *Molecules*, **2021**, 26, 1970.
3. Schramm S., Köhler N., Rozhon W. *Molecules*, **2019**, 24, 498
4. Moreira R., Pereira D., Valentão P., Andrade P. *Int. J. Mol. Sci.*, **2018**, 19, 1668
5. Coulombe R.A. *Pyrrolizidine Alkaloids in Foods*, **2003**, 61.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 23-73-01061, <https://rscf.ru/project/23-73-01061/>

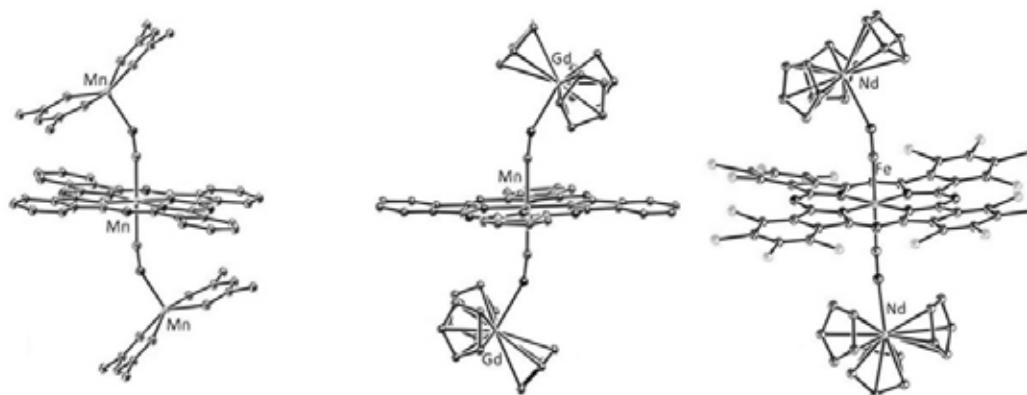
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ АКСИАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Романенко Н.Р., Фараонов М.А., Конарев Д.В.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Черноголовка, пр-кт акад. Семенова, д.1,
e-mail: Nikita.romanov796@mail.ru*

Металлофталочианины (МРС) представляют собой семейство макроциклических соединений, известных уже на протяжении века и применяемых в качестве промышленных красителей. Однако, обладая рядом перспективных свойств, в последнее время данные соединения привлекают научное сообщество как компонент для создания различных функциональных материалов. Свойства МРС можно настраивать модификацией их структуры различными способами, например, путем замены центрального атома металла или введением разнообразных аксиальных лигандов. Таким образом, например, можно получать мультіядерные комплексы с перспективными магнитными свойствами.

В ходе проделанной работы нами были получены цианированные формы фталочианинов марганца(II) и железа(II), а также гексадекахлорфталочианина железа(II). На основе данных цианированных макроциклов, путем координации ацетилацетоната марганца(II), трис(циклопентадиенила) гадолиния(III) и неодима(III), был получен ряд трёхъядерных комплексов (рис. 1).



Все соединения были исследованы методами электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, а также SQUID магнитометрии. Установлено, что комплекс $\{\text{Cryptand}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc} \cdot (\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2)_2\}^{2-} \cdot 5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ переходит в высокоспиновое ($S=9/2$) состояние при пониженной температуре благодаря наличию в системе трех атомов марганца в различном спиновом состоянии ($S=5/2$ и $S=1/2$) и антиферромагнитному взаимодействию между ними.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00060.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 5,7-ДИХЛОР-4,6-ДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА

Романов С.Р., Бахтияров Д.И., Юсупова Л.М., Галкина И.В., Бахтиярова Ю.В.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета,
420008, Казань, Кремлевская 18,
e-mail: Semyonromanov@yandex.ru*

Реакции третичных фосфинов: метилдифенилфосфина, 1,2-бис(дифенилфосфино)этана и 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана с 5,7-дихлор-4,6-динитробензофуруксаном протекают путем нуклеофильного ароматического замещения атомов хлора и нитрогрупп в шестичленном кольце последнего гетероцикла. Структура продуктов фосфорилирования была подтверждена методами ЭПР, ИК, ЯМР ^{31}P спектроскопии, элементного анализа (Схема 1).

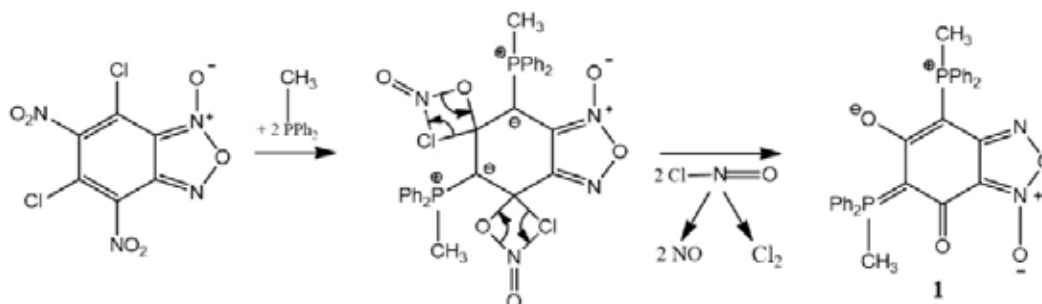


Схема 1.

Для подтверждения предложенных схем важно было зафиксировать образование оксида азота в этих реакциях физическими методами. В процессе кинетических исследований методом ЭПР было установлено образование радикала NO из нестабильного нитрозилхлорида в процессах фосфорилирования бензофуруксана различными фосфинами (рисунок 1).

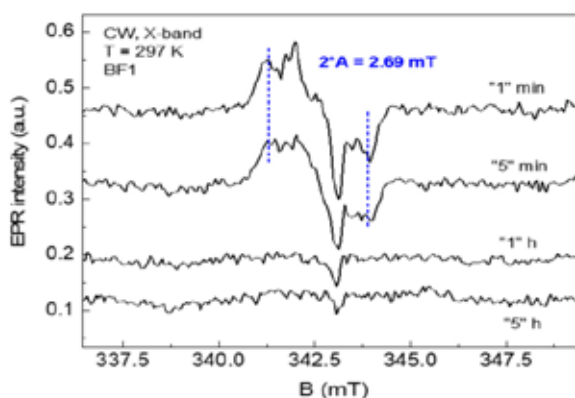


Рисунок 1. Спектральные исследования ЭПР реакционной смеси продукта 1 в течение 5 часов, не содержащего радикалов, и ее параметров (Bruker Elexys E 580)

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

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КОНЬЮГАТОВ КЛОЗО-БОРАТНЫХ АНИОНОВ И ПРИРОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ В БНЗТ

Рябчикова М.Н.¹, Нелюбин А.В.², Жданов А.П.², Жижин К.Ю.²

¹НИУ ВШЭ, Мясницкая ул., 20, Москва, 101000 Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31,
Москва, 119991 Россия
e-mail: ryabchikovaarita@gmail.com

¹⁰B-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) представляет собой перспективный метод лечения злокачественных образований. На данный момент единственным разрешённым к применению препаратом является борфенилаланин. Его недостатками являются низкая массовая доля атомов бора в молекуле, а также малая растворимость препарата в воде. В ходе работы было предложено получение альтернативных структур-кандидатов, подобраны условия максимизации выхода, решена проблема конфликтности растворимостей реагентов, исследована кинетика гидролиза сложноэфирной защитной группы.

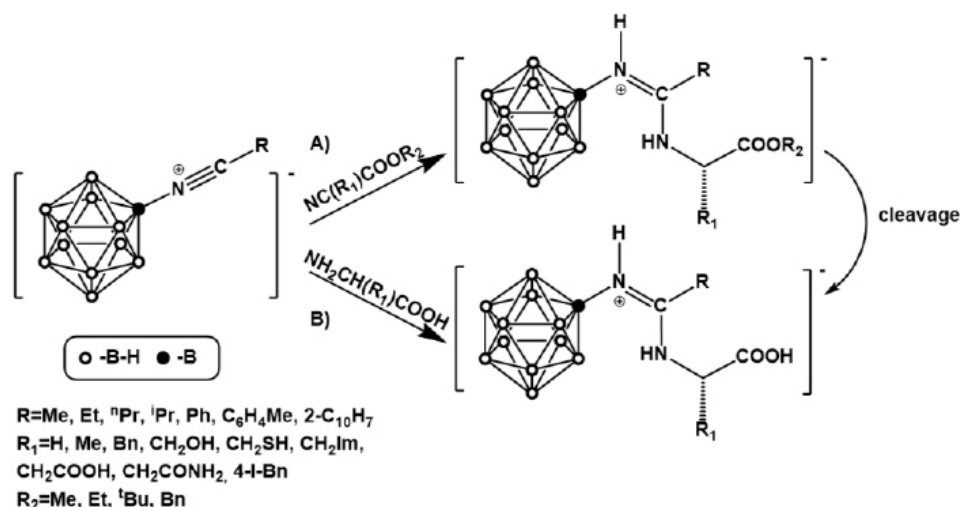


Рисунок 1. Схема получения конъюгатов клозо-боратных анионов и природных аминокислот на примере клозо-додекаборатного аниона.

Таким образом, были синтезированы конъюгаты кластерных анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, с природными аминокислотами, а также их галоген- и сложноэфирными производными. Полученные вещества были охарактеризованы методами мультijядерной ЯМР, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения. Для сложноэфирных производных аминокислот исследована кинетика гидролиза защитной группы, для конъюгатов клозо-додекаборатного аниона с этиловым эфиром глицина, и фенилаланином получены данные биологического распределения *in vivo*.

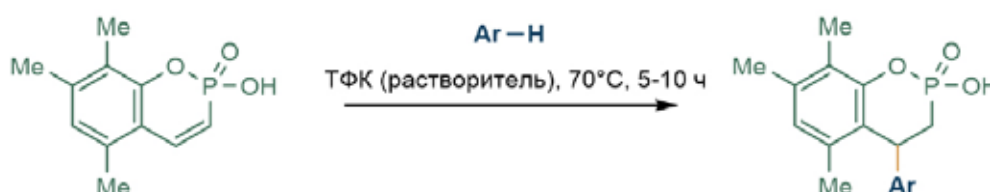
ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА – УНИВЕРСАЛЬНАЯ СРЕДА ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ НОВЫХ РЕАКЦИЙ ФОСФОАЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Садыкова Ю.М.,^а Залалтдинова А.В.,^а Газизов А.С.,^а Герасимова Д.П.,^а
Смаилов А.К.,^б Бурилов А.Р.^а**

^аИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова д. 8,
e-mail: jsadykova@mail.ru

^бКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса д. 68,

Гетероциклические системы ряда 2*H*-бензо[*e*][1,2]оксафосфинина являются фосфорными аналогами известных природных соединений кумарина и α-хромена, среди производных которого найдено немало соединений с широким спектром биологической активности.¹ По этой причине синтез Р-аналогов кумаринов – фосфакумаринов и фосфаизокумаринов – вызывает повышенный интерес. Наличие в этих соединениях реакционноспособной двойной связи делает их перспективными реагентами для получения новых типов фосфорсодержащих гетероциклических систем с практически полезными свойствами. Неизвестные ранее фосфаноофлаваноиды были получены реакцией фосфоалкилирования ароматических соединений в среде трифторуксусной кислоты с хорошими выходами.



В качестве ароматических соединений были использованы производные 4-замещенного резорцина, 2-нафтола, а также бензол и его гомологи.

Структура и состав полученных соединений установлена на основании данных ЯМР ³¹P, ¹H, ¹³C, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

Литература

1. Li X., Zhang D., Pang H., Shen F., fu H., JiangmY., Zhao Y. *Organic Letter*, 2005, **22**, 4919.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ и Кабинета Министров Республики Татарстан в рамках научного проекта № 23-23-10020, <https://rscf.ru/project/23-23-10020/>

ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПИРАЗИНОВ С 2,5-НОРБОРНАДИЕНОМ

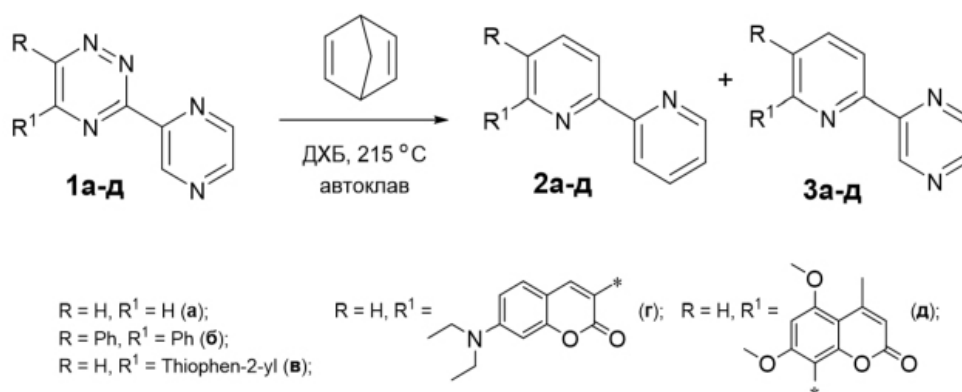
**Сайфутдинова Ю.М.,^а Копчук Д.С.,^{а,б} Валиева М.И.,^{а,б} Криночкин А.П.,^{а,б}
Фатыхов Р.Ф.,^а Халымбаджа И.А.,^а Зырянов Г.В.^а**

^а *Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, улица Мира 19,
e-mail: MinJuliya1107@yandex.ru*

^б *Институт органического синтеза им. И.Я.Постовского УрО РАН,
620219, Екатеринбург, улица С. Ковалевской 22*

Взаимодействия азотистых гетероциклов с диенофилами представляют значительный интерес для синтеза разнообразных соединений. В частности, это касается производных 1,2,4-триазинов и 1,2,4,5-тетразинов. В данной работе мы показываем возможность превращения в реакции с 2,5-норборнадиеном фрагмента пиразинила в 2-пиридил в условиях автоклава.

Так, реакция триазинов **1** с 2,5-норборнадиеном в условиях повышенных температур и давления^{1,2,3} привела к смеси ожидаемого продукта **2а-д** и соответствующего 2,2'-бипиридина **3а-д** (их соотношение близко к 1:1), которая легко разделяется колоночной хроматографией.



Литература

1. Savchuk M.I. et al. *Chem. Heterocycl. Compds.*, **2019**, Vol. 55, Is. 6, P. 554-559.
2. Starnovskaya E.S. et al. *New J. Chem.*, **2023**, Vol. 47, P. 21720-21731.
3. Fatykhov R.F. et al. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2022**, Vol. 267, Part 2, Article 120499.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и Высшего образования РФ (мегагрант в рамках 220 Постановления Правительства РФ, соглашение № 075-15-2022-1118 от 29.06.2022 г.).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОКОМПОНЕНТОВ В МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЦЕПОЧЕЧНЫЕ АМФИФИЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ РАЗНОГО СТРОЕНИЯ

Сафонова Е.А., Корчак П.А., Готлиб И.Ю.,
Никифорова К.В., Викторов А.И.

Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург,
 Университетская набережная 7–9,
 e-mail: e.a.safonova@spbu.ru

Несимметричное распределение биоконпонентов между объемно-однородным раствором и мезоструктурными образованиями лежит в основе процессов мицеллярной экстракция компонентов, использования полимерных мезоструктур для управляемой доставки препаратов и др. При этом недостаточно изученными являются молекулярные механизмы разделения целевых биоконпонентов.

Объектами исследования являются водные и водно-солевые растворы амфифильных веществ, водорастворимых ионных жидкостей (ИЖ) или полимеризованных ИЖ (полиэлектролитов). Аминокислотные полимеризованные ИЖ на основе поликатионов имидазолия и диаллилдиметиламмония синтезированы впервые. Особый интерес представляют результаты сопоставления экстракционной способности водно-солевых двухфазных систем, содержащих низкомолекулярные и полимеризованные ИЖ, по отношению к модельным биомолекулам (триптофан, ванилин). Данные о фазовом поведении и о коэффициентах распределения биоконпонентов между жидкими фазами для систем, содержащих ИЖ разного строения (короткоцепочечный алкилимидазолиевый катион/ поликатион, галогенидный/аминокислотный анион), получены экспериментально и с помощью моделирования с использованием уравнения состояния ePC-SAFT (для низкомолекулярных ИЖ¹) или метода молекулярной динамики (для полиэлектролитов).

Для описания влияния распределения заряда асимметричных ионов на термодинамическое поведение раствора использована теоретическая модель, сформулированная на основе вариационной теории поля.² Модель апробирована как для растворов низкомолекулярных ИЖ³, так и для систем, содержащих линейный полиэлектролит.

Литература

1. Korchak P.A., Safonova E.A., Victorov A.I. *J. Mol. Liquids*, 2022, **366**, 120185.
2. Budkov Y.A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 14756.
3. Nikiforova K.V. et al. *J. Chem. Eng. Data*, 2024, 10.1021/acs.jced.3c00760.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-13-00038.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНТАКАРБОНИЛА ГИДРИДА ТЕХНЕЦИЯ

Сахоненкова А.П.,^{а,б,с} Мирославов А.Е.,^{а,б,с} Сидоренко Г.В.^а

^аРадиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., 28,
e-mail: annash000@gmail.com

^бСанкт-Петербургский Государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

^сОзерский технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, 456783, Челябинская область,
Озерск, пр. Победы, 48

Пентакарбонил гидрид технеция, $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$, впервые был получен и охарактеризован в 1962 году¹. Недавно наша научная группа обнаружила образование $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$ в результате щелочного гидролиза $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{ClO}_4$ ². Механизм реакции заключается в нуклеофильной атаке OH^- на углерод карбонильной группы. Продукты реакции были идентифицированы методом ИК-спектроскопии. Было показано, что $[\text{H}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$, выделенный в индивидуальном виде, немедленно конденсируется с образованием $[\text{H}^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}]$, однако, в растворе оказывается значительно более устойчивым.

Также был разработан новый метод получения $[\text{H}_{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$, заключающийся в восстановлении $[\text{H}_{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ действием $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}$ при одновременной экстракции продукта толуолом. Выход достигает 88.2%. ИК-спектр $[\text{H}_{99}\text{Tc}(\text{CO})_5]$ (ν , cm^{-1} , толуол): 2021.3 (с., $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$), 682.8 (сл., $\delta(\text{Tc}-\text{H})$); (ν , cm^{-1} , газ): 2034.8 (с., $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$), 688.5 (сл., $\delta(\text{Tc}-\text{H})$); EI масс-спектр продукта рассч. для $[\text{M}^+]$: m/z 239.97 а.е.м., найден.: 239.9 а.е.м..

Литература

1. Hileman J.C., Huggins D.K., Kaesz H.D. *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 933.
2. Miroslovov A.E., Shishkina A.P., Sidorenko G.V., Gurzhiy V.V., Maltsev D.A., Kuryshcheva E.V. *Inorg. Chem.*, 2020, **13**, 9239.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00057.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РОБОТИЗАЦИИ В ХИМИЧЕСКИХ СИНТЕЗАХ

**Серов Н.Ю., Гимадиев Т.Р., Фатыхова А.А., Адыгамов М.Ш.,
Голубь А.О., Столетов П.А., Штырлин В.Г.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт
им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская 18,
e-mail: Nikita.Serov@kpfu.ru*

В настоящее время использование роботизированных установок в научных исследованиях получает все большую распространенность, что связано с рядом преимуществ. Во-первых, роботизация позволяет проводить большой массив экспериментов в автоматическом режиме, что не только экономит время исследователя, но и минимизирует человеческий фактор, который является существенным при проведении большого числа однотипных экспериментов. Во-вторых, роботизация позволяет минимизировать личное присутствие исследователя во время проведения процесса, что является перспективным в плане работы с вредными и опасными веществами.

Настоящая работа посвящена использованию роботизированных синтезов в химической лаборатории. Эксперименты осуществлялись на роботизированной установке, сделанной на базе автоматизированной системы для ПЦР тестов от компании SmartLifeCare. Анализ образцов после синтеза осуществлялся с помощью ВЭЖХ-системы Knauer Smartline. В качестве реакций для изучения выбраны реакция образования олигопептидов из аминокислоты под действием триметафосфата натрия¹, а также реакция альдольной конденсации с катализом комплексами цинка².

На примере первой реакции было рассмотрено использование роботизированной установки для оптимизации условий синтеза. В качестве варьируемых параметров выступали концентрации (и соотношение) глицина и триметафосфата натрия, количество добавляемой щелочи, температура и время осуществления процесса.

На примере второй реакции рассматривалось использование различных катализаторов (в качестве которых выступали различные аминокислотные комплексы цинка), а также варьирование реагентов (использовались изомерные нитробензальдегиды, бромбензальдегиды; различные кетоны: ацетон, циклопентанон и др.). Кроме того, варьировалась и концентрация катализатора.

Литература

1. Serov N.Yu., Shtyrlin V.G., Khayarov Kh.R., *Amino Acids* 2020, **52**, 811.
2. Dabre T., Machuqueiro M., *ChemInform* 2003, **34**, 1090.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности FZSM-2024-0002.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ КАК ИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

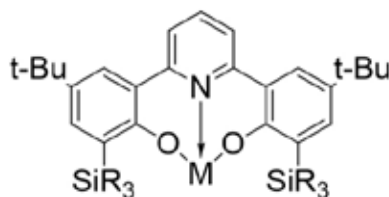
Серова В.А.,^{а,б} Лыков А.В.,^{а,б} Манкаев Б.Н.,^{а,б} Карлов С.С.^{а,б}

^аМосковский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, строение 3
e-mail: valerija.serova@chemistry.msu.ru

^бИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Биоразлагаемые полимеры являются прекрасной альтернативой типичных полимеров на основе α -олефинов, полученных из нефтепродуктов. Основным способом получения биоразлагаемых полимеров является полимеризация с раскрытием цикла (ROP), для которой необходимо присутствие инициатора. В промышленности эту роль выполняет бис-октаноат олова (II).¹ Разработка новых инициаторов на основе менее токсичных металлов является актуальной задачей металлоорганической химии.

Полимеры, полученные на основе алюминий- и галлийсодержащих инициаторов, можно использовать в медицинских и пищевых целях, так как эти металлы являются биосовместимыми.²



M = AlMe, GaCl, GaCH₂SiMe₃

R = Me, Ph

Целью данной работы был синтез новых комплексов алюминия и галлия на основе тридентатных лигандов и исследование их каталитической активности в полимеризации ϵ -капролактона, L- и рац-лактидов, а также их сополимеризации.

Литература

1. Kamber N.E., Jeong W., Waymouth R.M., Pratt R.C., Lohmeijer B.G.G., Hedrick J.L. *Chemical. Reviews*, 2007, **107** (12), 5813.
2. Jianming R., Anguo X., Hongwei W., Hailin Y. *Designed Monomers and Polymers*, 2014, **17** (4), 345..

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-13-00391.

СИНТЕЗ НОВЫХ [1,2,5]ОКСАДИАЗОЛО[3,4-*d*] [1,2,3]ТРИАЗИНОНОВ

Сидунец Ю.А., Ферштат Л.Л.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: ysidunets@ioc.ac.ru

1,2,5-Оксадiazолы (фуразаны) и их N-оксиды (фуроксаны) представляют значительный интерес для получения потенциальных терапевтических агентов или компонентов энергоемких составов. Однако стоит отметить, что направленное получение би- и поликонденсированных структур на основе 1,2,5-оксадiazола изучено сравнительно мало. В настоящей работе нами разработан новый метод синтеза бигетероциклических структур, содержащих триазиноновый фрагмент, аннелированный к гетероциклическому ядру фуроксана и фуразана.

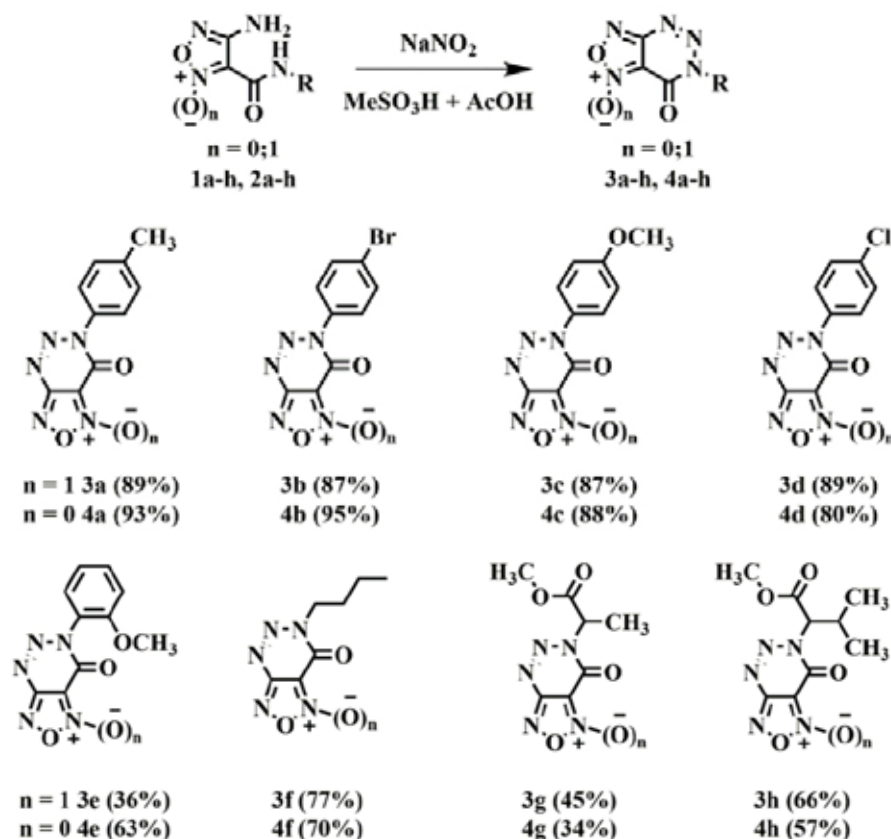


Рисунок 1. Схема синтеза новых триазинов

Строение всех полученных структур было подтверждено с помощью современных физико-химических методов анализа. Для производных фуроксана также проведены исследования по изучению их NO-донорной активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-43-00090.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТРИФЕНИЛФОСФИНА МОЛИБДЕН- И ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИМИ КОМПЛЕКСАМИ

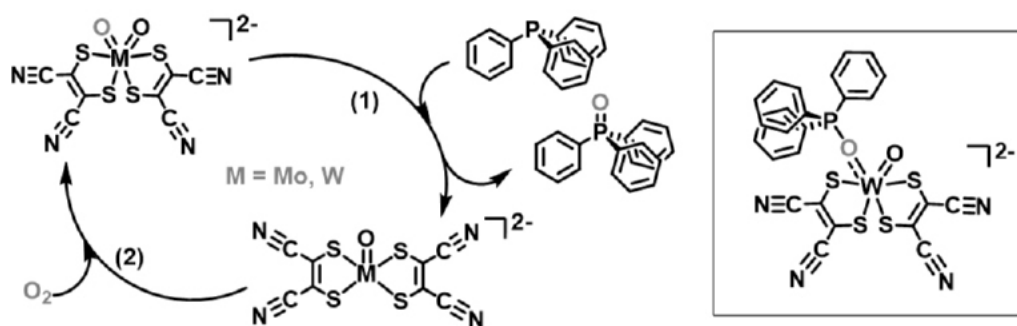
Симонова В.М.,^а Хрипун В.Д.,^б Пестова О.Н.^а

^аИнститут химии Санкт-Петербургского государственного университета,
198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект 26,
e-mail: visucha_sk@mail.ru

^б Университет Сан-Паулу, Сан-Паулу, 05508-900, Бразилия

Модельные комплексы вольфрама и молибдена с различными дитиолоновыми лигандами широко используются для изучения природных ферментов этих металлов¹. Принято считать, что большинство процессов с участием таких ферментов представляют собой оксотрансфер, т.е. перенос атома кислорода к субстрату и обратно². Ранние исследования, проводимые с моделями ферментов, показали, что процессы оксотрансфера являются реакциями 2 порядка. Однако все чаще встречаются сообщения об обнаружении каталитических процессов с участием моделей³.

В данной работе при взаимодействии комплексов $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{MO}_2(\text{mnt})_2]$ (где $\text{M} = \text{Mo}$ or W , $\text{mnt}^{2-} = [\text{C}_2\text{S}_2(\text{CN})_2]^{2-}$) и PPh_3 было обнаружено, что эти процессы являются каталитическим окислением фосфина до фосфинооксида. С помощью ^{31}P ЯМР-спектроскопии только в случае комплекса вольфрама детектировано образование аддукта $[(\text{mnt})_2\text{WO OPPh}_3]^{2-}$.



Литература

1. Hille R. *Trends in Biochemical Sciences*, 2002, **27**, 360–367.
2. Tucci G. C., Donahue J. P., Holm R. H. *Inorganic Chemistry*, 1998, **37**, 1602–1608.
3. Ćorović M. Z., Wiedemaier F., Belaj F., Mösch-Zanetti N. C. *Inorganic Chemistry*, 2022, **61**, 12415–12424

Авторы выражают благодарность Научному парку СПбГУ. Работа была выполнена с использованием оборудования РЦ «МАСВ», «РДМИ», «МРМИ».

СИСТЕМА АТОМОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА И СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ - СОВРЕМЕННЫЙ ФУНДАМЕНТ «АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ»

Сироткин О.С., Сироткин Р.О, Павлова А.М.

*Казанский Государственный Энергетический Университет,
420066, Казань, ул. Красносельская, 51,
e-mail: sirotkin-49@mail.ru*

Кризис в эволюции и становлении фундаментальных основ химии и химического образования достиг своего апогея к концу XX века¹⁻⁸. Это подтверждается не только дефицитом попыток эволюционного развития теории химического строения вещества А.М. Бутлерова (ТХСВ) и созданию системы химических веществ, подобно Периодической системе атомов (физических веществ) Д.И. Менделеева. Продолжаются попытки утверждать отсутствие фундаментальной разницы в природе химической и физической связи, атом называют «молекулой» и приписывают ему наличие химических свойств, которых в рамках ТХСВ А.М. Бутлерова у атома быть не может в принципе и т.д. Эти попытки вступают в очевидное противоречие с фундаментальным достижением двухуровневого взгляда на строение вещества (атом и молекула), заложенного в 1741 году великим русским химиком М.В. Ломоносовым и принятым окончательно в 1860 (Карлсруэ) в виде «атомно-молекулярного учения». Отмечается, что «Химию съела физика»¹ и даже, что «Химия как основополагающая научная дисциплина перестала существовать к концу 20-го века», так как в Брюссельском классификаторе⁹ состоялся факт замены УДК 541 «Теоретическая и общая химия» на УДК 544 «Физическая химия».

Системная работа авторов⁴⁻⁸ в рамках решения означенной выше проблемы химии обеспечила разработку единой модели и системы химических связей и соединений в виде «Химического треугольника», основ теории единой химии и вклад в эволюционное развитие «атомно-молекулярного учения» - как двухуровневого взгляда на строение вещества.

Литература

1. Герц Г.Г. Химия и жизнь, 1984, № 10, с. 22-25.
2. Соловьев Ю.И. Курашов В.И. Химия на перекрестке наук. - М: Наука, 1989. - 192с
3. Методологические проблемы химии. РХЖ, 1996, т.40, № 3, 133 с.;
4. Сироткин О.С. Химия на пороге XXI века. - Казань: КХТИ, 1998. - 120с.
5. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Трубачева А.М. ЖНХ, 2005, Т. 50, № 1, С.71-75.
6. Сироткин О.С. Эволюция теории химического строения вещества А.М. Бутлерова в унитарную теорию строения химических соединений. - М.: ИНФРА, 2013. - 272 с.
7. Сироткин О.С., Сироткин Р.О. Химия. - М.: КНОРУС, 2023. 364 с.
8. Сироткин Р.О., Сироткин О.С. ЖФХ, 2020, Т. 94, № 6, С. 866-872;
9. UDC:Universal decimal classification. Standard edition.2 volumes. London: BSI, 2005.

КОМПОНЕНТЫ ГОМО- И ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ СВЯЗЕЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА В РАМКАХ ИХ ЕДИНОЙ (СМЕШАННОЙ) МОДЕЛИ

Сироткин О.С., Сироткин Р.О, Павлова А.М.

*Казанский Государственный Энергетический Университет,
420066, Казань, ул. Красносельская, 51,
e-mail: sirotkin-49@mail.ru*

Впервые, в рамках единой (смешанной) модели химической связи (ХСв), объединяющей ковалентную, металлическую и ионную ее разновидности¹⁻⁵ получены количественные значения компонент (степеней), определяющих количественный вклад каждой из них в 6216 гомо- и гетероядерных связей различных химических элементов на основе 111 атомов Периодической системы Д.И. Менделеева, за исключением 7 «инертных» атомов. Методики получения количественных значений химических компонент в виде степеней ковалентности (СК), металличности (СМ) и ионности (СИ), определяющих вклад каждой из них в гомо- и гетероядерных связи элементов опираются на совокупность квантово-химических подходов¹⁻⁶ и на разработанную нами в 2005 шкалу уточненных значений их электроотрицательностей (ЭО)².

Особенностью новой уточненной нами в 2023 шкалы ЭО году является монотонное уменьшение величины ЭО ХЭ от максимума у F (3,953) к минимуму у Fr (0,713) справа налево в периодах и сверху вниз в группах Периодической системы Д.И. Менделеева. Причем, в отличие от других известных шкал ЭО, в ней отсутствуют повторяющиеся значения ЭО для всех элементов. В результате, впервые, в виде 112 химических блоков, получены значения компонент ХСв гомо- и гетероядерного состава, охватывающие 6216 возможных их вариантов. Это впервые позволило²⁻⁵ количественно оценить вклад каждой из трех компонент в любую из 6216 химических связей и их общее влияние на структуру (преимущественно ковалентная – молекулярная или металлическая – немолекулярная и т.д.) и свойства (П, П/П и ДЭ и т.д.) веществ и материалов на их основе.

Литература

1. Сироткин О.С. Начала единой химии. Изд. АН РТ «Фэн», Казань, 2003. 252с.
2. Сироткин, О.С., Сироткин. Р.О., Трубачева А.М. ЖНХ, 2005, Т. 50, № 1, С.71-75.
3. Сироткин Р.О., Сироткин О.С. ЖФХ, 2020, Т. 9, № 6, С. 866-872
4. Сироткин О.С., Сироткин Р.О. Химия. – М.: КНОРУС, 2023. - 364 с.
5. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Трубачева А.М. Характеристики гомо- и гетероядерных связей и их влияние на свойства металлических и неметаллических материалов. - КГЭУ, Казань, 2009. - 304с.
6. Сироткин О.С., Глухов Д.В., Назмутдинов Р.Р. Химия и хим. технология, 2004, 47, 8, 149.

ХАЛЬКОГЕННЫЕ СВЯЗИ С УЧАСТИЕМ ИЗОЦИАНИДОВ

Смирнов А.С., Рожков А.В., Крюкова М.А., Бокач Н.А.

Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9.
e-mail: a.s.smirnov@spbu.ru

Халькогенные связи относятся к интенсивно изучаемому в настоящее время виду нековалентных связей¹.

В результате сокристаллизации моно- и диизоцианидов с донорами халькогенной связи – бис-перфторпирид-4-ил- и бис-перфтортолилтеллуридами выделены монокристаллы трёх сокристаллизатов, в которых присутствуют контакты $\text{Te} \cdots \text{C}$, характеризующиеся длиной, существенно меньшей суммы Вандерваальсовых радиусов. Подобное взаимодействие, установленное в кристаллическом состоянии, включающее изоцианиды в качестве акцепторов халькогенной связи (ChV), обнаружено впервые. Ранее было описано лишь образование галогенных связей при участии изоцианидного атома углерода². В докладе обсуждается сила и природа идентифицированных нековалентных взаимодействий с привлечением данных РСА, спектральных методов, а также теоретических расчётов.

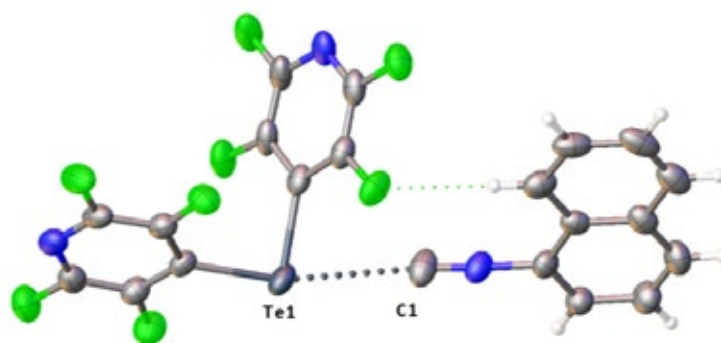


Рисунок 1. Димер, образованный ChV связью в структуре бис-перфторпирид-4-илтеллурида

Литература

1. Mahmudov, K. T.; Gurbanov, A. V.; Aliyeva, V. A.; Guedes da Silva, M. F. C.; Resnati, G.; Pombeiro, A. J. L., *Coordination Chemistry Reviews* 2022, **464**, 214556.
2. Mikherdov, A. S.; Novikov, A. S.; Boyarskiy, V. P.; Kukushkin, V. Y., *Nature Communications* 2020, **11**, 2921.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00075, <https://rscf.ru/project/24-23-00075/>.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ЭНТАЛЬПИЕЙ ПЛАВЛЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЕМ ОБЪЁМА ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт
им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18,
e-mail: AndASokolov@kpfu.ru*

Информация об энтальпиях плавления органических соединений необходима для решения как фундаментальных, так и прикладных задач. Недостатки существующих экспериментальных методов определения этой величины поднимают проблему разработки предсказательных подходов. Однако на данный момент не развиты теоретические представления и не существует эмпирических схем, позволяющих с достаточной точностью предсказывать энтальпии плавления органических соединений.

В настоящей работе рассматривается взаимосвязь между энтальпиями плавления и изменениями объёма при плавлении органических неэлектролитов. Было обнаружено, что при температуре плавления энтальпия плавления несомоассоциированных алифатических и ароматических соединений пропорциональна разности между молярными объёмами жидкости и кристалла¹. При этом коэффициент пропорциональности зависит от формы молекулы и увеличивается при переходе от сферических частиц к длинноцепочечным соединениям. Для количественного описания данной зависимости был введён параметр сферичности, определяющийся как отношение толщины молекулы к её длине (sp). Корреляция, связывающая отношение энтальпии плавления к изменению объёма при плавлении и параметр сферичности, описывается следующим уравнением:

$$\Delta H_m / \Delta V_m = 1.08 \cdot (1 - sp) + 0.35$$

Также в работе были рассмотрены соотношения между изменениями энтальпии и объёма, сопровождающими фазовые переходы в соединениях, образующих жидкие или пластические кристаллы.

Найденные соотношения представляют интерес с точки зрения дальнейшего исследования механизма плавления. Кроме того, установленные зависимости можно использовать для построения фазовых диаграмм и создания систем для хранения тепловой энергии.

Литература

I. Yagofarov M. I., Sokolov A. A., Solomonov B. N. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2024, **188**, 107152.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-43-04412.

СИНТЕЗ 5-[4-(АРИЛСУЛЬФАНИЛ)ФЕНИЛ]-2,2'-БИПИРИДИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРИНОВЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ

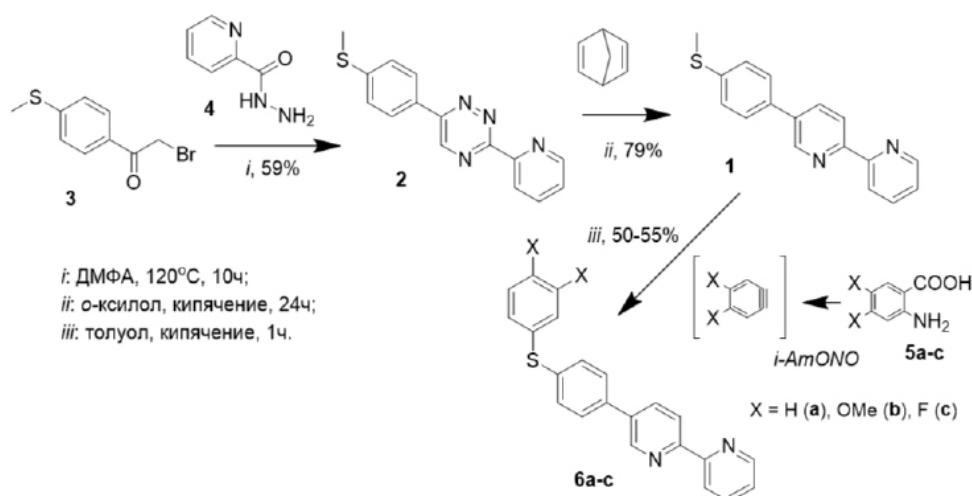
Старновская Е.С.¹, Криночкин А.П.^{1,2}, Рыбакова С.С.¹, Музыка А.Л.¹, Слепухин П.А.^{1,2}, Копчук Д.С.^{1,2}, Зырянов Г.В.^{1,2}, Чупахин О.Н.^{1,2}

¹ Уральский Федеральный университет

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук

*e-Mail: katest5@yandex.ru

Предложен удобный способ получения 5-арил-2,2'-бипиридинов с п-арилсульфанильной группой в ароматическом заместителе. Синтез проводился с использованием промежуточных продуктов аринового синтеза, полученных *in situ*, без использования сложных экспериментальных процедур и дорогостоящих реагентов/катализаторов. Структура одного продукта была подтверждена данными рентгенографии. Этот подход является новым вариантом получения 5-арил-2,2'-бипиридинов с расширенной системой конъюгации.



Структура целевых продуктов была подтверждена методами ЯМР-спектроскопии ¹H, ¹⁹F и ¹³C, масс-спектрометрии и элементного анализа. Кроме того, структура продукта **6a** была дополнительно подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.

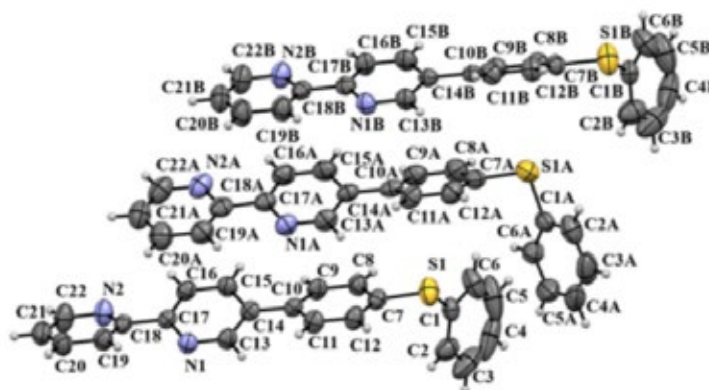


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **6a** в кристалле.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта № 075-15-2022-118

ВЛИЯНИЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ (ГПС)

Казиев Г.З.^а, Степнова А.Ф.^{а,б}, Хрусталеv В.Н.^б

^аМПГУ, 119991, Россия, Москва, ул. Малая Пироговская, 1/1.

E-mail: af.stepnova@mpgu.su

^бРУДН, 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

Синтезированы и исследованы методами РСА, ТГА, ИК- и ЯМР-спектроскопии кислые пентагидраты гексамолибдохромат(III)- (ГПС 1) и гексамолибдокобальтат(III) (ГПС 2) никотиновой кислоты состава $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{Co})\text{Mo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}]\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. На основании полученных экспериментальных и литературных данных¹ был проведен сравнительный анализ зависимости физико-химических свойств веществ от центрального атома. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость физико-химических свойств ГПС от центрального атома

Центральный атом	Ионный радиус, Å	ПД (z2/r)	Длина Э–О связей, (Å)	Термическая устойчивость	Растворимость, (г/мл)	f (мдин/Å)
Cr ³⁺ (к.ч.=6)	0,615 [3]	14,63	1,968 [2]	245 °С	0,042	2,09
Co ³⁺ (к.ч.=6)	0,545 [3]	16,51	1,912	265 °С	0,055	2,67

Повышение термической устойчивости ГПС 2, очевидно, связано с увеличением поляризующего действия (ПД) центрального атома Co³⁺, которое приводит к увеличению f и уменьшению межатомного расстояния связи Co–O (табл.1). Ослабление водородных связей органических фрагментов с гетерополианионом с 1,57 Å в ГПС 1 [2] до 1,67 Å в ГПС 2 вследствие индуктивного эффекта, приводит к повышению растворимости ГПС 2 (0,055 г/мл) по сравнению с ГПС 1 (0,042 г/мл). Аналогичные закономерности для ГПС, подтверждающие принцип транс-влияния, описаны в работах М.А. Порай-Кошица и Л.О. Атовмяна [4].

Литература

1. Cotton F.A., Wing R.M. *Inorgan. Chem.*, 1965, V. 4, p. 865-873.
2. Казиев Г.З., Степнова А. Ф. и др. *Бутлеровские сообщения*, 2019, т.59, №7, с. 50
3. [Электронный ресурс]: URL: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> (дата обращения 26.02.2024)
4. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена –М.: Наука, 1974, с. - 231.

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) С ЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНОМЕТИЛФОСФИНАМИ – ПУТЬ К РАТИОМЕТРИЧЕСКОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

**Стрельник И.Д.,^а Даянова И.Р.,^а Ахмадгалиев К.Д.,^а Герасимов Т.П.,^а
Колесников И.Е.,^б Мусина Э.И.,^а Карасик А.А.^а**

^а Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
420088, Казань, ул. Арбузова 8,
e-mail: igorstrelnik@iopc.ru

^б Ресурсный центр «Оптические и лазерные методы исследования вещества» СПбГУ,
198504, Санкт-Петербург, ул. Ульяновская 5

Синтез и исследование комплексов переходных металлов, проявляющих двухполосную люминесценцию, является актуальной задачей, решение которой может привести созданию новых материалов для измерения температуры субмикронных объектов¹.

В рамках исследований нами получен ряд полиядерных комплексов меди(I) с шести- и восьмичленными циклическими аминотетрафосфинами (Рисунок 1). Были изучены фотофизические параметры комплексов и показано, что они проявляют двухполосную люминесценцию.

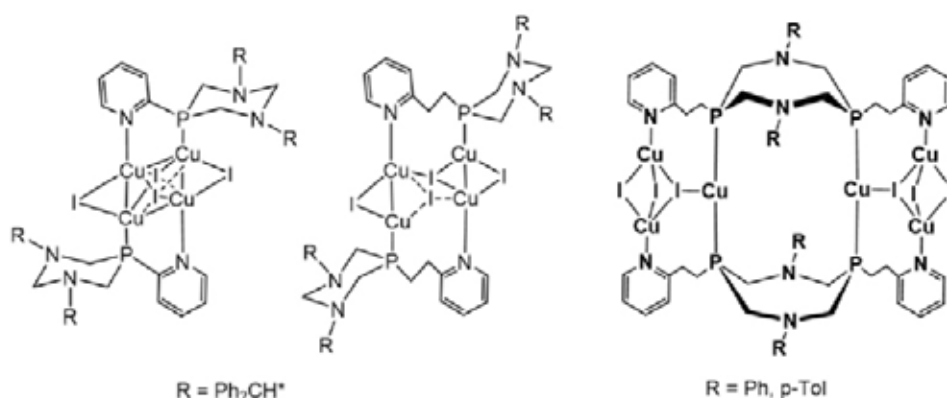


Рисунок 1. Структуры люминесцентных комплексов меди(I) с циклическими аминотетрафосфинами

На основе тетраядерных комплексов меди(I) были получены композиционные материалы, которые представляют интерес как люминесцентные ратиометрические термометры, работающие в диапазоне температур от 77 до 373 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 22-13-00147.

СИНТЕЗ 4-ПИРОН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ЕНАМИНОДИОНОВ

Терёшкина А.А.^а, Обыденнов Д.Л.^б, Сосновских В.Я.^б

^аФГБОУ ВО «Курганский государственный университет»,
640002, Курган, Советская 63/4, e-mail: an-terrr@mail.ru

^бФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Екатеринбург, Мира, 19

4-пирон-3-карбоновые кислоты и их производные являются важными гетероциклическими соединениями, которые представляют интерес для получения биоактивных молекул, включая вещества с противовирусной активностью. При этом сами кислоты остаются малоисследованными и труднодоступными субстратами.

В данной работе был найден удобный метод синтеза 4-пирон-3-карбоновых кислот и их трет-бутиловых эфиров на основе трансформаций енаминодионов **1**. В результате конденсации Кляйзена субстратов **1** в диоксане в присутствии гидрида натрия образуются устойчивые хелатные комплексы **2**, выпадающие в осадок. Обработка соединений **2** насыщенным раствором гидросульфата калия приводит к циклизации с образованием эфиров 4-пирон-3-карбоновых кислот **3**. Перемешивание хелатных комплексов **2** с избытком трифторуксусной кислоты в дихлорметане сопровождается удалением трет-бутильной группы и даёт целевые 4-пирон-3-карбоновые кислоты **4**.

Полученные в работе 4-пирон-3-карбоновые кислоты и их эфиры представляют дальнейший интерес как полифункциональные молекулы для конструирования новых гетероциклических и поликарбонильных структур.

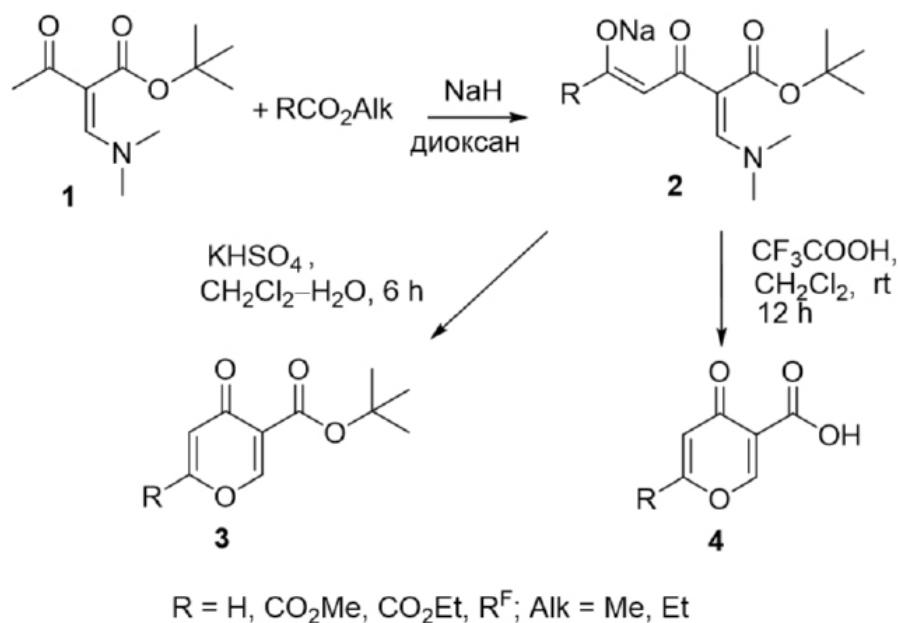


Рисунок 1. Схема получения 4-пирон-3-карбоновых кислот и их производных

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-73-10236.

ДИЗАЙН СВЕТОИСПУСКАЮЩИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ 11 ГРУППЫ С ПИРАЗОЛЬНЫМИ И ПИРАЗОЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Титов А.А., Филиппов О.А., Шубина Е.С.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук,
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
e-mail: tit@ineos.ac.ru

Лиганды на основе пиразола популярны в химии переходных металлов, что связано с их способностью выполнять роль мостикового лиганда и противоиона.¹ Пиразол в NH форме координируется к металлам 11 группы за счет неподеленной пары иминового азота.² В депротонированной форме пиразола происходит образование нейтральных полимерных или циклических комплексов. Биспиразолы позволяют получать металлоорганические каркасы (MOFs).

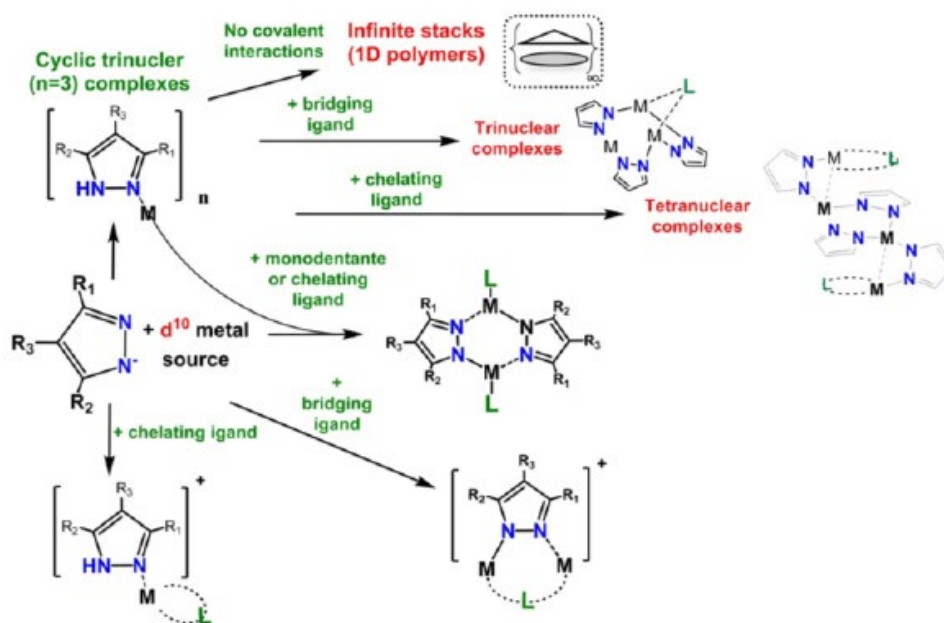


Рисунок 1. Пути формирования пиразолатных комплексов металлов 11 группы.

Управление фотофизическим поведением комплексов возможно за счет модификации пиразолатного лиганда,³ введения вспомогательных N- или P-содержащих лигандов или получения новых ковалентных/нековалентных комплексов⁴ с органическими люминофорами.

Литература

1. Zheng J., Lu Z., Wu K., Ning G. H., Li D. *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 9675.
2. Titova E. M., Titov A. A., Shubina E. S. *Russ. Chem. Rev.* 2023, **92**, RCR5099.
3. Emashova S. K., Titov A. A., Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Godovikov I. A., Godovikova M. I., Dorovatovskii P. V., Korlykov A. A., Filippov O. A., Shubina E. S. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, **9**, 5624.
4. Titov A. A., Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Godovikov I. A., Filippov O. A., Shubina E. S., *Chem. Commun.*, 2024, **60**, 847.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-73-20262.

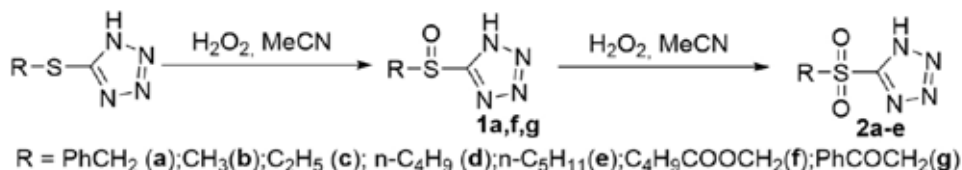
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА 5-АЛКИЛ-СУЛЬФОНИЛ- И 5-АЛКИЛ-СУЛЬФИНИЛ-1H-ТЕТРАЗОЛОВ

Тищенко Е.А., Лукина В.А., Мызников Л.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Московский проспект 24-26
e-mail: lizatishchenko@gmail.com

5-R-сульфонил- и 5-R-сульфинил-1H-тетразолы являются перспективными, но малоизученными соединениями. Эти соединения, благодаря легко уходящей сульфонильной или сульфинильной группе могут быть использованы для получения разнообразно замещенных тетразолов, а также для синтеза других соединений^{1,2,3}. В тоже время синтез сульфонов и сульфоксидов, не содержащих заместителей у атомов азота гетерокольца практически не изучен.

Мы предложили метод синтеза 5-алкил-сульфонил- и 5-алкил-сульфинил-1H-тетразолов, основанный на взаимодействии соответствующего 5-алкилсульфанила-1H-тетразола с 60% раствором H₂O₂ в среде ацетонитрила.



Мы нашли, что в зависимости от условий могут быть получены как

5-алкил-сульфонил-, так и 5-алкил-сульфинил-1H-тетразолы. При помощи квантово-химических расчетов показано, что энергетический барьер окисления сульфанил и сульфинил тетразолов достаточный для того, чтобы можно было выделить продукты полного и частичного окисления.

Также была изучена реакционная способность соответствующих

5-алкил-сульфонил- и 5-алкил-сульфинил-1H-тетразолов на примере реакций алкилирования и нуклеофильного замещения.

Литература

1. Мызников Л.В., Ворона С.В., Артамонова Т.В., Зевацкий Ю.Э. Известия Академии наук. Серия химическая, 2016, **4**, 926.
2. Dong J., Sheng C., Chen Y., Ni C., Tetrahedron Letters, 2023, **115**, 2.
3. Hennesy E.J., Cornebise M., Gingipalli L., Tetrahedron Letters, 2017, **58**, 1710.

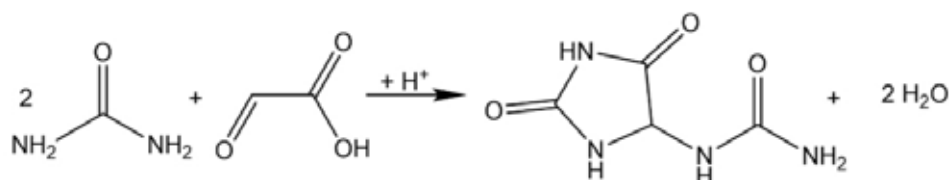
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛЛАНТОИНА: ТЕОРИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Тугульдурова В.П.,^а Котов А.В.,^а Кузнецова Е.Г.,^а Климакина А.В.,^а
Криволапенко П.К.,^а Фатеев А.В.^б

^аНациональный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 36.
e-mail: tuguldurova91@mail.ru

^бТомский государственный педагогический университет, 634061, Томск, ул. Киевская, 60

Аллантоин относится к известным азагетероциклам, представляющий огромный интерес в косметической и фармацевтической промышленности, в том числе в качестве исходного сырья для производства лекарственных препаратов различного действия¹. Промышленное производство аллантаина реализуется различными синтетическими методами, наиболее распространенным и «зеленым» из которых является конденсация глиоксалево́й кислоты с карбамидом в присутствии кислот².



К настоящему времени механизм образования аллантаина в реакции глиоксалево́й кислоты с карбамидом остается неизвестным, не установлены термодинамические и кинетические закономерности данного процесса, до конца неясна ключевая роль протона в протекании реакции.

В данной работе с помощью расчетов электронной структуры композитным методом CBS-QB3 с учетом растворителя моделью СРСМ определены наиболее термодинамически и кинетически вероятные маршруты и промежуточные продукты реакции образования аллантаина в растворе. Экспериментальное подтверждение механизма выполняли путем идентификации интермедиатов, а также установлением кинетических параметров реакции методами ЯМР- и КР-спектроскопии *in situ*.

Литература

1. Becker L.C., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Klaassen C.D., Marks J.G., Shank R.C., Slaga Th.J., Snyder P.W., Andersen F.A. *International Journal of Toxicology*, 2010, **29**, 84S-97S
2. Cativiela C., Fraile J.M., Garcia J., Lazaro B., Mayoral J. A., Pallares, A. *Green Chemistry*, 2003, **5**, 275.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

НОВЫЕ «2+1» ТРИКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТЕХНЕЦИЯ-99,99М И РЕНИЯ С ЖИРНЫМИ КИСЛОТАМИ

**Тюпина М.Ю.,^{a,b} Мирославов А.Е.,^{a,b,c} Сидоренко Г.В.,^{a,b}
Сахоненкова А.П.,^{a,b,c} Гуржий В.В.^c**

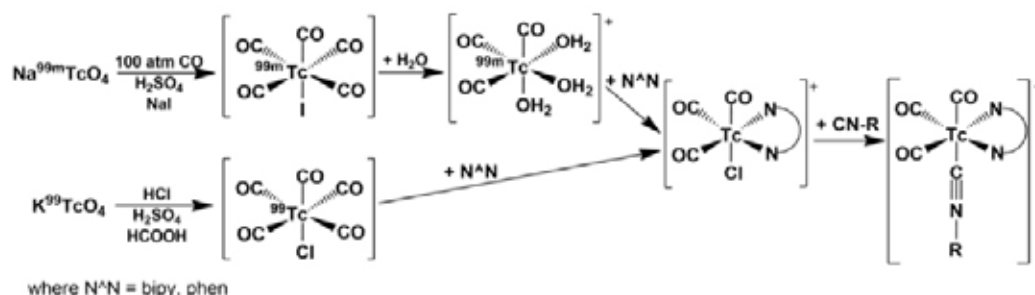
^a АО «Радиевый институт имени В.Г.Хлопина,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский проспект, 28,
e-mail: mtupina@mail.ru

^b Озерский Технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, 456783, Озерск, проспект Победы, 48,

^c Санкт-Петербургский Государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9.

$[M(CO)_3(H_2O)_3]^+$ ($M = Tc$ или Re) является удобным прекурсором для введения $^{99m}Tc(CO)_3$ или $^{186,188}Re(CO)_3$ в биомолекулу. Для введения ядра $M(CO)_3$ в биомолекулу требуется замена трех лабильных аква-групп используют объемные тридентатные лиганды или комбинации моно- и бидентатных лигандов. В этом исследовании мы использовали последний подход для мечения жирных кислот технецием-99m. Ранее мы обнаружили, что трикарбонильные ядра технеция и рения образуют прочные комплексы с комбинацией монодентатного изоцианидного лиганда $CNCH_2COOEt$ и бидентатных (1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридин) лигандов¹.

Целью данной работы была разработка методики получения аналогичных «2+1» трикарбонильных комплексов технеция-99,99м и рения с изоцианидами длинноцепочечных жирных кислот $(CN(CH_2)_4CH(COOMe)SC_{10}H_{21})$, $CN(CH_2)_{10}COOMe$. Процедура представлена на схеме:



Комплексы выделены и охарактеризованы РСА, ИК и ЯМР спектроскопиями, ВЭЖХ и элементным анализом. В ИК спектре комплексов три полосы, характерные для трикарбонильной структуры. Координация изоцианидной группы показана 1H ЯМР спектроскопией. Измерена липофильность комплексов технеция.

Литература

1. Sidorenko G.V., Miroslavov A.E., Tyupina M.Yu., Gurzhiy V.V., Sakhonenkova A.P., Lumpov A.A., Inorg. Chem., 2023, **62**, 15593.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00057.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ, ЛАБИЛЬНОСТЬ И СТРУКТУРА ГОМО- И ГЕТЕРОЛИ- ГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОКСОВАНАДИЯ(IV) С АРОМАТИЧЕСКИМИ N-ДОНОРАМИ И АМИНОКИСЛОТАМИ

Уразаева К.В., Серов Н.Ю., Бухаров М.С., Гилязетдинов Э.М., Штырлин В.Г.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт
им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18,
e-mail: urazaevakira19@gmail.com*

Комплексные соединения оксованадия(IV) являются очень перспективными для лечения различных заболеваний. В литературе описаны соединения этого металла, обладающие доказанной *in vitro* биологической активностью в отношении опухолевых клеток¹, а также эффективные при лечении диабета II типа².

Особый интерес для решения этих проблем представляют гетеролигандные комплексные соединения оксованадия(IV). В настоящей работе методами спектрофотометрии, ЯМР-релаксации и ЭПР изучены равновесия, протекающие в системах оксованадий(IV) – ароматические

N-доноры – аминокислоты при 25.0°C на фоне 1.0 М KNO₃. При помощи смоделированной и распечатанной на 3D-принтере приставки для ЯМР-ампулы определены параметры лабильности ряда изученных координационных соединений. Результаты экспериментов обработаны с помощью программы STALABS^{3,4}, что позволило определить составы и константы устойчивости всех комплексных форм, присутствующих в данных системах. Структуры реагентов, интермедиатов и конечных продуктов реакций были оптимизированы по программе ORCA⁵ методом DFT на уровне B3LYP/def2-TZVPP с учетом эффектов среды в континуальной модели растворителя C-PCM.

Полученные в ходе настоящего исследования результаты необходимы для разработки новых лекарственных препаратов на основе соединений оксованадия(IV).

Литература

1. Bishayee A., Waghray A., Patel M. A., Chatterjee M. *Cancer Lett*, 2010, **294**(1), 1-12.
2. Mehdi M.Z., Vardatsikos G., Pandey S. K., Srivastava A.K. *Biochem*, 2006, **45**(38), 11605-11615.
3. Krutikov A.A., Shtyrin V.G., Spiridonov A.O., Serov N.Yu., Il'yin A.N., Gilyazetdinov E.M., Bukharov M.S. *Journal of Physics: Conference Series*, 2012, **394**(1), 012031.
4. Shtyrin V.G., Gilyazetdinov E.M., Serov N.Yu., Pyreu D.F., Bukharov M.S., Krutikov A.A., Aksenin N.S., Gizatullin A.I., Zakharov A.V. *Inorg. Chim. Acta*, 2018, **477**, 135-147.
5. Neese F. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci*, 2012, **2**, 73-78.

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ Cu-Rh, Cu-Ru И Ni-Ru ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Филатов Е.Ю.^а, Бородин А.О.^а, Костин Г.А.^а, Урлуков А.С.^б,
Потемкин Д.И.^б, Корнев С.В.^а

^аИХХ СО РАН, проспект Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: decan@niic.nsc.ru

^бИК СО РАН, проспект Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

Разработка способов получения метастабильных твердых растворов представляет фундаментальный и практический научный интерес. При замещение в кристаллической решетке одного металла другим возможно проявление синергетического эффекта, например увеличение каталитической активности по сравнению с монометаллическими образцами.

В данной работе проведен синтез различных комплексных соединений, содержащих в качестве лигандов воду, оксалат-ион, аммиак, этилендиаммин, имидазол: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{RuNOCl}_5]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{RuNOCl}_5]$, $[\text{Cu}(\text{En})_2][\text{RuNOCl}_5]$, $[\text{Ni}(\text{En})_3][\text{RuNOCl}_5]$, $[\text{Cu}(\text{Im})_4][\text{RuNOCl}_5]$, $[\text{Ni}(\text{Im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHNi}(\text{En})_2]$. Изучен процесс их термического разложения с установлением промежуточных и конечных продуктов термоллиза.

В системе Cu-Ru максимальное вхождение меди в структуру рутения составило 5 ат.% при термоллизе $[\text{Cu}(\text{En})_2][\text{RuNOCl}_5]$ как в инертной, так и восстановительной атмосфере.

В системе Ni-Ru удалось получить однофазный метастабильный твердый раствор $\text{Ni}_{0.50}\text{Ru}_{0.50}$ (ГПУ, $a = 2.6137$, $c = 4.2012$ Å, $V/Z = 12.437$ Å³) при медленном нагреве (1 град/мин) $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHNi}(\text{En})_2]$ в атмосфере водорода до 205 °С. Наносплав $\text{Ni}_{0.50}\text{Ru}_{0.50}$, приготовленный на носителе (Al_2O_3), показал активность в реакции метанирования СО выше, чем монометаллические аналоги. При этом было установлено, что наносплав сохраняет свою структуру в процессе каталитической реакции, не проявляя признаков расслоения.

Проведено исследование кинетики распада метастабильного твердого раствора $\text{Ni}_{0.50}\text{Ru}_{0.50}$ в изотермических условиях методом in situ РФА. Показано, что данное расслоение протекает при температурах выше 500 °С по бинодальному механизму.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-20203)
<https://rscf.ru/project/221-73-20203/>

ДБУ-ПРОМОТИРУЕМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-АЛКИЛ-2-АЗАБУТА-1,3-ДИЕНОВ В ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРРОЛА И 1H-ЦИКЛОПЕНТА[С]ПИРИД-1-ОНА

**Филиппов И.П., Ростовский Н.В., Захаров Т.Н., Гришин А.В.,
Новиков М.С., Хлебников А.Ф.**

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб. 7–9,
e-mail: i.filippov@spbu.ru

2-Азабута-1,3-диены являются эффективными субстратами для построения широкого круга гетероциклических структур. Удобный подход к синтезу 2-азабутадиенов заключается в Rh(II)-катализируемой реакции диазосоединений **1** с 2H-азиринами **2**.¹

Недавно нами было показано, что 4-алкил-2-азабута-1,3-диены **3** под действием основания ДБУ вступают в 1,5-циклизацию с образованием производных 1-пирролина **4** с высокими выходами и широким кругом вводимых заместителей (рис.1, *путь а*).² При введении цикlopентильного заместителя в четвертое положение азабутадиена **3'** под действием ДБУ происходят другие циклизации – в качестве продуктов были получены производные цикlopентапиридоны **5** и 3-гидрокси-1-пиррола **6** (рис.1, *путь б*). С умеренными выходами удалось синтезировать ряд производных пиридоны, данная реакция оказалась ограничена с точки зрения вводимых заместителей. Механизмы образования пирролинов **4**, пиридонов **5** и пирролов **6** предложены на основании контрольных опытов и квантово-химических расчётов.

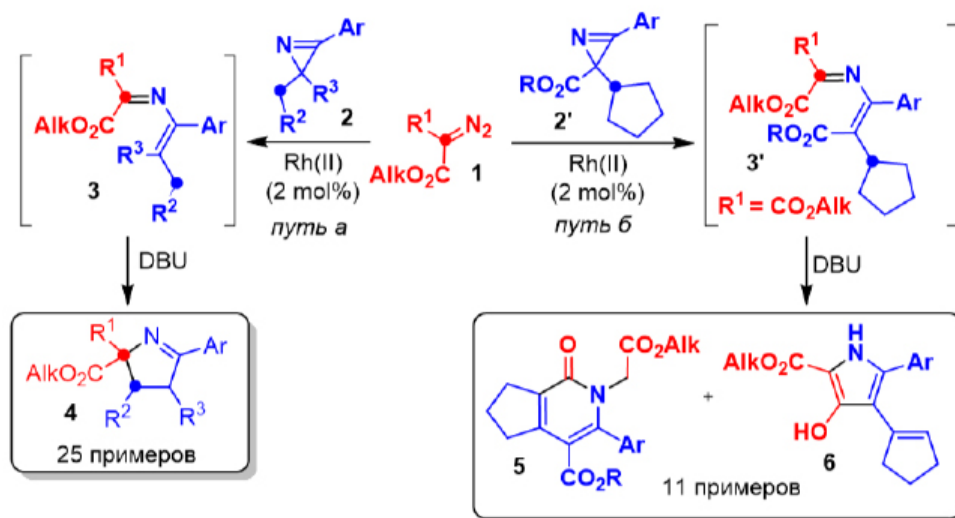


Рисунок 1. ДБУ-промотируемые циклизации 4-алкил-2-азабута-1,3-диенов

Литература

1. Rostovskii, N. V.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F. *Organics* 2021, **2**, 313.
2. Filippov, I. P.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F.; Rostovskii, N. V. *J. Org. Chem.* 2022, **87**, 8835.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10184.

ПРЕДСКАЗАНИЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ ДЕСКРИПТОРОВ ХЛОРИРОВАННЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Фролов Д.С.^а, Седов И.А.^{а,б}

^аАНО ВО «Научно-технологический университет «Сириус»,
354340, Российская Федерация, Краснодарский край, федеральная территория «Сириус», Олимпийский пр., д.1;
e-mail: sterolose@gmail.com

^бФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

Хлорпроизводные полициклических ароматических углеводородов (Cl-PAH) являются распространенными органическими загрязнителями, проявляющими токсические и канцерогенные свойства. Характеристики, получаемые в результате квантовохимических расчетов, могут быть использованы для вычисления различных физико-химических свойств Cl-PAH или в качестве дескрипторов в корреляциях QSAR. Однако высокоточные методы квантовой химии являются вычислительно затратными, что не позволяет применять их для генерации дескрипторов больших наборов молекул. Интересным подходом к снижению вычислительных затрат является метод Δ -машинного обучения¹, который заключается в уточнении результатов относительно малозатратных полуэмпирических методов до уровня *ab initio* с помощью предварительно обученной на тренировочном наборе модели.

Нами были проведены расчеты для более чем 3000 молекул Cl-PAH, включающие оптимизацию геометрии и расчет энергии и частот колебаний с помощью полуэмпирического метода GFN2-xTB, а также оптимизацию геометрии и расчет энергии методом DFT с пространственно-разделенным гибридным функционалом. На полученном датасете был протестирован и сопоставлен ряд моделей машинного обучения, в том числе Δ -обучения на основе искусственных нейронных сетей, для предсказания результатов квантовохимических расчетов свойств Cl-PAH на более высоком уровне теории. Изучена применимость вычисленных с помощью рассмотренных моделей дескрипторов для предсказания токсичности данных соединений и их аффинности к рецептору ароматических углеводородов AhR.

Результаты получены в рамках реализации государственной программы федеральной территории «Сириус» «Научно-технологическое развитие федеральной территории «Сириус».

Литература

I. Atz K, Isert C, Böcker MN, Jiménez-Luna J, Schneider G. Δ -Quantum machine-learning for medicinal chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, **24**(18), 10775-83.

ФИБРИЛЛООБРАЗОВАНИЕ СЫВОРОТОЧНЫХ АЛЬБУМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ЛИГАНДОВ С РАЗЛИЧНОЙ АФФИННОСТЬЮ

Хайбрахманова Д.Р., Никифорова А.А., Седов И.А.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет,
420008, Казань, Кремлевская 29/1,
e-mail: diliara.khaibrakhmanova@gmail.com*

Амилоидные фибриллы представляют собой агрегаты белков с упорядоченной кросс-бета-структурой. Изучение влияния веществ различной природы на процесс фибриллообразования является актуальной задачей, связанной с поиском соединений, обладающих антиамилоидной активностью, с возможным их применением для терапии неизлечимых в настоящее время болезней, таких как болезнь Альцгеймера и другие.

В настоящей работе изучено фибриллообразование сывороточных альбуминов из организмов быка и человека. Фибриллы были получены путем инкубирования растворов белка при повышенной температуре с добавлением разного количества веществ с различной аффинностью к альбумину. С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии были записаны кривые денатурации альбуминов в присутствии тех же веществ и определена доля денатурированной формы белка при температуре инкубации.

Анализ полученных кинетических кривых фибриллообразования показал, что процесс имеет первый порядок по белку. Конечный выход фибрилл в отсутствие лигандов также пропорционален исходной концентрации белка. В присутствии же высокоаффинных лигандов, сдвигающих пик денатурации в высокотемпературную область, наблюдается снижение выхода фибрилл и скорости их роста. При этом начальная скорость роста фибрилл прямо пропорциональна доле денатурированной формы альбумина, а их конечный выход обнаруживает выраженную нелинейную корреляцию с этой величиной.

Таким образом, соединения, прочно связывающиеся с нативной формой белка, эффективно подавляют образование фибрилл. Это обусловлено термодинамическим фактором – снижением равновесной доли денатурированной формы белка, участвующей в процессе роста фибрилл, а также смещением равновесия между фибриллами и мономерным белком, определяющего конечный выход фибрилл. Такие вещества могут быть перспективными ингибиторами амилоидной агрегации глобулярных белков, а метод дифференциальной сканирующей калориметрии может использоваться для их идентификации и скрининга.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-10084.

РАДИКАЛЬНАЯ БИФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

Харламова А.Д., Абель А.С., Аверин А.Д., Белецкая И.П.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

Бифункционализация олефинов является удобным методом получения сложных молекул, так как позволяет одновременно вводить в структуру молекулы сразу два заместителя разной природы. В последние годы в данной области активно применяются фотокаталитические методы, которые позволяют проводить реакции с участием радикалов в мягких условиях под действием видимого света и охватывают более широкий спектр субстратов, по сравнению с классическими подходами.

В данной работе исследована фоторедокс-катализируемая реакция радикального арилирования различных стиролов и малеимидов солями диазония (реакция Меервейна, схема 1).

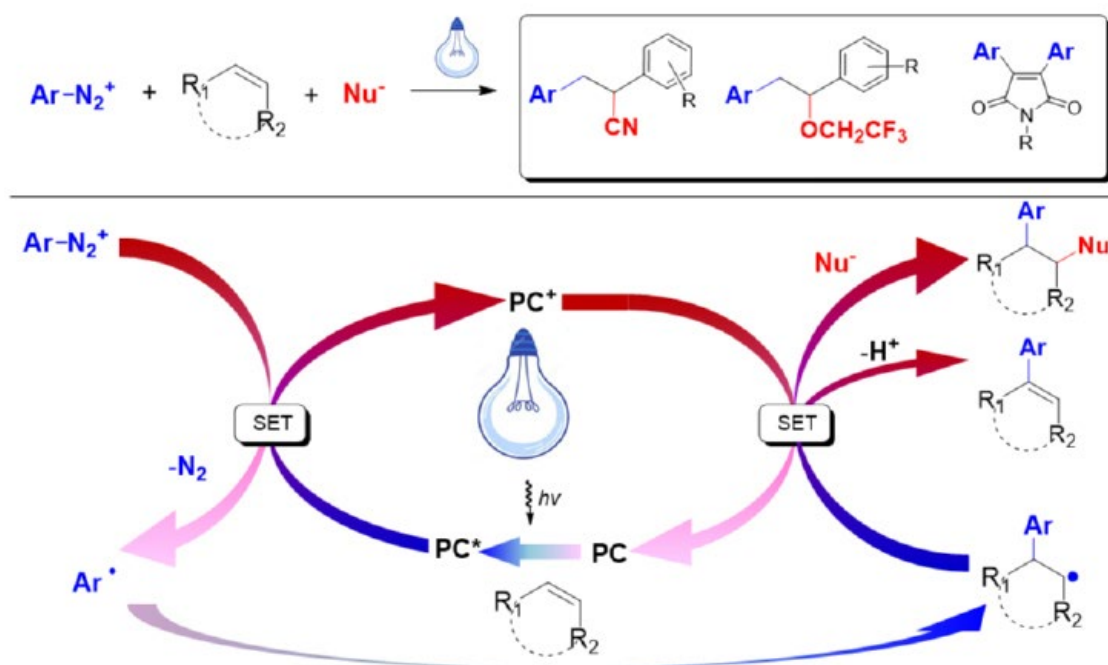


Схема 1. Механизм фоторедокс-катализируемой реакции Меервейна.

Найдены условия проведения бифункционализации стиролов солями диазония с использованием таких нуклеофилов, как цианид-анион и трифторэтанол под действием видимого света в присутствии фотокатализатора. Также выявлено, что фотоиндуцируемое диариллирование малеимидов протекает в мягких условиях без фотокатализатора, что позволяет получать диарилзамещенные малеимиды – предшественники биологически активных молекул.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 24-43-00069).

РАЗРАБОТКА СЕНСОРА ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ДИАДЫ BODIPY-DPA

Хчоян А.Г.,^{а, б} Пахомов А.А.,^{б, в} Белова А.С.,^б Кононевич Ю.Н.,^б Ионов Д.С.,^г
Максимова М.А.,^{б, д} Музафаров А.М.^{б, е}

^аРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
e-mail: khchoyan.arevik@mail.ru

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

^вИнститут биоорганической химии РАН

^гНИИЦ "Курчатовский институт", Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, Центр Фотохимии

^дМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова

^еИнститут синтетических полимерных материалов РАН

Соединения на основе 9,10-дифенилантрацена (DPA) **1** (рис. 1, А) часто используются в биологических исследованиях, что обусловлено их оптическими свойствами: фотостабильностью, высоким квантовым выходом и коэффициентом экстинкции. Было обнаружено, что синглетный кислород ($^1\text{O}_2$) эффективно связывается с 9,10-дифенилантраценом **1** (рис. 1, А)¹. Благодаря этому производные DPA можно применять в качестве сенсора для детектирования $^1\text{O}_2$.

BODIPY **3** (рис. 1, Б) и многие из его производных находят применение в качестве флуоресцентных красителей с уникальными свойствами: высоким квантовым выходом флуоресценции, высокой растворимостью во многих растворителях, а также низкой токсичностью для тканей².

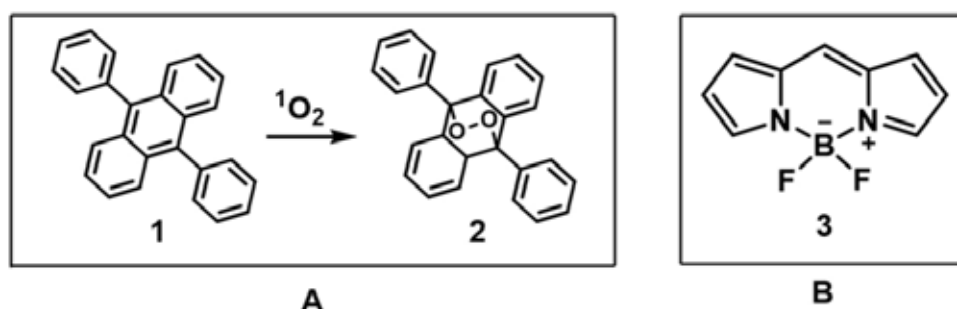


Рисунок 1. А - Взаимодействие 9,10-дифенилантрацена **1** с синглетным кислородом.

Б - Химическая структура BODIPY **3**

В данной работе был синтезирован сенсор для детектирования синглетного кислорода на основе ковалентно-связанных DPA и BODIPY. Также были изучены фотофизические свойства полученной диады, в которой фрагмент молекулы DPA действует как сенсор на $^1\text{O}_2$, а BODIPY – как эталонный краситель.

Литература

1. Aubry, J.-M., Pierlot, C., Rigaudy, J. & Schmidt, R *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 668–675.
2. Callaghan, S. et al. *ChemPhotoChem*, 2021, **5**, 131–141.

СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ α -АМИНОКИСЛОТ И ИХ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ

Цалоев А.Т.,^{a,б} Гугкаева З.Т.,^а Ларионов В.А.,^а Малеев В.И.^а

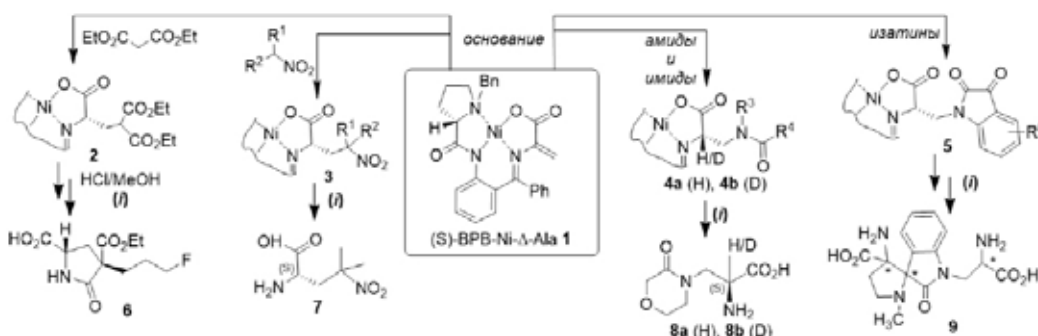
^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук,
119334, Москва, ул. Вавилова 28, стр. 1

^бООО «АФС-технологии», 141400, Химки, ул. Рабочая 2а, корп. 1
e-mail: chemalan@mail.ru

Хиральные неприродные α -аминокислоты и их дейтерированные аналоги находят широкое применение в биохимии, фармацевтике, катализе и исследовании процессов метаболизма в живых организмах.^{1,2}

Одним из наиболее популярных и фундаментальных методов образования связей C-C и C-N является реакция Михаэля. Благодаря атом-экономичности и легкодоступности реагентов она считается одним из основных способов получения производных α - и β -аминокислот.³

В данной работе было исследовано присоединение различных амидов, имидов, изатинов, нироалканов и СН-кислот к активированной двойной связи хирального комплекса (S)-BPB-Ni- Δ -Ala **1** (Схема).



Во всех случаях реакции проводились в присутствии оснований, продукты **2-5** получались с высокой диастереоселективностью ($dr > 20:1$) и выходами 55–96%. Разложение комплексов **3**, **4a** и **4b** приводило к соответствующим α -аминокислотам **7**, **8a** и **8b** с выходами 85–95%. Хиральные α -аминокислоты **6** и **9** были получены модификацией продуктов **2** и **5** с последующим гидролизом в кислых средах.

Литература

1. Viso A., de la Pradilla R.F., García A., Flores A. *Chem Rev.*, 2005, **105**, 3167.
2. Viso A., de la Pradilla R.F., Tortosa M., García A., Flores A. *Chem. Rev.*, 2011, **111**, PR1.
3. Rulev A.Y. *Russ. Chem. Rev.*, 2011, **80**, 197.

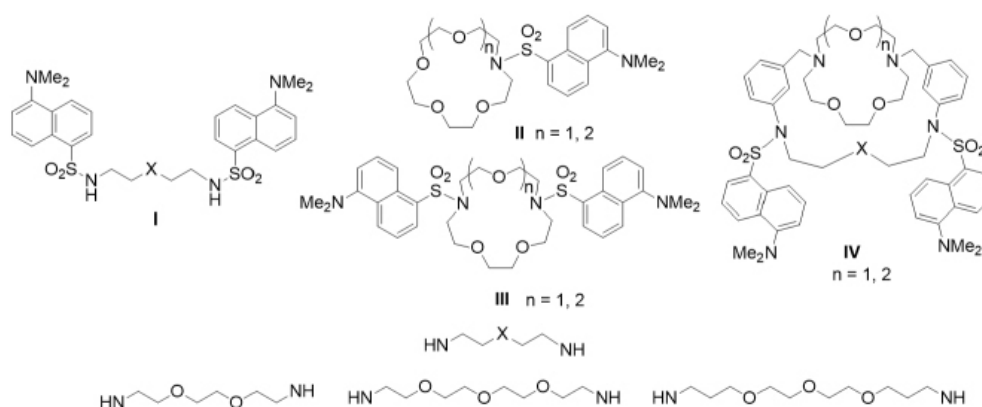
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 23-73-00073.

ДАНСИЛ-СОДЕРЖАЩИЕ ЛИНЕЙНЫЕ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИОКСАДИАМИНЫ – ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Черниченко Н.М., Калинина М.А., Аверин А.Д., Белецкая И.П.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3,
e-mail: natashachernichenko@gmail.com

Разработка флуоресцентных сенсоров на катионы металлов представляет собой актуальное направление в современной химии. В наших исследованиях широко используются методы палладий-катализируемого аминирования для образования связи С-N с целью модификации макроциклических и макробикалических соединений. Таким способом были получены соединения на основе диазакраун-эфиров¹ и триазамакробических соединений^{2,3}. В данной работе систематизированы данные по возможностям флуоресцентного детектирования катионов металлов производными линейных и макроциклических производных полиоксадиаминов, содержащих в своем составе в качестве флуорофорного фрагмента 5-(диметиламино)нафтален-1-сульфонильную (дансильную) группу. Показано, что селективность определения катионов металлов зависит от структуры детектора, в наибольшей степени исследованные соединения пригодны для детектирования Cu(II), Al(III), Hg(II).



Литература

1. Averin A.D., Chernichenko N.M., Shevchuk V.N., Maloshitskaya O.A., Denat F., Beletskaya I.P. *Macroheterocycles*, **2018**, 11, 141.
2. Chernichenko N.M., Shevchuk V.N., Averin A.D., Maloshitskaya O.A., Beletskaya I.P. *Synlett*, **2017**, 28, 2800.
3. Chernichenko N.M., Averin A.D., Beletskaya I.P. *Lett. Org. Chem.*, **2018**, 15, 425.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ БЫСТРЫЙ И ЭКОЛОГИЧНЫЙ СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ ДИАРИЛПИ- РАЗОЛОВ (1,5) ИЗ (1,3) КАК МЕТОД ПЕРИФЕРИЙНОЙ ДИВЕРСИФИКАЦИИ ПИРАЗОЛЬНОГО ФРАГМЕНТА В МОЛЕКУЛАХ

Шайдуллин Р.Р., Галушко А.С., Власова Ю.С., Анаников В.П.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: carbanod@ioc.ac.ru*

Тип молекулярного редактирования, основанного на изомеризации веществ, позволяет расширить количество исследуемых объектов, не применяя новых субстратов. Тем самым, периферийная диверсификация пиразолов на поздней стадии синтеза может ускорить темпы открытия новых лекарств и агрохимикатов. В связи с этим возникает потребность в разработке методологии быстрой изомеризации пиразолов с минимальным количеством сопутствующих веществ для упрощения выделения продукта.

N-Ar фрагменты структуры встречаются в фармакологических препаратах, например, в таких как Celecoxib, CDPPB, Lonazolac, Mepirizole, Rimonabant, Difenamizole и реакция изомеризации позволила бы создать новые методы синтеза. Малая изученность реакции изомеризации пиразолов с арильными группами, вероятнее всего, связана с высокой энергией активации (выше 50 ккал/моль). Расчетные в данном исследовании результаты показывают для реакции изомеризации пиразолов высокие энергетические барьеры порядка 58 ккал/моль, поэтому для проведения реакции изомеризации по двум соседним атомам азота арилпиразолов, понадобятся высокие температуры (>400 °C).

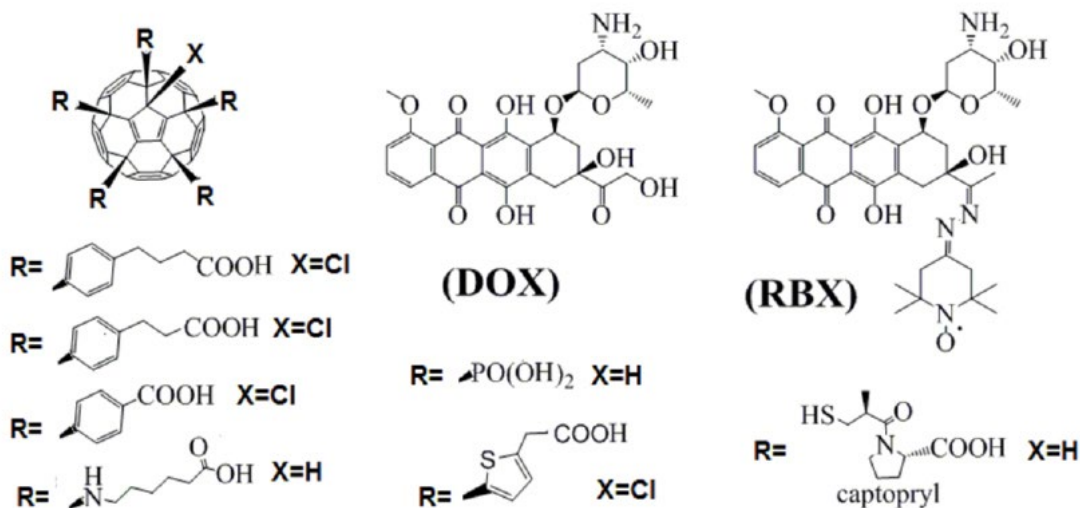
Чтобы расширить рамки этого превращения и обобщить условия, мы стремились добиться получения продуктов изомеризации с препаративными выходами при высоких температурах (420-500 °C) с применением капилляров из химического стекла. Также проведена корреляция между расчетной энергией активации и степенью превращения пиразолов. Важно отметить, что такие превращения пиразолов создают основу для расширения стратегии синтеза важных фармацевтических препаратов и материалов.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ АДДУКТОВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА С ТЕРАПЕВТИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫМИ АНТИОКСИДАНТАМИ

Шестаков А.Ф.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук,
пр. Ак Семенова, 1, Черноголовка, 142432
e-mail: a.s@icp.ac.ru

Совместное использование водорастворимых производных фуллерена вместе с антиоксидантами доксорубицином (DOX) и рубоксилом (RBX) позволяет снизить их цитотоксичность и в ряде случаев увеличить терапевтическую активность *in vivo*¹. Проведенное квантово-химическое моделирование методом функционала плотности РВЕ строения водорастворимых производных фуллеренов позволило выявить структуру, обладающую максимальной энергией связывания с молекулой антиоксиданта. Эта энергия в общем случае не коррелирует с числом образующихся межмолекулярных водородных связей в аддукте, так как большое значение имеет структурная комплементарность композиции. Наибольшая энергия связывания достигает величины порядка 35 ккал/моль. При этом, не всегда диссоциация одной из карбоксильных групп приводит к усилению связывания в аддукте из-за сопутствующих эффектов структурного искажения.



Литература

1. О. А. Краева, Е. А. Хаккина, Н. А. Емелианов, А. Ф. Шестаков, Д. В. Мещенко, Р. А. Трошин. *Mendeleev Commun.*, 2024, **34**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-43-08005.

СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ДИГЕТАРИЛМЕТАНОВ ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3,3-ДИЭТОКСИ-1-ПРОПАНА

**Шибаета К.О.,^{а,в} Волина Н.Е.,^б Смолобочкин А.В.,^в Газизов А.С.,^в
Бурилов А.Р.,^в Пудовик М.А.^в**

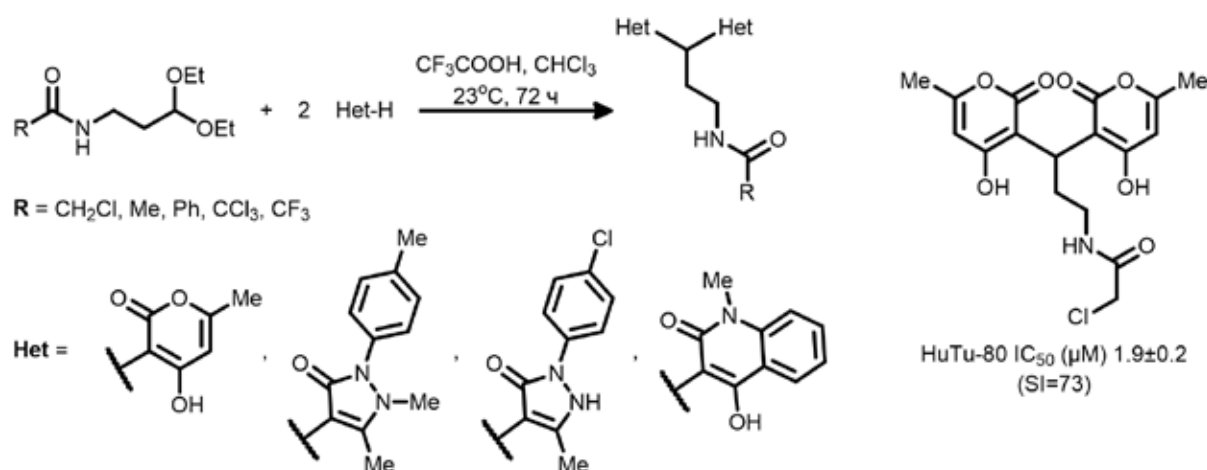
^а Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Российская Федерация, Казань, ул. К. Маркса, 68
e-mail: shikaol@yandex.ru

^б Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Российская Федерация, Казань, ул. Кремлевская, 18

^в ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, Российская Федерация, Казань, ул. Арбузова, 8

Серьезной проблемой современного здравоохранения является терапия злокачественных новообразований, в связи с чем создание новых типов высокоэффективных и селективных противоопухолевых агентов представляет собой одну из приоритетных задач современной органической и медицинской химии.

Нами был разработан подход к синтезу ранее неизвестных производных дигетарилметана, основанный на взаимодействии гетероциклических соединений с *N*-замещенными аминокеталами, получен широкий ряд этих соединений и изучена их цитотоксичность в отношении опухолевых и нормальных клеточных линий. Соединения-лидеры проявляют сравнимую с Доксорубицином цитотоксичность в отношении клеток HuTu 80 и M-HeLa, являясь при этом, в отличие от Доксорубина, малотоксичными в отношении нормальных клеток.



Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в ФИЦ «Казанский научный центр» (соглашение № 075-15-2022-1128 от 30.06.2022г.).

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЧАСТИЦЫ-КОНТЕЙНЕРЫ ИЗ КРЕМНЕЗЕМА: СИНТЕЗ НА ГИБРИДНЫХ ТЕМПЛАТАХ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Дементьева О.В., Шишмакова Е.М., Ивченко А.В., Рудой В.М.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: dema_ol@mail.ru*

Проблемы множественной лекарственной устойчивости опухолевых клеток и патогенных микроорганизмов, а также рационального применения лекарственных препаратов относятся к числу наиболее актуальных в области современной медицины. Достижение серьезного прогресса в их решении невозможно без использования новых носителей, позволяющих обеспечить доставку и контролируемое высвобождение лекарств, а также сочетать различные терапевтические методы.

В докладе обсуждается новая концепция золь–гель капсулирования, основанная на использовании в качестве темплатов при синтезе мезопористых частиц-контейнеров (МЧК) из кремнезема мицелл или везикул дифильных антисептиков, содержащих несколько разных биологически активных соединений. Ими могут быть как антибактериальные препараты (включая те, чье действие реализуется по иным, чем у антисептиков, механизмам), так и вещества, оказывающие противовоспалительный, ранозаживляющий и другие эффекты. Использование таких МЧК и созданных на их основе композитных материалов должно обеспечить контролируемое высвобождение загруженных соединений и их сочетанное действие.

Преимущества и перспективы этой концепции будут продемонстрированы на примере МЧК, синтезированных на гибридных темплатах, представляющих собой мицеллы четвертичных аммониевых оснований типа мирамистина и его аналогов, содержащие гидрофобный биологически активный солюбилизатор.

Основное внимание планируется уделить анализу экспериментальных данных о взаимосвязи состава темплата, условий формирования МЧК (соотношения и природы компонентов реакционной системы, pH среды, температуры процесса и др.), их структурноморфологических характеристик и содержания капсулируемых биологически активных соединений.

ОБ ИЗУЧЕНИИ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ НАД РАЗБАВЛЕННЫМИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ НЕКОТОРЫХ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ

Шуба А.А.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
394000, Воронеж, Проспект Революции 19,
e-mail: shuba@vsuet.ru*

Изучение свойств бинарных и многокомпонентных водных растворов является важным для правильной оценки реакционной способности веществ в различных средах, разработки аналитических методик определения состава и содержания компонентов в реальных объектах сложных по составу, проектирования технологических линий. Однако, в настоящее время свойства многих водных растворов веществ и ограниченно смешивающихся жидкостей изучены с большим интервалом по концентрациям. Для оценки параметров сильно разбавленных растворов веществ, в основном, используют приближение идеальных растворов, хотя на практике оно зачастую не выполняется. Поэтому оценка свойств разбавленных растворов является важной и актуальной, например, для разработки методик анализа, где аналитами являются газы и пары летучих соединений. Удобным и практичным является применение новых инструментальных подходов, позволяющих по косвенным показателям оценить изменение свойства в системе.

В связи с этим цель работы заключалась в оценке давления паров над разбавленными водными растворами летучих соединений (спиртов, кетонов, карбоновых кислот) методом пьезокварцевого микровзвешивания.

Были изучены водные растворы (или смеси с водой) летучих соединений C_2-C_5 (спиртов, кетонов, карбоновых кислот) в диапазоне концентраций 0-1 масс. % с шагом 0,01%, в диапазоне 1-10 масс. % с шагом в 1 %. Для каждой смеси и раствора определены температуры кипения. Давление паров над растворами (или смесями) оценивали косвенно по сигналам пьезокварцевых резонаторов с гидрофильными покрытиями на основе глубоких эвтектических растворителей.

Установлено, что для всех изученных веществ наблюдается максимум температуры кипения и давления паров в интервале 0,01-0,1 масс. %, что может указывать на образование азеотропных смесей, либо на различную степень структуризации растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-76-10048.

СИНТЕЗ НОВЫХ КАРБОРАНИЛ-КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

**Эрдели К.Э.,^{а,б} Тимофеев С.В.,^б Ануфриев С.А.,^б
Насырова Д.И.,^{в,г} Сиваев И.Б.^{а,б}**

^а Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

^б Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук, Москва, Россия

^в Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

^г Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141700, Институтский пер., 9, г. Долгопрудный, Московская область, Россия
e-mail: erd.cyrill@gmail.com

Карбораны — это полиэдрические бор-углеродные молекулярные кластеры, которые являются привлекательными в качестве лигандов благодаря своей уникальной геометрии, электронным свойствам и широким возможностям к функционализации¹.

Несмотря на широкую известность карбеновых лигандов карборанил-карбеновые лиганды изучены достаточно слабо, хотя могут проявлять интересные каталитические и биологически активные свойства^{2,3}.

В данной работе нами были синтезированы карборан-карбеновые комплексы родия на основе икосаэдрического 1,2-дикарба-клозо-карборана (*орто*-карборана) (Рисунок 1) и 7,8-дикарба-нидо-карборана.

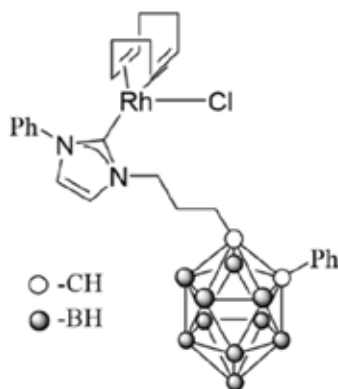


Рисунок 1. Пример полученного комплекса родия

Литература

(1) Grimes, R. N. *Carboranes*; 2016; Vol. 21.

(2) Holmes, J.; Pask, C. M.; Willans, C. E. Chelating N-Heterocyclic Carbene-Carboranes Offer Flexible Ligand Coordination to IrIII, RhIII and RuII: Effect of Ligand Cyclometallation in Catalytic Transfer Hydrogenation. *Dalt. Trans.* **2016**, 45 (40), 15818–15827.

(3) Holmes, J.; Kearsy, R. J.; Paske, K. A.; Singer, F. N.; Atallah, S.; Pask, C. M.; Phillips, R. M.; Willans, C. E. Tethered N-Heterocyclic Carbene-Carboranyl Silver Complexes for Cancer Therapy. *Organometallics* **2019**, 38 (12), 2530–2538.

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГИБКИХ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Юй С.^{а,б}, Потапов А.С.^{а,б}, Федин В.П.^{а,б}

^аНовосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова 2,
^бИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева 3,
e-mail: yuxiaolin@mail.ru

Благодаря своим уникальным свойствам металл-органические кар-касные материалы на основе лантанидов (Ln-MOFs) достигли ряда пре-восходных результатов в области люминесцентного детектирования. В данной работе рассмотрены Ln-MOFs, полученные на основе различных гибких лигандов – поликарбонновых кислот, изучены их структуры и люминесцентные свойства, а также исследована их способность к обнаружению вредных веществ и возможность их применения для защиты от подделок (рис. 1, 2). Результаты показали, что эти Ln-MOFs способны обнаруживать ионы железа в воде¹; фитотоксиканта госсипола в воде и хлопковом масле²; офлоксацин в воде и в мясе³. Кроме того, были разработаны три новые стратегии защиты от подделок с различными ре-жимами.

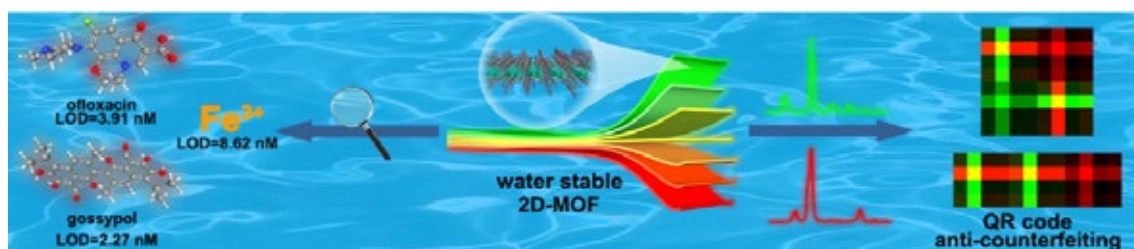


Рисунок 1. Сенсорные свойства и защита от подделок МОКП на основе Ni(C₂O₄)₂-Ln

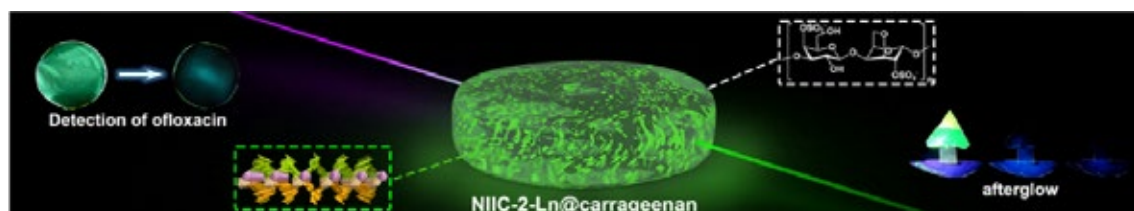


Рисунок 2. Сенсорные свойства и защита от подделок МОКП на основе Ni(C₂O₄)₂-Ln

Литература

1. Yu, X., Ryadun, A. A., Pavlov, D. I., Guselnikova, T. Y., Potapov, A. S., Fedin, V. P., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2023, **62**(35), e202306680.
2. Yu, X., Ryadun, A. A., Potapov, A. S., Fedin, V. P., *J. Hazard. Mater.*, 2023, **452**, 131289.
3. Yu, X., Ryadun, A. A., Pavlov, D. I., Guselnikova, T. Y., Potapov, A. S., Fedin, V. P., *Adv. Mater.*, 2024, 2311939.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-43-00017.

НОВЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИТРО-НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

Яковлев И.А., Голубева Ю.А., Костин Г.А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 3,
e-mail: yakovlev@niic.nsc.ru*

Нитрозокомплексы рутения являются перспективными соединения в контексте разработки новых агентов фотоактивируемой химиотерапии, в которой избирательная доставка фотоактивного агента к раковым клеткам и его последующая активация светом представляет интересную возможность для решения проблем, возникающих при противоопухолевой химиотерапии.

Помимо синтеза новых комплексных соединений с перспективным лигандным окружением, немаловажной частью исследований является установление характеристик фотохимических процессов, происходящих под воздействием облучения в различных условиях, для последующих испытаний фотоактивируемых противораковых свойств.

В результате проведенных исследований была изучена цитотоксичность по отношению к раковой линии MCF-7 в ряду комплексных соединений $[\text{RuNO}(\text{L})_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$, где L = метил никотинат/изоникотинат, этил никотинат/изоникотинат, 1.10-фенантролин. Показана значительная зависимость цитотоксичности от липофильности исследуемых соединений.

Была разработана проточная система записи ИК-оптических спектров для определения квантовых выходов реакции и исследования процессов фотолиза. С помощью метода ESI-MS были показаны основные комплексные формы в растворе до и после фотолиза, которые согласуются с теоретически предсказанными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-43-09001.

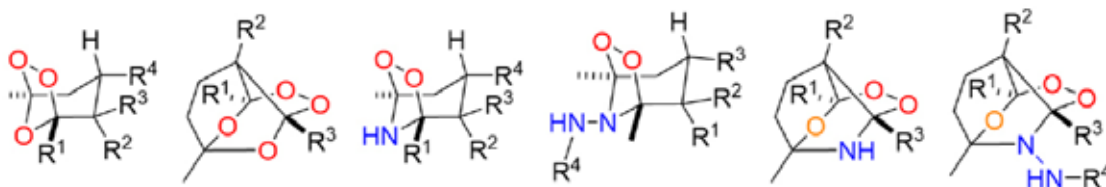
ЗАГАДОЧНЫЙ МИР ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ

**Ярёменко И.А., Фоменков Д.И., Будехин Р.А., Демина А.А.,
Белякова Ю.Ю., Радулов П.С., Терентьев А.О.**

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: yaremenko@ioc.ac.ru*

Органические пероксиды широко применяются в полимерной промышленности в роли инициаторов радикальной полимеризации и сшивающих агентов. В современной медицинской практике природный пероксид Артемизинин, его производные и синтетические аналоги являются важными противомалярийными препаратами. В последнее время активно ведутся исследования по созданию синтетических пероксидов с антипаразитарной, противораковой, фунгицидной и противовирусной активностью, в том числе против SARS-CoV-2.

В цикле работ нашей группы разработаны подходы¹⁻³ к синтезу стабильных пероксидов из карбонильных соединений, H_2O_2 и источника NH-группы в случае синтеза аминопероксидов. Аминопероксиды удивительны тем, что в своем составе содержат и окислитель, и восстановитель. Показана определяющая роль стереоэлектронных эффектов в промежуточных оксикарбениевых и пероксикарбениевых катионах и переходных состояниях в селективности синтеза пероксидов. Синтезированные пероксиды проявляют противомалярийную активность, цитотоксичность и селективность по отношению к раковым клеткам. Обнаружены нетривиальные трансформации пероксидов⁴.



Литература

1. Yaremenko I.A., Belyakova Yu.Yu., Radulov P.S., Novikov R.A., Medvedev M.G., Krivoshchapov N.V., Korlyukov A.A., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 7264.
2. Yaremenko I.A., Belyakova Yu.Yu., Radulov P.S., Novikov R.A., Medvedev M.G., Krivoshchapov N.V., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. *Org. Lett.*, 2022, **24**, 6582.
3. Yaremenko I.A., Belyakova Yu.Yu., Radulov P.S., Medvedev M.G., Krivoshchapov N.V., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. *J. Org. Chem.*, 2023, **88**, 13782.
4. Yaremenko I.A., Belyakova Yu.Yu., Demina A.A., Radulov P.S., Alabugin I.V. *Adv. Synth. Catal.*, 2023, **365**, 4190.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00310.



СЕКЦИЯ 2

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ

СТРАТЕГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ 10-Й ГРУППЫ СО СЛОЖНЫМИ АРХИТЕКТУРАМИ

Кузнецов А.Н., Маханёва А.Ю., Захарова Е.Ю.

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, тер. Ленинские горы, 1, стр.3,
e-mail: alexei@inorg.chem.msu.ru*

Интерметаллические соединения (ИМС) и их производные являются крайне важными объектами как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Их изучение связано с междисциплинарными исследованиями на стыке неорганической химии, химии твердого тела, физики конденсированного состояния и материаловедения. ИМС не только образуют широчайшее разнообразие структур и характеризуются неклассическими схемами химической связи, но и проявляют целую гамму нетривиальных физико-химических свойств, что обуславливает перспективы их функционализации.

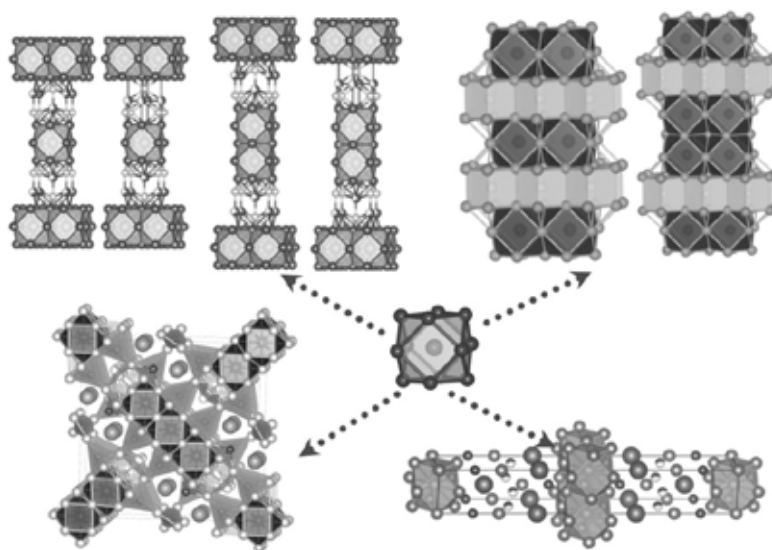


Рисунок 1. Примеры архитектур на основе интерметаллического блока типа AuCu_3 .

На основании исследований авторского коллектива в докладе рассматриваются проблемы дизайна и направленного синтеза сложных архитектур на основе устойчивых фрагментов ИМС типа AuCu_3 (см. рис. 1), NiAs , Ni_2In , описание кристаллической и электронной структуры, взаимосвязь «структура-свойства», обсуждаются вопросы создания соединений, построенных по типу гетероструктур с заданным порядком чередования/укладки фрагментов, влияние структуры на функциональные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00263.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Ремпель А.А.¹

*Институт металлургии УрО РАН,
 Екатеринбург, Россия
 e-mail: rempel.imet@mail.ru*

Разработка и получение материалов с заданными свойствами является одной из основных проблем современной науки о материалах. Традиционный метод решения этой задачи для металлических материалов состоит в выборе основного элемента и последующем его легировании другими элементами в небольших количествах. Однако около 20 лет назад началась разработка материалов, состоящих из пяти и более основных элементов, взятых в примерно равных атомных концентрациях. В результате, почти одновременно несколькими независимыми группами исследователей был разработан новый тип материалов, получивший название высокоэнтروпийные материалы. Это название объединяет такие группы конструкционных и функциональных материалов, как многокомпонентные сплавы, их карбиды, нитриды, оксиды и бориды [1].

Представленный обзор посвящен синтезу, структуре и функциональным свойствам таких высокоэнтропийных материалов [2-6].

Литература

1. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A., Rempel A.A. High-entropy alloys: properties and prospects of application as protective coatings // Russian Chemical Reviews. 2022. V. 91. P. RCR5023.
2. Possibility of obtaining refractory high-entropy AlTiZrVNb alloys from metal oxides / E.M. Zhilina, A.S. Russkikh, T.V. Osinkina, E.V. Ignatieva, S.A. Petrova, S.A. Krasikov, A.V. Dolmatov, A.A. Rempel // Russian Chemical Bulletin. – 2023. – V. 72. - P. 895-901
3. Вараксин А.В. Способ получения высокоэнтропийного карбида в ионном расплаве / А.В. Вараксин, С.А. Петрова, А.А. Ремпель // Расплавы. – 2023. - № 4. – С. 396-405
4. Synthesis and Structure of Four-Component TiZrVNb and Five-Component TiZrHfVNb Refractory High-Entropy Alloys / I.S. Sipatov, S.A. Petrova, E.V. Ignatieva, A.A. Rempel // Russian Metallurgy (Metally). - 2023. - Is. 8. - P. 1096–1104
5. Balyakin I.A. Atomistic Calculation of the Melting Point of the High-Entropy Cantor Alloy CoCrFeMnNi / I.A. Balyakin, A.A. Rempel // Doklady Physical Chemistry. – 2022. – V. 502(1). - P. 11-17
6. Magnetocaloric effect in ScGdTbDyHo high-entropy alloy: Impact of synthesis route /
7. S.A. Uporov, S.K. Estemirova, E.V. Sterkhov, I.A. Balyakin, A.A. Rempel // Intermetallics. – 2022. – V. 151. - N. 107678

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ: ТЕРМОДИНАМИКА, ИСПАРЕНИЕ, МОДЕЛИРОВАНИЕ

Столярова В.Л.^{а,б}

^а Санкт-Петербургский государственный университет, 199034,

Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9

e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

^б Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2,

Современные научно-технологические решения при синтезе и эксплуатации перспективных материалов при высоких температурах диктуют необходимость наличия информации о процессах испарения и термодинамических свойствах не только оксидных систем, но и стекол, керамики, покрытий на их основе. Именно эти данные систематизированы при изучении испарения оксидных систем на основе SiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , содержащих также оксиды-модификаторы 1-5 групп Периодической системы Д.И. Менделеева. Проиллюстрирована перспективность применения кислотно-основной концепции для прогнозирования состава пара над оксидными системами, а также полуэмпирических и статистико-термодинамических подходов для расчета их термодинамических свойств до температур 3000 К. Основные результаты и закономерности высокотемпературного описания оксидных систем получены с использованием данных, найденных методом высокотемпературной масс-спектрометрии¹⁻⁹. Впервые потенциальные возможности данного подхода рассмотрены при синтезе новых материалов на основе высокоэнтропийных оксидов, образующихся в системе $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Литература

1. Stolyarova V.L., Semenov G.A. *Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems*, Wiley, Chichester. 1994. 434 p.
2. Stolyarova V.L. *Glass Physics and Chemistry*, 2001, **27**, 3.
3. Stolyarova V.L. *J. Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**, 1373.
4. Stolyarova V.L. *ECS Transactions*, 2013, **46**, 55.
5. Stolyarova V.L. *J. Materials Science and Chemical Engineering*, 2015, **3**, 81.
6. Stolyarova V.L. *Russ. Chem. Rev.*, 2016, **85**, 60.
7. Stolyarova V.L. *Calphad*, 2019, **64**, 258.
8. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. *Theoretical Found. Chem. Eng.*, 2022, **56**, 600.
9. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Sokolova T.V., Kurata M., Costa D. *Russ. Chem. Rev.*, 2023, **92**, RCR5059.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-13-00254.

РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ МЕДИ

Шевельков А.В.

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3
e-mail: shev@inorg.chem.msu.ru*

Термоэлектрические материалы для генерации тока востребованы автомобильной промышленностью. С их помощью до 40% энергии, потерянной в виде отработанного тепла, можно возвратить в бортовую электрическую систему автомобиля, существенно сокращая затраты на топливо. К таким материалам предъявляются строгие требования. Помимо необходимости достижения термоэлектрической эффективности порядка $ZT = 1$, ($ZT = S^2 T \sigma / \kappa$, где S – коэффициент Зеебека, T – абсолютная температура, σ – удельная электропроводность, κ – теплопроводность), они должны быть экологически безопасными и не содержать дорогостоящих химических элементов.

В последнее время возник интерес к термоэлектрическим материалам на основе сложных сульфидов меди, зачастую являющимися аналогами природных минералов. Их общность заключается в наличии высоко симметричных кристаллических структур, построенных объединением тетраэдров CuS_4 и MS_4 , где M – переходный или непереходный металл, сосуществованием катионов Cu^+ и Cu^{2+} и проявлением свойств узкозонных или вырожденных полупроводников.¹

Нами предложены новые подходы к разработке термоэлектрических материалов на основе сложных сульфидов меди. Они заключаются в создании путем гетеровалентных замещений условий для возникновения валентных флуктуаций для реализации прыжковой проводимости, повышающей эффективность транспорта носителей заряда, а также кластеризации и локального разупорядочения для эффективного снижения транспорта тепла. В настоящей работе будут продемонстрированы результаты наших исследований синтетических аналогов трех семейств медь-сульфидных минералов – колюзитов, тетраэдритов и оуэнситов, описываемых простейшими формулами $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, и $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$.

Литература

1. Powell A.V. J. Appl. Phys. 2019, **126**, 100901.
2. Polevik A.O., et al. J. Alloys. Compd. 2024, **976**, 173280.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, проект 075-15-2021-1353.

НИЗКОТЕМПЕРТАУРНАЯ ХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

Альмяшева О.В.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

им. В.И. Ульянова (Ленина),

197022, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, дом 5 литера Ф,

e-mail: almjasheva@mail.ru

В работе, исходя из представлений о плавлении поверхностных и межзёренных образований в поликристаллических системах – неавтономных фаз, процессы подразделяются на низкотемпературные – $T < T_{m2D}$, и высокотемпературные – $T \geq T_{m2D}$ (T_{m2D} – температура плавления неавтономной фазы). Показано, что основными особенностями химии низкотемпературных процессов являются кинетическая заторможенность твёрдофазного взаимодействия из-за отсутствия быстрых путей массопереноса по неавтономным фазам и невыраженность эффектов энтропийной стабилизации фаз, так как влияние энтропии на величину энергии Гиббса с понижением температуры уменьшается.

На примере получения нанокристаллических частиц на основе ZrO_2 - M_2O_3 ($M=PЗЭ$), Al_2O_3 , ZrO_2 - SiO_2 , TiO_2 и др. рассмотрены особенности процессов формирования нанокристаллов тугоплавких оксидов, а также особенности установления равновесного и метастабильных состояний в области низких температурах. В условиях низких температур фазообразование протекает либо в течение предельно длительных промежутков времени¹, либо при наличии в реакционной системе подвижной среды². При $T < T_{m2D}$ в качестве такой среды могут выступать жидкость, газ, суперкритический флюид, обеспечивающие быстрый массоперенос реагентов. Образование новой фазы в этом случае происходит за счёт растворения-кристаллизации и агрегационно-аккомодационного процесса.

На примере синтеза наночастиц простых и сложных оксидов анализируется влияние строения предзародышевых кластеров, ограничений процессов массопереноса, размеров критических зародышей, безбарьерного зародышеобразования на механизм формирования нанокристаллов, их структуру, распределения частиц по размерам при низкотемпературном синтезе. Анализируются причины стабилизации вещества с неравновесной структурой. Рассмотрен механизм фазообразования путём агрегации кластеров с аккомодационной перестройкой их внутри агрегата.

Литература

1. Федоров П.П. Журн. неорган. химии, 1992, **32**(8), 1891.
2. Гусаров В.В. Журн. общей химии, 1997, **67**(12), 1959.

АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Буланов А.Д.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской Академии Наук,
603951, Нижний Новгород, ул. Тропинина 49,
e-mail: bulanov@ihps-nnov.ru*

Разработка материалов с низким содержанием примесей - одно из научных направлений, развиваемых в Институте химии высокочистых веществ РАН. Научной и методологической базой для этого направления стали работы по теории процессов разделения смесей веществ, по развитию методов глубокой очистки и анализа веществ. В настоящее время в условиях беспрецедентных санкций в соответствии со стратегией достижения научно-технологического суверенитета актуальным является импортозамещение ряда высокочистых веществ и материалов.

Представляет интерес получение многокомпонентных смесей высокочистых веществ. К ним можно отнести стеклообразующие составы, образованные халькогенами в соединении с элементами 4 и 5 групп Периодической системы. Разработаны эффективные способы получения халькогенидных стекол с высокой прозрачностью в среднем ИК диапазоне.

Существенное изменение свойств материала достигается его легированием. Разработана методика изготовления активных лазерных сред путем диффузионного легирования ZnSe и ZnS ионами хрома и железа. Для волоконной оптики на основе кварцевых световодов развиты методы получения стекол, легированных редкоземельными элементами, висмутом. На волоконных световодах были изготовлены волоконные лазеры и оптические усилители с высокими техническими характеристиками.

Сформировалось важное направление фундаментальных и материаловедческих исследований – получение и исследование свойств моноизотопных простых (Si, Ge, B, Mo) веществ и их соединений (гидридов, фторидов, хлоридов) с высокой химической и изотопной чистотой. Разработаны плазмохимические и химические (гидридный) метод получения высокочистых моноизотопных разновидностей кремния и германия. Выявлен изотопный эффект в оптических и теплофизических свойствах изотопно обогащенных кремния и германия. Проводимые разработки твердотельных функциональных материалов на основе высокочистых веществ существенно стимулировали развитие высокочувствительных методов определения примесей, создание аппаратуры и методологии глубокой очистки веществ.

СОЗДАНИЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ МОНОАТОМНЫХ КЛАТРОХЕЛАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА И СИНТЕЗ-ГАЗА

Волошин Я.З., Бузник В.М., Дедов А.Г.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991 Россия, г. Москва, Ленинский пр. д.31
e-mail: voloshin@igic.ras.ru; voloshin@ineos.ac.ru*

Клатрохелаты металлов и функциональные органо-неорганические материалы на их основе являются перспективными катализаторами получения высокочистого водорода и синтез-газа.¹ Полиароматические клатрохелаты *d*-металлов, адсорбированные на углеродных материалах²⁻⁶ являются эффективными электрокатализаторами реакции выделения водорода $2\text{H}^+/\text{H}_2$, в том числе в электролизерах воды. Их характеристики аналогичны таковым наилучших молекулярных и неплатиновых твердотельных катализаторов, а электрокаталитическая активность зависит от числа терминальных полиароматических групп в молекуле. Использование углеродных материалов с большой площадью поверхности для их эффективной иммобилизации позволило существенно повысить таковую гибридных катодных материалов. В случае реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ стехиометрии CO/H_2 1:1,^{7,8} клатрохелаты металлов с терминальными полярными группами являются одноатомными прекатализаторами, каждый из каталитически-активных металлоцентров которых инкапсулирован макробициклическим лигандом. Выбор этих лигандов позволил эффективно иммобилизовать их комплексы на поверхность высокопористого керамического материала как подложки и увеличить поверхностную концентрацию каталитически-активных металлоцентров (а, следовательно, и таковую гибридных органо-неорганических материалов). Эти новые “одноатомные катализаторы”, являющиеся производными *3d*-биометаллов и малотоксичных -диоксидов, соответствуют основным принципам «зеленой химии» и «экономии атомов».

Литература

1. Voloshin Y.Z., Buznik V.M., Dedov A.G. *Pure & Appl. Chem.*, 2020, **92**, 1159 (a review).
2. Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. *Int.J.Hydr.Energy*, 2017, **42**, 27894.
3. Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. *Electrochim. Acta*, 2018, **269**, 590.
4. Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, **166**, H598.
5. Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. *Int.J.Hydr.Energy*, 2020, **45**, 26206.
6. Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. *Mendeleev Commun.*, 2021, **31**, 20.
7. Dedov A.G., Voloshin Y.Z., Buznik V.M. et al. *Mendeleev Commun.*, 2019, **29**, 669.
8. Voloshin Y.Z., Buznik V.M., Dedov A.G. et al. *Kinet. Catal.*, 2022, **63**, 108.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ НА МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ ПУТЕМ ПРОПИТКИ ПЭО-СЛОЕВ ФТОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков А.С., Бузник В.М.

*ФГБУН Институт химии ДВО РАН,
 690022, Владивосток, Россия, Проспект 100-летия Владивостока 159,
 e-mail: svg21@hotmail.com*

В данной работе представлены способы формирования композиционных покрытий с использованием фторорганических соединений, таких как фторпарафины и теломерные дисперсии тетрафторэтилена (ТФЭ). Обладая высокой пластичностью, низкой температурой плавления, а также низкой текучестью расплава, фторпарафины, например, являются перспективными материалами, не требующими высоких температур при пропитке внешней пористой части покрытий, образованных плазменным электролитическим оксидированием (ПЭО). Композиционные слои, сформированные с использованием фторпарафинов и материалов на основе ТФЭ, наряду с высокой коррозионной стойкостью обеспечивают гидрофобность за счет мультимодальной шероховатости. Нанесение материалов на поверхность и в поры покрытия производилось методом погружения и центрифугирования. Анализ СЭМ-изображений и ЭДС-карт распределения элементов по исследуемой поверхности показал, что максимальная концентрация фторпарафина приходится на поверхность и поры покрытия. Согласно полученным данным, композиционное покрытие обладает практически важными защитными свойствами. Плотность тока коррозии для такого покрытия ниже на два порядка по сравнению с базовым ПЭО-слоем.

Обработка поверхности ПЭО-слоя теломерами ТФЭ и фторпарафинами не только увеличивает модуль импеданса, измеренный на низкой частоте $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$, с $1,3 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ до $2,5 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ и $5,8 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ соответственно, но также придает границе раздела электрод/электролит более емкостный характер. Даже после 24-часового воздействия морской воды все исследованные образцы проявляют более высокие защитные свойства по сравнению с базовым ПЭО-слоем ($|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ выше более чем в три раза).

Анализ данных скретч-тестов подтверждает положительное влияние фторпарафинов в составе композиционного покрытия на его механические свойства. Наличие слоя фторпарафина на ПЭО-покрытии позволяет придать поверхности гидрофобные свойства, о чем свидетельствует увеличение угла смачивания от 37° до $122\text{--}137^\circ$ в зависимости от используемого материала. Наименьшей смачиваемостью (величина контактного угла достигает 142°) обладает покрытие, полученное с использованием теломерного раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 20-13-00130.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И СОЗДАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БОРЬБЫ С РАСПРОСТРАНЕНИЕМ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ИНФЕКЦИЙ И ИХ ИСПЫТАНИЕ В УСЛОВИЯХ СТАЦИОНАРА

Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31 корп. 4
e-mail: ame@phycha.ac.ru*

Открытие антибактериальных препаратов (АБП) стало одним из наиболее значимых событий в медицине XX века. АБП казались универсальным инструментом борьбы с бактериальными инфекциями, но время и практика показали ошибочность данного утверждения. Многочисленные механизмы антибиотикорезистентности (АР) позволили бактериям уходить от действия АБП, при этом к концу XX века скорость развития АР стала значимо превосходить скорость выведения на рынок новых препаратов. Всемирная организация здравоохранения признает АР одной из наиболее значимых угроз человечеству. Поэтому поиск немедикаментозных методов противодействия распространению инфекций является важнейшей задачей современной науки. Один из путей решения этой задачи состоит в разработке материалов, обладающих антибактериальными свойствами.

Такая разработка, основанная на междисциплинарном взаимодействии физиков, химиков, материаловедов, микробиологов и фармакологов, позволяет создавать материалы, способные препятствовать распространению бактериальных инфекций через поверхности касания. На сегодня одним из самых перспективных направлений борьбы с распространением инфекций в лечебных учреждениях является создание металлических материалов с экстремальным смачиванием.¹ В докладе будут представлены технологии создания таких материалов, разработанные в нашей лаборатории в последние годы. Затем мы остановимся на анализе результатов испытаний созданных нами материалов в больницах г. Москвы. Мы также обсудим перспективы более широкого использования таких бактерицидных материалов не только в лечебных учреждениях, но и торговых центрах, учебных заведениях, в транспорте и других местах, характеризующихся повышенными рисками контактной передачи инфекций. Это позволит минимизировать людские потери при распространении грядущих бактериальных пандемий.

Литература

1. Bondareva N.E., ..., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. *Int. J. Mol. Sci.*, 2024, **25**, 779.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-30004.

СОВРЕМЕННЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКЦИИ

Карпов М.И.

*Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН ИФТТ РАН,
Черноголовка, Россия,
e-mail: karpov@issp.ac.ru*

Молибден, как металл с температурой плавления 2622°C, потенциально является основой конструкционных жаропрочных материалов, способных выдерживать значительные нагрузки при температурах выше 1200°C. Однако реализация этой способности связана со значительными технологическими трудностями, в основе которых лежит сильная зависимость механических свойств молибдена от содержания в нем вредных примесей. Главной из них является кислород. Его растворимость в решетке молибдена исчезающе мала и при комнатной температуре составляет 1-2 ppm. При большей концентрации кислорода он образует на межзеренной поверхности поликристаллического молибдена тонкие выделения оксида MoO_2 , что приводит к снижению пластичности материала. По этой причине все технологии производства молибденовой продукции обязательно преследует цель либо снижения содержания кислорода в материале за счет его глубокой очистки (отжиг в водороде, вакуумный отжиг, вакуумная плавка), либо связывания его в оксиды путем легирования элементами, имеющими более высокое сродство к кислороду. Настоящий доклад посвящен сплавам молибдена, изготовление которых осуществляется с использованием плавильных технологий. Эти технологии используются для производства более сложной и ответственной продукции из молибдена: это сплавы на основе молибдена, легированные различными элементами, упрочняющие твердый раствор, элементами, образующими карбиды, нитриды и другие тугоплавкие соединения. Для изготовления этих сплавов применяется разработанный в ИФТТ РАН дуплекс-процесс выплавки слитков, включающий последовательное проведение вакуумной дуговой и вакуумной электроннолучевой плавки. Применение этого процесса позволило существенно повысить качество продукции из наиболее востребованных в настоящее время сплавов молибдена еще советской разработки, позволило разработать новые сплавы молибдена, значительно превосходящие по своим прочностным характеристикам существующие. Разработаны новые технологии производства гранул из сплавов молибдена, показана возможность их применения в аддитивных технологиях, основанных на лазерной 3d печати. Создано новое направление в материаловедении молибдена – сильно легированные сплавы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФТТ РАН

ПРОРЫВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УПРОЧНЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО СУВЕРЕНИТЕТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИИ И МАШИНОСТРОЕНИИ

**Макаров А.В.^а, Харанжевский Е.В.^б, Котельников А.Б.^в,
Вопнерук А.А.^в, Коробов Ю.С.^а, Лежнин Н.В.^а**

^аИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
620108, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18,
e-mail: avm@imp.uran.ru

^бФГБОУ ВО Удмуртский государственный университет,
426034, Ижевск, Университетская ул., 1

^вОАО «НПП «Машипром»,
620012, Екатеринбург, ул. Краснознамённая, 5

Представлена технология получения керамических сверхтвёрдых и антифрикционных покрытий и легированных слоёв, основанная на новых научных принципах и обеспечивающая прорывной результат в виде многократного улучшения свойств материалов. Полученные обработкой высокоэнергетическим короткоимпульсным лазером покрытия на основе карбидов/нитридов бора, нитридов/боридов Zr и легированные висмутом поверхностные слои стали обладают микротвёрдостью до 43 ГПа, жаростойкостью до 1050 °С, превосходной износостойкостью и сверхнизким коэффициентом трения (до 0,03) в широком диапазоне нагрузок при высоких скоростях скольжения (32 м/с) и полном отсутствии смазки^{1,2}.

Для обеспечения технологического суверенитета в металлургии продемонстрированы разработанные российские инновационные технологии ремонта и производства новых стенок кристаллизаторов машин непрерывного литья заготовок с износостойкими композиционными газотермическими покрытиями (взамен импортных гальванических покрытий) и восстановления толщины стенок из хромоциркониевой бронзы способом многопроходной плоскостной сварки трением с перемешиванием². В результате доля отечественной продукции в применении слябовых кристаллизаторов с защитным покрытием на российских металлургических комбинатах увеличена с 3 % в 2012 году до 60 % к концу 2023 года, а суммарный экономический эффект от реализации работы за 2019-2023 годы превысил 34 млрд рублей.

Литература

1. Kharanzhevskiy E.V., Ipatov A.G., Makarov A.V., Gil'mutdinov F.Z. *Sci Rep*, 2023, **13**, 17362.
2. Макаров А.В., Иноземцев А.А., Дегтярь В.Г., Харанжевский Е.В., Котельников А.Б., Вопнерук А.А. *Вестник РАН*, 2024, **94**, №3 (в печати).

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Структура», № 122021000033-2).

ХИМИЧЕСКАЯ НАНОТЕХНОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ: ОТ РОЖДЕНИЯ ДО ШИРОКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО ВНЕДРЕНИЯ

Малыгин А.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский проспект 26,
e-mail: malygin@lti-gti.ru*

Метод молекулярного наслаивания (МН), принципы которого сформулированы и экспериментально обоснованы в работах В.Б. Алесковского и С.И. Кольцова в середине прошлого века, с конца 20-го столетия и по настоящее время активно развивается во многих промышленно развитых странах¹. Основные направления разработок связаны с созданием функциональных тонкопленочных структур для применения в микро-, нано-электронике и других областях². В зависимости от целевого назначения в качестве подложек используется широкий спектр объектов разной геометрической формы и размеров: пластины из монокристаллического кремния, разных марок стекол, дисперсные, в том числе, пористые материалы, различные виды волокон (углеродные, стеклянные, полимерные), а также готовые изделия, требующие нанесения функциональных нанопокровов^{1,2}.

В докладе представлены результаты разработок по созданию промышленного производства установок МН проточно-вакуумного типа, выполненных Первым всероссийским инжиниринговым центром технологии молекулярного наслаивания совместно с ООО «Ботлихский радиозавод» и ООО «Инжиниринговый центр молекулярного наслаивания» (г. Санкт-Петербург). Разработана конструкторская и технологическая документация для постановки продукции на производство (ГОСТ Р 15.301 – 2016), изготовлены и испытаны опытные образцы установок проточно-вакуумного типа, отработаны четыре технологических процесса МН оксидных нанопокровов титана и алюминия на поверхности кремниевых и стеклянных пластин, на внутренней поверхности стеклянных корпусов рентгеновских трубок и на пленках полиэтилена для придания им электретных свойств.

С 2024 г. начато промышленное производство установок МН.

Литература

1. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. *Журнал прикладной химии*, 2021, **94** (9), 1104.
2. Малыгин А.А., Малков А.А., Соснов Е.А. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2017, 11, 1939.

Работы выполнены при поддержке Минобрнауки РФ, соглашения № № 075-11-2021-037 и 075-15-2021-028.

СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ В КОРАБЛЕСТРОЕНИИ И АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Орыщенко А.С.

*НИИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49
e-mail: mail@crism.ru*

Строительство новых перспективных объектов морской техники, обладающими одновременно высокими тактико-техническими и эксплуатационными характеристиками потребовало обеспечения и новых требований к применяемым в этих конструкциях материалам. Современные материалы должны обладать совокупностью высоких свойств, которые иногда одновременно труднодостижимы.

Выполненный комплекс масштабных испытаний и исследований по ряду направлений деятельности института, позволил разработать промышленные технологии изготовления сталей Arc-класса – сталей, качество которых обеспечивает выполнение специальных требований по характеристикам хладостойкости и трещиностойкости вплоть до температур – $60 \div -70^{\circ}\text{C}$.

Также на основе применения прецизионных методов термомеханической обработки сталей решена важнейшая задача по унификации химических составов судостроительных сталей. Возможности управления структурным состоянием стали позволяют перейти к решению задач достижения сочетания «прочность» – «толщина проката» – «хладостойкость» за счёт варьирования технологических режимов изготовления листового проката на основе пяти марок сталей.

Обширные и детальные исследования по созданию нового титанового сплава показали, что требуемые значения прочности можно получить только на псевдо- β -сплавах титана в термически упрочненном состоянии. Сплавы данного класса при проведении оптимальной термической обработки обладают повышенным комплексом физико-механических свойств, в том числе более высокой вязкостью разрушения по сравнению со сплавами ($\alpha+\beta$)-класса.

Новым прорывным направлением исследований также является разработка технологий газостатического изотермического прессования (ГИП) для изготовления крупногабаритных деталей для судостроения и атомной энергетики. К настоящему времени созданы принципиальные технологии получения изделий сложной формы из титановых сплавов различных марок, проведено исследование влияния масштабных факторов при создании крупногабаритных конструкций.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ БИОМАРКЕРОВ В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ

**Румянцева М.Н., Эшмаков Р.С., Сагитова А.С.,
Кривецкий В.В., Филатова Д.Г.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы 1 – 3,
e-mail: roum@inorg.chem.msu.ru*

Актуальность проблемы детектирования низких концентраций (ppt-ppb-ppm) паров летучих органических соединений (VOCs), в том числе короткоцепочечных жирных кислот и азотсодержащих соединений, в выдыхаемом воздухе обусловлена необходимостью неинвазивного определения биомаркеров, отражающих состояние желудочно-кишечного тракта, печени, легких, сердца и других органов. С учетом уникальности метаболомного профиля каждого человека быстрый и доступный в клинике анализ биомаркеров выдыхаемого воздуха позволит как разрабатывать персонифицированные методы лечения многих заболеваний, так и мониторировать эффективность их лечения. Создание новых сенсоров и доступных приборов на их основе крайне важно и для разработки персонифицированных рекомендаций по здоровому образу жизни, здоровому, сбалансированному питанию, что лежит в основе профилактики основных инфекционных заболеваний.

Системы искусственного обоняния на основе полупроводниковых сенсоров позволяют детектировать VOCs в воздухе в реальном времени. Однако их использование для медицинской диагностики ограничено недостаточно низким пределом обнаружения. Перспективным подходом для повышения чувствительности полупроводниковых сенсоров является, с одной стороны, направленная модификация типа и концентрации активных центров на поверхности чувствительного материала и, с другой стороны, использование пульсирующего нагрева. Дизайн состава и разработка методик синтеза, обеспечивающих воспроизводимое получение высокодисперсных полупроводниковых оксидов с параметрами микроструктуры, сохраняющимися в условиях пульсирующего нагрева, позволило получить новые материалы для полупроводниковых сенсоров, способных детектировать короткоцепочечные жирные кислоты на уровне 10-20 ppb.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00111.

ФИЗИКОХИМИЯ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Савилов С.В., Бенько Е.М., Мамлеева Н.А., Игнатьева Н.Ю.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, с.3
e-mail: saviлов@chem.msu.ru*

На фоне постоянных дискуссий об изменении климата на нашей планете, а также возможном дефиците полезных ископаемых, возрождение интереса ученых к изучению природных полимеров, в частности, целлюлозы и материалов на её основе, является актуальным и соответствует принципам зеленой химии. Ведь растения, чьи клеточные стенки являются основным её источником, растут благодаря солнечному свету, воде и питательным веществам почвы, связывая углекислый газ. Целлюлоза - самый распространенный полимер на Земле, чье воспроизводство можно оценивать из $1,5 \times 10^{12}$ тонн общего годового прироста биомассы. Макромолекула состоит из звеньев D-глюкозы, принимая, преимущественно, вытянутую стержневую конформацию, оцениваемую в 2 - 20 нм, и сочетая в структуре области порядка и беспорядка. Благодаря этому возможно ее выделение в виде волокна, более мелких фибрилл, а также микро и нанокристаллических модификациях. Это определяется особенностями сырья, условиями синтеза и последующей обработки, среди которых кислотный гидролиз, ферментация, химическая модификация и механическое воздействие. Разработка современных подходов к получению подобных материалов способствует развитию технологий выделения других коммерчески востребованных продуктов - лигнина, биотоплива, токопроводящей сажи.

Физикохимия производных целлюлозы чрезвычайно разнообразна: они допускают поверхностную модификацию, сочетание с уже известными полимерными и углеродными матрицами, могут формировать гидрогелевые и аэрогельные структуры. В докладе освещаются последние разработки в области методов получения целлюлозы и ее производных, комбинации с углеродными наноструктурами и биологически активными веществами, а также возможности самоорганизации, что обеспечивает создание материалов с уникальными свойствами. Их применение возможно в индустрии строительных и конструкционных материалов, пищевой и нефтехимической промышленности, гибкой электронике, катализе, биохимии и медицине. Акцент в докладе сделан и на использовании современных инструментальных методов для контроля структуры и химического состава подобных материалов, оценки свойств композитов.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

**Симоненко Е.П.^а, Чаплыгин А.В.^б, Папынов Е.К.^в, Лысенков А.С.^г,
Нагорнов И.А.^а, Шичалин О.О.^с, Симоненко Н.П.^а,
Колесников А.Ф.^б, Кузнецов Н.Т.^а**

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31,

e-mail: ep_simonenko@mail.ru

^бИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, 1
19526, Москва, пр. Вернадского, 101, корп. 1

^вДальневосточный федеральный университет,
690922, о. Русский, Владивосток, п. Аякс, 10

^гИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский пр., 49

Керамические материалы на основе сверхтугоплавких соединений, прежде всего, на основе диборидов и карбидов циркония и гафния, привлекают все большее внимание в различных областях науки, в том числе и для использования в наиболее термонагруженных узлах перспективных спускаемых аппаратов, благодаря способности такой керамики выдерживать высокие температуры, неплохим механическим свойствам, высоким теплопроводности стойкости к окислению. С целью снижения температур консолидации данных перспективных материалов разработаны методы их реакционного горячего прессования и искрового плазменного спекания, показано положительное влияния спекающих добавок, в том числе МАХ-фаз (Ti_2AlC и Ti_3AlC_2).

С учетом значительного различия в составе атмосфер небесных тел, таких как Марс, Венера или Титан, спутник Сатурна, изучено поведение ультравысокотемпературной керамики на основе систем $ZrB_2(HfB_2)$ -SiC и TaC-HfC-SiC под воздействием высокоэнтальпийных газовых потоков азота и диоксида углерода, являющихся основой атмосферы этих планет^{1,2}; установлены особенности процессов деградации данных материалов.

Литература

1. E.P. Simonenko, A.F. Kolesnikov, A.V. Chaplygin, et al. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, **24**(17), № 13634. <https://doi.org/10.3390/ijms241713634>
2. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A., et al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2023, **68**(4), 479–486, <https://doi.org/10.1134/S0036023623600272>

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00561 (<https://rscf.ru/project/24-23-00561/>).

АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИТИТАНАТА НАТРИЯ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Синебрюхов С.Л., Опра Д.П., Соколов А.А., Железнов В.В.,
Подгорбунский А.Б., Гнеденков С.В.**

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока 159,
e-mail: sls@ich.dvo.ru*

Трититанат натрия ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) привлекает внимание в качестве перспективного анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов благодаря удельной емкости, подходящих значений потенциала окислительно-восстановительных реакций и, как следствие, возможностью эксплуатации при повышенных токовых нагрузках. Однако данный материал обладает низкой электропроводностью, что обусловлено его широкой запрещенной зоной. Помимо этого, ведутся исследования, направленные на улучшение диффузии ионов Na^+ в $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. В настоящем исследовании предложен метод синтеза допированного медью трититаната натрия с иерархической двухуровневой (микро/нано) архитектурой с целью создания новых материалов для отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов с улучшенными функциональными характеристиками.

Структура полученных материалов представлена в форме цветочноподобных элементов, состоящих из нанотрубок и нанолистов. Обнаружено, что в результате допирования медью ширина запрещенной зоны $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ уменьшается на ~1,2 эВ, а электронная проводимость увеличивается почти в 2,5 раза. Модифицирование $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ медью приводит к искажению кристаллической решетки и увеличению объема элементарной ячейки на ~9,5 %. Установлено, что допирование сопровождается снижением сопротивления переносу заряда и ростом коэффициента диффузии ионов Na^+ в процессе электрохимического (де-)натрирования трититаната натрия. Допирование медью приводит к снижению поляризации электрода из $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Обнаружено, что удельная емкость трититаната натрия с примесью меди при высоких плотностях тока 3С и 4С заметно выше чем у недопированного $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (почти в 2,0–2,5 раза.) В тоже время, при низких плотностях тока 0,1С и 0,5С материалы обладают близкими показателями емкости.

ПОСЛОЙНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СБОРКА НАНОМАТЕРИАЛОВ С УЧАСТИЕМ РАСТВОРОВ РЕАГЕНТОВ: ОТ ПЕРВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ДО ПРИМЕНЕНИЯ НА ПРАКТИКЕ

Толстой В.П., Гулина Л.Б.

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
198504, Санкт-Петербург, Университетский пр. 26,
e-mail: v.tolstoy@spbu.ru*

Как известно [1-4], послойная химическая сборка (ПХС) с участием растворов реагентов методами ионного, ионно-коллоидного и коллоидного наслаивания или по англоязычной терминологии путем “Layer-by-Layer assembly” дает возможность создавать новые гибридные наноматериалы с уникальным набором свойств, и часть из них с использованием других методологических подходов получены быть не могут. Анализ публикационной активности в этой области свидетельствует о высоком потенциале ее развития, и на это указывает, например, ежегодная публикация в течение последних 5-7 лет около 80-100 патентов и 40-50 обзоров. При этом наибольшее число работ посвящено различным аспектам применения ПХС в биомедицине, электрохимической энергетике и при создании новых высокоэффективных мембран.

В докладе делается краткий исторический обзор развития методологии ПХС, и отмечаются приоритетные российские работы, в которых были предложены и обоснованы условия ПХС широкого круга неорганических соединений. На примере синтеза мультислоев Mn(III,IV)- и Ce(III,IV)-содержащих оксигидроксидов показано, что покрытия с контролируемой толщиной из таких соединений могут быть нанесены на поверхность подложек со сколь угодно сложной формой и практически при комнатной температуре. Дается также обзор особенностей конструкций автоматизированных лабораторных и полупромышленных установок для ПХС, и рассматриваются основные проблемы такого синтеза, связанные с относительно невысокой “скоростью роста” тонкослойных структур, необходимостью выбора условий необратимости процессов на поверхности и т.д. Анализируются перспективы развития ПХС, связанные с совершенствованием экспериментальных установок для синтеза и созданием новых маршрутов синтеза мультинаслоев гибридных соединений, в том числе и с иерархически построенной морфологией. Приведенный в докладе материал позволяет отнести изложенные подходы к синтезу к числу “ключевых” в нанотехнологии.

Литература

1. Толстой В.П. *Успехи химии*, 1993, **62**, 260.
2. Толстой В.П. *Успехи химии*, 2006, **75**, 183.
3. Толстой В.П., Гулина Л.Б., Мелешко А.А. *Успехи химии*, 2023, **92**, RCR5071.
4. Borges J., Zeng J., Liu X.Q., et al. *Adv. Healthcare Mater.*, 2024, 2302713.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-19-00566.

ГИБРИДНЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ AgI-SiO_2 : ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ ИСКУССТВЕННЫХ ОСАДКОВ

Аверкина А.С., Вальцифер В.А.

*«Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН,
614013, Пермь, ул. Академика Королева 3, Россия,
e-mail: anastasiya.av11@yandex.ru*

В технологиях искусственных осадков большой потенциал могут иметь гибридные порошковые реагенты, действующие в межтемпературном интервале, так как в процессах нуклеации, конденсации и формирования нисходящих потоков реализуются различные физико-химические и механические закономерности^{1,2}.



Рисунок 1. Свойства исходных компонентов гибрида
и характеристические особенности синтезированного гибрида

Гибридные порошки AgI-SiO_2 , проявляют несколько механизмов воздействия на влагу атмосферы: иодид серебра активен в области отрицательных температур (нуклеация), а диоксид кремния, связывает свободную влагу воздуха в области положительных температур. В ходе проведения исследований установлено, что при создании гибрида без образования химической связи между компонентами, проявляется аддитивность и синергизм при формировании характеристических особенностей.

Литература

1. Лапшин В.Б., Палей А.А. Метеорология и гидрология, 2006, 1. 41.
2. Фролов, А.В. Труды VII Всероссийского метеорологического съезда, 2015, Санкт-Петербург, 1, 9.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ИЗОТОПНО ОБОГАЩЕННЫХ МОНОСИЛАНОВ И МОНОГЕРМАНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА

**Адамчик С.А.^а, Буланов А.Д.^а, Котков А.П.^б, Гришнова Н.Д.^б, Трошин О.Ю.^а,
Созин А.Ю.^а, Аглиулов Н.Х., Лашков А.Ю.^а**

^аИнститут химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
603951, Н.Новгород, БОКС-75, ул. Тропинина, 49;
e-mail: asa0672@mail.ru

^бАО «НПП «Салют», 603950, Н.Новгород, ул. Ларина, 7.

Изотопно обогащенные кремний и германий вызывают большой интерес для исследования влияния изотопного состава на свойства веществ¹, а также перспективны для изготовления квантовых вычислительных устройств² и детекторов двойного безнейтринного β -распада³. Наиболее чистые монокристаллы кремния и германия получают гидридным методом путем глубокой очистки моносилана или моногермана и последующего термического разложения⁴.

Представлены результаты работ по получению высокочистых моносиланов $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$ и $^{30}\text{SiH}_4$ обогащением по основному изотопу 99,9 – 99,99 ат. %, а также моногерманов $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$ с содержанием основного изотопа на уровне 99,9 ат. % (кроме $^{76}\text{GeH}_4$). Глубокую очистку проводили методами криофильтрации и низкотемпературной ректификации. Выход ректификата составил 70-75 %.

Примесный состав образцов исследован методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии с пределами обнаружения 10^{-4} - 10^{-7} мол. %.

Содержание молекулярных примесей в ректификатах $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$ и $^{30}\text{SiH}_4$, а также $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$ находится на уровне $n \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-7}$ мол. %. В процессе очистки изотопного разбавления гидридов в пределах $1 \cdot 10^{-2}$ ат. % не происходит.

Из ректификатов изотопно обогащенных гидридов получены монокристаллические образцы кремния и германия высокой степени чистоты.

Литература

1. Gavva V.A., Bulanov A.D., Kut'in A.M. et al. Physica B: Condensed Matter. 2018. Т. 537. С. 12-14.
2. Kane B. A silicon — based nuclear spin quantum computer // Nature, 393, p.133 (1998).
3. Schoenert S. Nucl. Phys. Proc. Suppl. 2005.V.145. P. 242-245.
4. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.:Наука, 1974. 206 с.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КОНТРАСТНЫЕ АГЕНТЫ НА ОСНОВЕ $Mn(II)$ И ГЕКСАРЕНИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ: ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ И ИХ ПОКРЫТИЯ НА КОНТРАСТИРОВАНИЕ ОРГАНОВ И ТКАНЕЙ

Ахмадеев Б.С.^а, Ромащенко А.В.^б, Брылев К.А.^в, Мустафина А.Р.^а

^аИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8
e-mail: bulat_ahmadeev@mail.ru

^бИнститут цитологии и генетики СО РАН,
Новосибирск, Пр-т Академика Лаврентьева, дом 10

^вИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Пр-т Академика Лаврентьева, дом 3

В работе представлены наноразмерные контрастные агенты на основе марганца и гексарениевых кластеров состава $[Re_6Q_8(CN)_x(OH)_{6-x}]$ ($Q=S^{2-}, Se^{2-}$, $x=6, 2$). Показано, что взаимодействие $Mn(II)$ с гетеролигандным кластером $[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4]^{4+}$ приводит к образованию наночастиц пластинчатой морфологии¹, когда как $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4+}$ образуют сферические наночастицы².

Марганец содержащие наночастицы на основе $[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4]^{4+}$ проявили pH-индуцируемое высвобождение ионов $Mn(II)$ и агрегацию НЧ, что обусловлено протонированием апикальных гидроксолигандов кластера $[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4]^{4+}$ в кислых средах.

МР-сканирование *in vivo* мышей, которым внутривенно вводили НЧ, указывает на предпочтительное накопление пластинчатых НЧ в кишечнике мыши¹, а не в печени и почках. В свою очередь сферические наночастицы на основе $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4+}$ проявили контрастирование практически всей абдоминальной области².

Литература

1. Akhmadeev B.S., Nizameev I.R., et al. J. Colloid Interface Sci., 2024, 659, 1052-1062
2. Akhmadeev B.S., Nizameev I.R., et al., Pharmaceuticals, 2022, 14, 1508.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00010.

АНИЗОТРОПНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СРЕДЫ В МИКРОФЛЮИДНЫХ КАНАЛАХ: РЕГУЛИРОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Безруков А.Н.,^а Галеева А.И.,^а Галяметдинов Ю.Г.^{а,б}

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, ул. К. Маркса 68,
e-mail: artem_bezrukov@kstu.ru

^бКазанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН,
420029, Казань, ул. Сибирский тракт 10/7

Интеграция микрофлюидных устройств с жидкими кристаллами (ЖК) – перспективное направление для решения задач молекулярной электроники и биомедицины^{1,2}. В работе представлены результаты комплекса исследований ориентационных и оптических свойств ряда термотропных и лиотропных ЖК и их композитов с наноразмерными квантовыми точками и углеродными С-точками в микрофлюидных каналах. Пример текстур, наблюдаемых в поляризованном и УФ свете, представлен на Рис. 1.

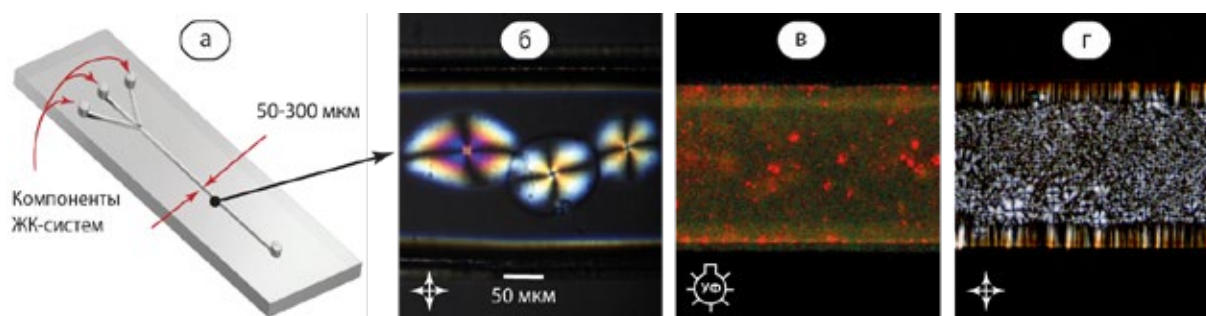


Рисунок 1. Микрофлюидные каналы с ЖК-матрицей: а – устройство, б – водная дисперсия ЖК, в – ЖК с квантовыми точками, г – ЖК с углеродными С-точками.

Изучено влияние комплекса факторов – скорости потока, геометрии и стенок микроканала, коллоидных систем, температуры и магнитного поля на поведение данных систем в микроканале. Показаны возможности воспроизводимого получения ряда ориентационных состояний мезофазы, недоступных вне микрофлюидного конфайнмента, и соответствующего регулирования оптических и люминесцентных свойств композитов.

Выявленные закономерности открывают перспективы создания микротехнологических устройств с поляризованными люминесцентными материалами для количественного поточного мониторинга температуры, скорости среды и молекулярных агентов различного назначения.

Литература

1. Pan, Y. et al. *Advanced Optical Materials*, 2022, **11**(4), 2202141.
2. Bezrukov A., Galyametdinov Y. *Int J Mol Sci*, 2023, **24**(17), 13555.

Работа выполнена при поддержке Благотворительного фонда Владимира Потанина.

ГЕОМЕТРИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ЗАДААННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Блатов В.А.

*Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская 244,
e-mail: blatov@topospro.com*

Рассмотрены современные методы и компьютерные инструменты геометрико-топологического описания кристаллических структур и их физических свойств. Основная проблема современного материаловедения заключается в сложности прогнозирования требуемых свойств у новых материалов. Для ее решения используют широкий спектр методов машинного моделирования, таких как теория функционала плотности, молекулярная динамика, методы Монте-Карло, отличительной чертой которых являются высокие требования к вычислительным ресурсам. Кроме того, конфигурационное пространство любой химической системы содержит бесконечное число возможных геометрических реализаций, и изучить все из них невозможно. Поэтому необходимо разрабатывать способы эффективного поиска стабильных геометрических конфигураций без последовательного сканирования всего конфигурационного пространства.

Именно к таким вариантам решения относятся разрабатываемые нами методы, основанные на представлении кристаллического пространства в виде геометрической модели разбиения на атомные или молекулярные домены (полиэдры Вороного), или топологической модели периодической атомной сетки. Эти методы, реализованные в комплексе программ ToposPro (<https://topospro.com>), позволяют в автоматическом режиме анализировать большие объемы теоретических и экспериментальных данных по кристаллическому строению химических соединений любой природы и сложности, используя универсальные алгоритмы. В результате такого анализа нами создана система баз данных и Интернет-сервисов TopCryst (<https://topcryst.com>), содержащая значения уникальных структурных дескрипторов для всех изученных в настоящее время кристаллических веществ. Приведены примеры использования ресурсов ToposPro и TopCryst для моделирования известных и прогнозирования новых кристаллических неорганических веществ и материалов различных классов: интерметаллидов, ионных и ковалентных соединений, обладающих высокой твердостью. Рассмотрены корреляции между геометрико-топологическими структурными дескрипторами и механическими свойствами твердых веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00062.

ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ХИРУРГИИ

**Большасов Е.Н.,^а Бузник В.М.,^б Дамбаев Г.Ц.,^в
Чойнзонов Е.Л.,^г Кульбакин Д.Е.,^г Варакута Е.Ю.^в**

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, проспект Ленина, 30,

e-mail: Ftoroplast@tpu.ru

^бНациональный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

^вСибирский государственный медицинский университет
634050, г. Томск, Московский тракт, 2

^гНаучно-исследовательский институт онкологии
Томского национального исследовательского медицинского центра РАН
634009, г. Томск, пер. Кооперативный, 5

Высокая биологическая совместимость фторполимеров определяет их широкое применение в реконструктивно-восстановительной хирургии. В настоящее время на основе фторполимеров изготавливают искусственные кровеносные сосуды, желчные протоки, клапаны сердца; имплантаты для пластической хирургии; мембраны для стоматологии; имплантаты для травматологии и ортопедии¹. Особое место среди фторполимеров занимают материалы, обладающие сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами в силу перспектив создания на их основе «умных» имплантатов способных стимулировать процессы регенерации поврежденных тканей.

В докладе представлены результаты исследований возможности использования отечественного электроактивного полимерного материала – сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТеФЭ) в качестве полимера для изготовления мембран для регенерации слизистых оболочек ротовой полости, мембран для заживления гнойных ран, 3D имплантатов для восстановления твердых тканей в области головы и шеи, интрамедуллярных имплантатов для лечения врожденных патологий опорно-двигательного аппарата и разработки искусственных сосудов. Представлены результаты исследований физико-химических и медико-биологических свойств сегнетоэлектрических полимерных мембран, сформированных методами электро- и аэродинамического формования. Дана оценка клинической эффективности разработанных мембран. Представлены результаты по модифицированию поверхности фторполимерных мембран для увеличения биосовместимости.

Литература

1. Адаменко Н.А., Большасов Е.Н., Бузник В.М и др. // в кн.: Фторполимерные материалы. Под ред. В.М. Бузника Томск: Изд-во НТЛ. 2017. 600 с

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Li-Mn-Eu-O: КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ТЕТРАЭДР

Бузанов Г.А., Нипан Г.Д., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31
e-mail: gbuzanov@yandex.ru

С использованием метода топологического моделирования и фрагментарных экспериментальных данных¹, был впервые построен изотермический концентрационный тетраэдр системы Li-Mn-Eu-O, позволяющий описать возможные фазовые превращения, происходящие при постоянной температуре с изменением парциального давления кислорода P_{O_2} без учета полиморфизма, образования твёрдых растворов и метастабильных состояний². Тетраэдр разделён на 36 тригональных пирамид, движение от основания тетраэдра (треугольник Li-Mn-Eu, рис. 1) к его вершине (O) соответствует изменению фазовых равновесий в системе Li-Mn-Eu-O с ростом P_{O_2} . При фиксированном соотношении Li : Mn : Eu, изоконцентраты последовательно проходят через тригональные пирамиды изотермического тетраэдра Li-Mn-Eu-O, при этом происходит изменение состава композитов с увеличением P_{O_2} . Диаграмма ($T < 267$ К) охватывает диапазон P_{O_2} $10^{-10} \div 10^{15}$ Па, проводя оценку по расчётным P - T диаграммам системы Mn-O.

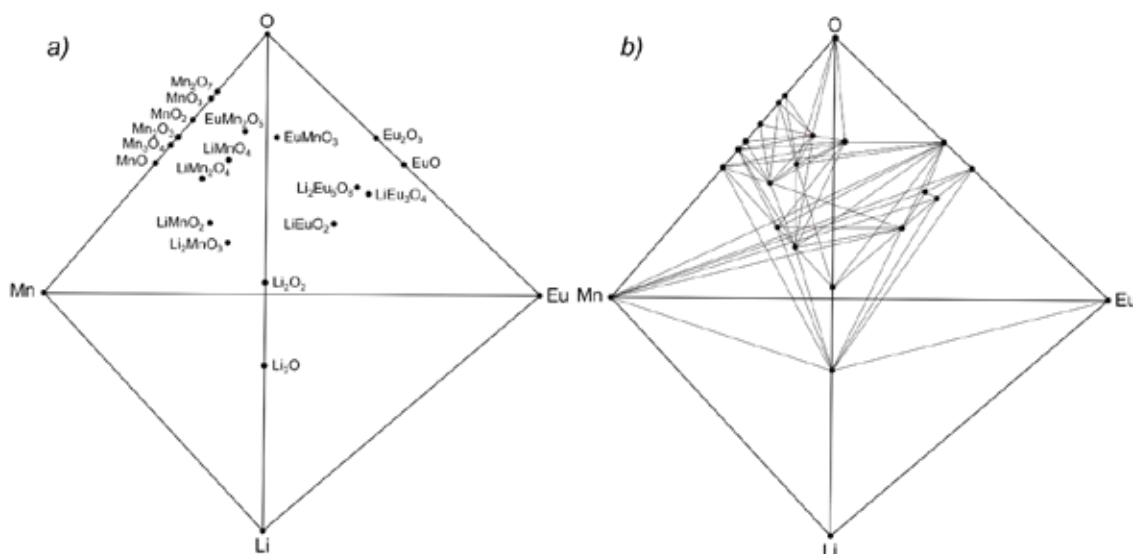


Рис. 1. Изотермическая концентрационная диаграмма субсолидусных фазовых равновесий системы Li-Mn-Eu-O: фигуративные точки (a) и тетрагуляция (b).

Литература

1. Buzanov G.A., Nipan G.D. *RJIC*. 2024. **69**. 54-62. 10.1134/S0036023623602829
2. Buzanov G.A., Nipan G.D. *Dokl. Phys. Chem.* 2023. 201-204. 10.1134/S0012501623700124

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 23-23-00576

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫМИ В ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Булычев Н.А.

*Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4.
e-mail: nbulychev@mail.ru*

Целью данной работы является разработка подходов к созданию на основе синтезированных наночастиц оксидов металлов (цинка, олова, железа, алюминия и т.д.) композиционных материалов с использованием органической полимерной матрицы, исследование принципов их формирования и свойств, в том числе с использованием ультразвуковой кавитации, а также создание композиционных материалов с заданными характеристиками.

Наночастицы оксидов металлов были синтезированы в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации. В качестве полимерной матрицы использовался сополимер этилена и винилацетата. Используя растворную технологию, а затем технологию компаундирования в расплаве, были получены образцы полимерных композиционных материалов с гомогенным распределением наночастиц. На изображениях пленок композиционного материала, полученных на сканирующем электронном микроскопе видны наночастицы и агломераты наночастиц оксидов металлов. По данным рентгенофазового и рентгенофлюоресцентного анализа оказалось возможно качественно подтвердить наличие наночастиц внутри полимерной пленки: на спектрах видны пики, относящиеся к металлам. Результаты исследований изломов пленок, полученных при температуре жидкого азота методом сканирующей электронной микроскопии показывают, что структура материала является достаточно целостной, видимые крупные дефекты и полости отсутствуют.

Проведены физико-механические испытания пленок из композиционного материала с различным содержанием наночастиц, получены данные о значениях модуля упругости, коэффициента Пуассона, предела пропорциональности, модуля сдвига, предела текучести, предела прочности и предельной деформации. Результаты механических испытаний показывают, что ультразвуковая обработка наночастиц перед их введением в полимерную матрицу положительно влияет на физико-механические свойства пленок из исследованного композиционного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-19-00540.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ CoCrFeNi: ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА

Быков В.А., Куликова Т.В., Сипатов И.С., Стерхов Е.В.

*Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,
620016, Екатеринбург, улица Амундсена 101,
e-mail: wildrobert@gmail.com*

Коэффициент термического расширения (КТР), плотность и теплопроводность как функции от температуры важны для изучения фазовых превращений, конструирования материалов, в процессах теплообмена и терморасширения материалов т.е являются фундаментальными параметрами в области материаловедения и химии новых материалов. Несмотря на проведенные многочисленные исследования механических свойств и структурного состояния в системе CoCrFeNi¹, ключевые теплофизические характеристики CoCrFeNi сплавов при высоких температурах и их взаимосвязь со структурой изучены недостаточно.

В своей работе, мы систематически исследовали теплофизические свойства литых и гомогенизированных сплавов CoCrFeNi. Измерения коэффициента теплового расширения, удельной теплоемкости и температуропроводности высокоэнтропийных CoCrFeNi сплавов выявили обратимые аномалии в диапазоне температур 750–1050 К. Аномалии объясняются диффузионным процессом локального химического упорядочения во время циклов нагрева и охлаждения.

По результатам высокотемпературных исследований теплофизических свойств сплавов системы CoCrFeNi можно сделать вывод, что эффекты температурной гомогенизации оказывают заметное влияние на поведение температурных кривых КТР, теплоемкости и теплопроводности. Таким образом, гомогенизация отлитых образцов необходима, если предполагается их эксплуатация при высоких температурах. В то же время после термической обработки сплавы CoCrFeNi также демонстрирует значительное отклонение от монотонного поведения, вызванное локальным химическим упорядочением, в температурном диапазоне, представляющем интерес для большинства применений теплопередачи т.е. примерно в диапазоне 873–1120 К.

Литература

1. Xu D, Wang M, Li T, Wei X, Lu Y, *Microstructures*. 2022, 2, 2022001.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-22-00137.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБИДА НИОБИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Валеева А.А.^а, Вараксин А.В.^б, Ремпель А.А.^б

*^аИнститут химии твердого тела УрО РАН,
620990, Екатеринбург, Первомайская 91,
e-mail: anibla_v@mail.ru*

^бИнститут металлургии УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Амундсена 101

Актуальной задачей современной промышленности в области металлургии, тяжелого машиностроения, аэрокосмического машиностроения и атомной энергетики является повышение рабочих температур конструкционных материалов. Прочностные характеристики композиционных материалов зависят не только от структурно-фазового состава получаемых материалов, но и от размера матричных частиц и упрочняющих частиц в уплотненных материалах. Поэтому важной задачей является сохранение небольшого размера зерна в конечном материале и улучшение свойств соединения.

В данной работе предложен простой способ синтеза нанопорошков тугоплавкого карбида ниобия NbC_y с кубической структурой с использованием электрохимических транспортных реакций. Синтез наночастиц нестехиометрического карбида ниобия проводился без использования высоких температур; используемый способ основан на явлении направленного самопроизвольного переноса металлов их ионами в солевых расплавах в аморфный углерод с образованием наночастиц NbC_y без электролиза с использованием в качестве исходных материалов порошка ниобия, сажи и смеси компонентов (K₂TaF₇(10%)+NaCl(85%)+NaF(5%)). Полученный порошок был исследован методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой. Согласно данным рентгеновской дифракции, нанокристаллы NbC_y имеют кубическую структуру (пр. гр. *Fm-3m*), средний размер кристаллитов составляет около 28 нм. Порошок представляет собой округлые рыхлые микрочастицы с внутренними полостями в виде сфер, состоящих из продолговатых наночастиц длиной около 20 нм. Полученный нанопорошок является отличной добавкой в производстве твердых сплавов, демонстрирует хорошую сверхпроводимость и другие функциональные свойства.

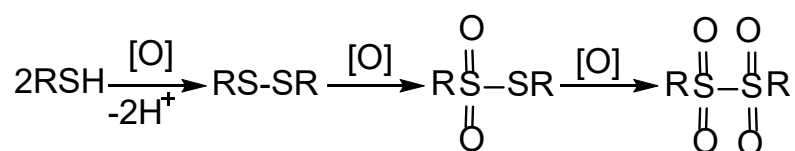
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-73-2012-П (<https://rscf.ru/en/project/19-73-20012/>).

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СОЧЕТАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА RSH В ДИСУЛЬФИДЫ

Вашурин А.С.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31,
Ивановский государственный химико-технологический университет, 1
53000, Иваново, проспект Шереметевский, 7
e-mail: vashurin@igic.ras.ru*

Металлокомплексы замещенных фталоцианинов весьма перспективны в различных практических приложениях¹, в том числе в катализе² процессов сочетания тиолов, которые необходимы, например, при получении дисульфидов, являющихся компонентами лекарственных соединений. Использование металлофталоцианиновых катализаторов позволяет проводить процесс сочетания в мягких условиях³.



Вместе с тем, для получения материалов на основе металлофталоцианинов и повышения их эксплуатационных характеристик необходима их иммобилизация на твердофазный носитель. В качестве такого носителя могут выступать различные каркасные структуры.

В настоящем исследовании нами были изучены процессы адсорбции⁴ катионов некоторых *d*-металлов и предшественников фталоцианиновых соединений в порах Fe-ZIF и Co-ZIF с целью проведения синтеза металлофталоцианинов в порах металлоорганического каркаса.

Разработан подход к получению функциональных материалов на основе Fe-ZIF и Co-ZIF с включенными фталоцианинатами меди и цинка. Показано влияние способа получения функционального материала на физико-химические свойства всей каталитической системы.

Литература

1. Kharissova O.V., Peña Méndez Y., Kharisov B.I. et al. *Particuology*, 2024, **90**, 236.
2. Vashurin A., Kuzmin I., Mayzlish V. et al. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2016, **81**, 1025
3. Basova T.V., Belykh D.V., Vashurin A.S. et al. *Journal of Structural Chemistry*, 2023, **64**, 766.
4. Karaseva A.A., Filippov D.V., Vashurin A.S. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2023, **68**, 861.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10158.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Ворожцов В.А.^а, Столярова В.Л.^б, Лопатин С.И.^а, Шугуров С.М.,
^б Федорова А.В.^б, Шилов А.Л.^а**

^а*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской Академии Наук,
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2,
e-mail: v.vorozhcov@rambler.ru*

^б*Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9*

Керамика на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ является частью многокомпонентных материалов, представляющих интерес для различных областей современной техники, включая проблемы безопасности атомной энергетики и захоронения радиоактивных отходов путём иммобилизации цезия¹. Актуальность изучения процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ продиктована необходимостью синтеза и эксплуатации керамики на ее основе при высоких температурах, что явилось предметом настоящего исследования. Образцы керамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ получены методами твердофазного и глицин-нитратного синтеза с последующей характеристикой методами как рентгенофлуоресцентного, так и рентгенофазового анализа. Методом высокотемпературной масс-спектрометрии² в температурном интервале 1000-1300 К установлено, что пар над образцами керамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ состоит из атомарного цезия Cs и O_2 . Определены парциальные давления молекулярных форм пара над образцами и активности Cs_2O в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 1200 К. В предположении о существовании твёрдого раствора в концентрационном интервале 0-33 мол. % Cs_2O в рассматриваемой системе рассчитаны активности Al_2O_3 и избыточные энергии Гиббса, свидетельствовавшие об отрицательных отклонениях от идеальности. Найденные величины активностей компонентов оптимизированы в рамках обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов³ для получения согласованного термодинамического описания рассматриваемой системы.

Литература

1. Odoj R., Hilpert K. *Zeitschrift für Naturforsch A*, 1980, **35**, 9.
2. Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D. *Pure Appl. Chem.*, 2005, **77**, 683.
3. Barker J.A. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1526.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант № 075-15-2021-1383.

СИНТЕЗ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ВАНАДИЯ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Накисько Е.Ю., Назаров В.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва ул. Миусская площадь д. 9,
e-mail: gavrilo.n.n@muctr.ru*

Соединения молибдена, вольфрама и ванадия (оксиды, нитриды и карбиды) являются эффективными катализаторами большого количества химических реакций. Необходимость создания импортозамещающих технологий, а также синтеза новых типов нанесенных катализаторов (ячеистых, мембранных) приводит к поиску новых эффективных способов синтеза, отличающихся гибкостью, масштабируемостью и простотой аппаратного оформления. Этим требованиям отвечает золь-гель метод, основанный на использовании зольей – устойчивых дисперсий наночастиц.

Данная работа посвящена разработке способов синтеза зольей полиоксометаллатов молибдена, вольфрама и ванадия, и катализаторов на их основе. Синтез дисперсий молибденовых, молибден-ванадиевых и молибден-вольфрамовых полиоксометаллатов (синей) осуществляли восстановлением неорганических солей соответствующих металлов или их смесей в кислой среде. Было исследовано влияние условий синтеза (тип и содержание восстановителя, значение pH дисперсионной среды, концентрация исходных солей) на условия и скорость образования частиц дисперсионной фазы.

Было установлено, что в диапазоне pH от 1,0 до 2,5 при использовании органических восстановителей (глюкоза, аскорбиновая кислота, гидрохинон) происходит образование устойчивых дисперсий молибденовых синей, частицы которых представлены торообразными кластерами семейства Mo_{154-x} . Наибольшая скорость формирования частиц наблюдается при использовании аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя.

При проведении синтезов с использованием смесей солей в определенных условиях происходит образование дисперсий молибден-вольфрамовых и молибден-ванадиевых синей, которые по своим коллоидно-химическим свойствам (агрегативная устойчивость, устойчивость по отношению к индифферентным электролитам, знак и величина дзета-потенциала) близки к дисперсиям молибденовых синей. Разработанные способы синтеза дисперсий были использованы в золь-гель процессах получения порошкообразных, нанесенных и мембранных катализаторов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

НАНОАРХИТЕКТОНИКА СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ КАК ОСНОВА СОЗДАНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Голубева О.Ю., Аликина Ю.А., Бразовская Е.Ю.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова РАН-НИЦ "Курчатовский институт"
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2,
e-mail: olga_isc@mail.ru*

В условиях направленного гидротермального синтеза получен ряд пористых алюмосиликатов – аналогов природных минералов, качественно отличающихся от них набором определенных заданных характеристик (морфология и размеры частиц, пористо-текстурные характеристики, химический состав, свойства поверхности) контроль над которыми был осуществлен подбором соответствующих условий синтеза таких соединений, основанном на знании механизма их кристаллизации, взаимной трансформации и самоорганизации.

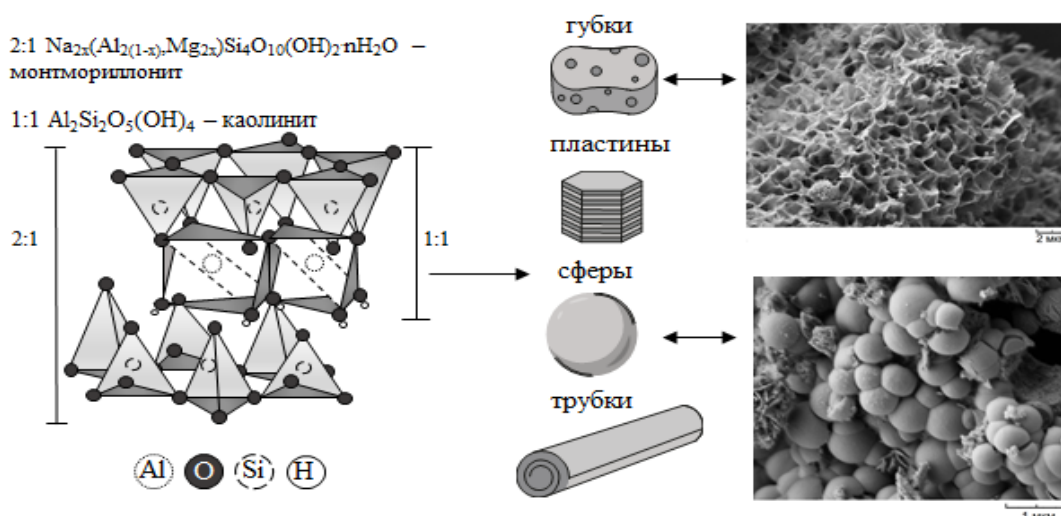


Рисунок 1. Структура и морфология частиц исследуемых слоистых силикатов.

Получение синтетических пористых алюмосиликатов с заданным набором характеристик открывает широкие возможности разработки новых функциональных материалов с улучшенными свойствами, в частности – эффективных гемо- и энтеросорбентов, катализаторов, носителей лекарственных препаратов, которые могут обладать всеми необходимыми для таких материалов требованиями – высокой химической и фазовой чистотой, обладать высокой пористостью и сорбционной емкостью, регулируемой каталитической активностью, селективностью, нетоксичностью и гемосовместимостью.

МЕЗОПОРИСТЫЕ ПОРОШКИ ГИДРОКСИАПАТИТА

**Гольдберг М.А., Донская Н.О., Фомин А.С.,
Антонова О.С., Баринов С.М., Комлев С.В.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук,
19334, г. Москва, Ленинский проспект, 49,
e-mail: obolkina11@gmail.com*

Гидроксиапатит (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) - один из наименее водорастворимых фосфатов кальция, широко изученный и используемый в мире в качестве материала для замещения костных дефектов, покрытия имплантатов и прекурсора для получения биосовместимых композиционных материалов. В то же время ГА, благодаря своей низкой растворимости, термомеханической стабильности, возможности получения мезопористых порошков, рассматривался как материал, пригодный для применения не только в биомедицине. В настоящее время рассматривается возможность его использования в качестве сорбента, подложки для катализаторов и других [1]. В связи с этим возрастает важность контроля дисперсности, морфологии, мезопористости и объема пор получаемых материалов. Пористость и размер пор являются двумя основными характеристиками материалов и оказывают решающее влияние на такие явления, как биологическое поведение (взаимодействие с клетками и смачиваемость биологическими жидкостями), сорбция различных загрязняющих веществ, адгезионные свойства (взаимодействие поддержки и катализатора). Применяя различные подходы, включающие в себя созревание в маточном растворе, применение полимерного темплата и органического растворителя при синтезе, были получены порошки с мезопористой структурой. Разработанные порошки ГА характеризовались удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}$) до $196 \text{ м}^2/\text{г}$, общим объемом пор до $0,71 \text{ см}^3/\text{г}$. Допирование ГА ионами Fe^{3+} и Mg^{2+} обеспечивало получение величин $S_{\text{уд}}$ до $194,5$ и $86,91 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Таким образом, мы разработали различные методы синтеза мезопористого ГА для различных применений.

Литература

1. O.P. Oni, Y. Hu, S. Tang, H. Yan, H. Zeng, H. Wang, L. Ma, C. Yang, J. Ran, Syntheses and applications of mesoporous hydroxyapatite: a review, Mater Chem Front. 7 (2022) 9–43. <https://doi.org/10.1039/d2qm00686c>

Работа выполнена при поддержке РФН № 22-79-10293.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ

Губанова Н.Н.,^{а,б} Матвеев В.А.,^а Шилова О.А.^б

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
188300, Гатчина, Орлова роща 1,
e-mail: gubanova_nn@pnpi.nrcki.ru

^б Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Функциональные материалы на основе наночастиц Pd могут иметь самое широкое техническое применение в качестве функциональных элементов различных фотоэлектрических устройств, сенсоров, катализаторов и топливных элементов. Состав, физические и химические свойства таких материалов зависят от методов их получения и условий синтеза. В данной работе представлены результаты разработки различных подходов в получении наночастиц Pd и исследования свойств материалов на их основе.

Первая группа материалов – тонкие (~30-45 нм толщиной) кремнеземные пленки, допированные наночастицами Pd и PtPd (размером 4-8 нм), сформированные методом spin-coating из зольей¹. Были получены полупроводниковые структуры n-InP/SiO₂@Pd, с размером кристаллитов Pd 8 нм². Измерение вольт-амперных характеристик показало уменьшение напряжения отсечки в присутствии H₂, а также при освещении структуры светодиодом и импульсном воздействии H₂ изменяются фотоэдс и фототок, что свидетельствует о перспективности создания на основе пленок SiO₂@Pd сенсоров водорода.

Вторая группа материалов – композиты с наночастицами Pd и биметаллическими наночастицами (Cu)Pd и (Ag)Pd, полученными путем восстановления из растворов солей с вариацией различных восстановителей. Электродные материалы на их основе показали высокую каталитическую активность, сопоставимую с таковой у коммерческих материалов.

Литература

1. Gubanov N., Matveev V., Grebenshchikova E., Kirilenko D., Sazonova Y., Shilova O. *Physchem*, 2023, **3**, 259.
2. Гребенщикова Е.А., Шутаев В.А., Матвеев В.А., Губанова Н.Н., Шилова О.А., Яковлев Ю.П. *Письма в журнал технической физики*, 2022, **48**, 10, 12.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКОЙ СУСПЕНЗИЙ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА

Данилов Е.А.,^{a,b} Веретенников М.Р.,^a Самойлов В.М.^a

^aАО «НИИГрафит», 111524, Москва, ул. Электродная 2,

^bРХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9, с. 1

e-mail: danilovegor1@gmail.com

Прямая эксфолиация под действием ультразвука, согласно многочисленным литературным данным¹, является эффективным способом получения высококонцентрированных суспензий малослойных графеновых частиц (МГЧ), находящихся в последние годы широкое применение в качестве основы электропроводящих чернил и тонких пленок с высокими оптическими свойствами. Основное внимание в литературе уделяется получению суспензий частиц с узким распределением по слоям, а систематическое изучение влияния параметров процесса на концентрацию, удельную электропроводность суспензий и распределение частиц дисперсной фазы по размерам фактически отсутствует.

В докладе приведены основные результаты комплексного исследования влияния температуры эксфолиации, природы среды и концентрации дисперсной фазы на удельную электропроводность, распределения частиц по размерам и числу слоев. Показано, что с понижением температуры эксфолиации и относительного сечения ультразвукового диспергатора эффективность процесса возрастает (снижается средний размер частиц, повышается удельная электропроводность суспензий и выход МГЧ).

На основе проделанных расчетов параметров поверхности методом избыточных термодинамических величин показано², что многоатомные спирты, в первую очередь, этиленгликоль, являются перспективными средами для проведения процесса с точки зрения стабилизации образующейся при эксфолиации новой поверхности. Изучено влияние диэлектрической проницаемости среды на эффективность протекания процесса эксфолиации. Показано, что в данном случае однозначной зависимости приведенной удельной электропроводности суспензий от диэлектрической проницаемости дисперсионной среды не наблюдается.

Результаты проведенного исследования позволяют осуществлять рациональный выбор условий эксфолиации для получения суспензий МГЧ с заданными свойствами.

Литература

1. Tran, T.S., Dutta, N.K., Choudhury, N.R. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2018, **261**, 41.
2. Danilov E.A., Samoilov V.M. *J. Adv. Mater. Technol.* 2023, **2**(1), 21.

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ СОСТАВА CdZnSeS : ВОСПРОИЗВОДИМОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И КОНТРОЛЬ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Дрозд Д.Д., Строкин П.Д., Корнилов Д.А., Горячева И.Ю.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,
410012, Саратов, ул. Астраханская 83,
e-mail: drozddd@sgu.ru*

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) – фотолюминесцентные наночастицы, обладающий уникальным сочетанием оптических свойств, обуславливающих привлекательность их применения в различных областях науки и техники. В настоящее время сформированы четкие требования к целевым свойствам КТ, как к материалу. В первую очередь, это высокий квантовый выход (КВ) и возможность точного контроля длины волны фотолюминесценции (ФЛ) для применения КТ в фотонике¹, а также коллоидная стабильность в водных средах и наличие функциональных групп на поверхности для применения КТ при создании химических и медицинских сенсоров и тест-методов². Ключевым ограничением, затрудняющим переход от единичных прототипов к массовому применению КТ является комплексность и часто низкая воспроизводимость процедур их получения и модификации. Таким образом, необходимо сфокусироваться на сочетании одностадийных и воспроизводимых протоколов синтеза и модификации КТ. Примером подобных систем являются КТ состава CdZnSeS стабилизированные функциональными производными тиолов.

Получена серия КТ состава CdZnSeS с длиной волны максимума ФЛ в диапазоне 530–620 нм. Представлены зависимости оптических и размерных свойств КТ от состава реакционной смеси и условий синтеза. Разработан комплекс простых методик гидрофилизации КТ молекулами функциональных тиолов на примере тиогликолевой, 3-меркаптопропионовой, дигидролипоевой кислот и 2-меркаптоэтанола. Обнаружен нехарактерный эффект увеличения КВ после гидрофилизации КТ (до 65%) и предложено его объяснение. Рассмотрена коллоидная стабильность полученных КТ в водной среде в течение 6 месяцев. Показана высокая воспроизводимость предлагаемых подходов синтеза и модификации поверхности наночастиц.

Литература

1. Kagan C.R., Lifshitz E., Sargent E.H., Talapin D.V. *Science*, 2016, **353**, 6302.
2. Wegner K.D., Hildebrandt N. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 4792-4834.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00380.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ЛИТЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Ni_3Al

Дроздов А.А.^{а,б} Поварова К.Б.,^б Базылева О.А.,^в
Антонова А.В.,^б Булахтина М.А.^б

^а ФГУП ГНЦ РФ «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»,
105005, Москва, ул. Радио 23/9, стр. 2,
e-mail: aadrozдов76@mail.ru

^б Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект 49

^в ФГУП ГНЦ ВИАМ, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17

Литейные экономно легированные сплавы на основе $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ имеют более низкую плотность, более высокую температуру плавления и стойкость против окисления и более высокий потолок рабочих температур, чем современные жаропрочные никелевые сплавы типа (ЖНС)^{1,2}. В работе рассмотрены особенности кристаллизации отечественных (типа ВКНА/ВИН) и наиболее продвинутых зарубежных ($\gamma'+\gamma$) малолегированных сплавов (типа IC) на основе $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$, приведены экспериментальные данные о характере структур, формирующихся при направленной кристаллизации сплавов с различным типом легирования (с присадками Re, Ru, Co или без них), о характере распределения компонентов в $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ и $\gamma\text{-Ni}$ фазах и структурных составляющих. Приведены данные по исследованию влияния термической обработки (ТО) в широком диапазоне температурно-временных параметров на микроструктуру, распределение легирующих элементов и фазовый состав (растровая и просвечивающая электронная микроскопия) и механические свойства сплавов типа ВКНА. Сравнительный анализ влияния температуры и продолжительности и скорости охлаждения после ТО на жаропрочность сплавов показал, что, в отличие от других сплавов на основе Ni_3Al , для монокристаллов из экономно легированных сплавов типа ВКНА и деталей из них необходимой и достаточной является кратковременная ТО (1150°C/1ч) для снятия литейных напряжений. Сплавы демонстрируют высокую жаропрочность при 1100-1200°C и способность кратковременно выдерживать забросы температуры до 1250-1300°C (в случае возникновения нештатных ситуаций).

Литература

1. Базылева О.А., Поварова К.Б., Аргинбаева Э.Г., Шестаков А.В., Дроздов А.А. Металлы, 2015, **6**, 64.
2. Поварова К.Б., Дроздов А.А., Базылева О.А., Морозов А.Е., Антонова А.В., Булахтина М.А., Аладьев Н.А. Металлы. 2021, **4**, 41.

МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛОЕВ И ИНТЕРФЕЙСОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДАХ

Дубинец Н.О.^{а,б,в,г}

^а Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской Академии Наук, 117393, Москва, ул. Профсоюзная 70,

^б НИЦ «Курчатовский институт», 119421, Москва, ул. Новаторов 7а,

^в НИЯУ «МИФИ», 115409, Москва, Каширское шоссе 31,

^г МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1 стр.2
e-mail: nikita.dubinets@gmail.com

Органические молекулы, используемые в OLED-устройствах (1-го флуоресцентного, 2-го фосфоресцентного или 3-го TADF поколений), состоят из большого числа атомов, являются гибкими и, как следствие, их свойства сильно зависят от окружающей среды. С другой стороны, явный учет окружения активного центра невозможно осуществить, используя лишь квантово-химический подход. Кроме того, имеющиеся модели поляризуемого континуума (PCM) не обеспечивают достоверного описания неоднородной среды. Однако, многомасштабное моделирование позволяет с высокой точностью рассчитывать различные свойства этих соединений, не требуя огромных вычислительных ресурсов.

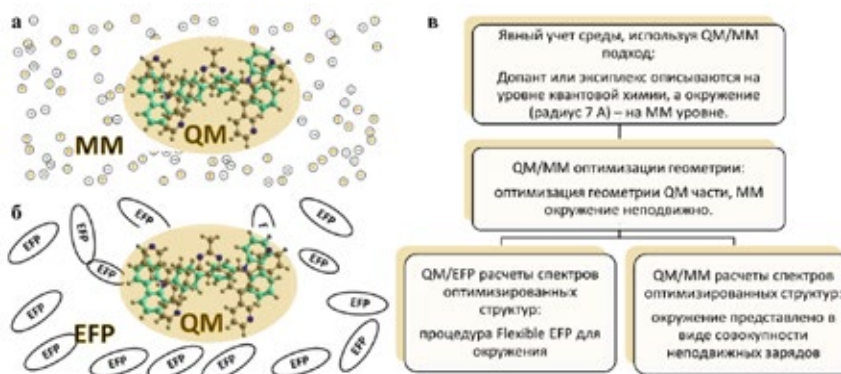


Рисунок 1. Явный учет окружения, используя (а) QM/MM, (б) QM/EFP подходы и (в) блок-схема многомасштабного моделирования.

В данной работе с помощью молекулярной динамики были созданы структуры фотоактивных допантов в матрице, а также эксиплексов, образующимися на границах раздела, с их окружением. Спектры допантов или эксиплексов рассчитывались методом TD-DFT. Окружение хромофоров моделировалось с использованием подхода QM/MM (рис. 1а) и метода эффективных потенциалов фрагментов (EFP) (рис. 2а). Было показано, что EFP обеспечивает лучшее описание окружающей среды, позволяя учитывать, как структурные эффекты, так и молекулярную поляризуемость.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проекты 24-49-02038 (в части квантово-химических расчетов и молекулярно-динамического моделирования) и 23-23-00429 (в части QM/MM и QM/EFP расчетов).

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Дьячкова Т.П., Пасько А.А., Хробак А.В., Гутник И.В.,
Дегтярев А.А., Титов Г.А., Ткачев А.Г.

*ФГБОУ ВО Тамбовский государственный технический университет,
392000, Тамбов, ул Советская, 106
e-mail: dyachkova_tp@mail.ru*

Существенным признаком гибридных материалов на основе углеродных наноструктур различной размерности (0D, 1D, 2D) являются эффекты синергизма, обусловленные изменением текстуры, молекулярной, кристаллической или электронной структуры, развитием поверхности и пористости, формированием определенного типа морфологии.

В докладе представлены результаты исследования закономерностей формирования гибридных структур при совмещении углеродных нанотрубок (УНТ) и графена в единый композит, в том числе, в присутствии полимерной матрицы. Для оценки механизмов взаимодействия отдельных компонентов между собой применены модельные расчеты методами квантовой химии (Orca, ХТВ). Показано, что при использовании цилиндрических УНТ (по сравнению с коническими нанотрубками) формируются более термодинамически устойчивые системы, увеличение степени функционализации графенового компонента также способствует повышению стабильности гибридного материала.

На основании модельных расчетов выбраны типы, соотношения и способы функционализации исходных компонентов для получения стабильных композитов с заданными характеристиками. Проведена комплексная физико-химическая диагностика экспериментальных образцов.

На примере эпоксидных композитов показано влияние гибридных модификаторов на механизм разрушения при изгибе и растяжении. Для формирования материала, демонстрирующего прирост прочности при различных типах механической нагрузки, были использованы функционализированные формы углеродных наноструктур, близкие к модельным объектам. В результате получены композиты, демонстрирующие прирост модуля Юнга на 25%, а предела прочности при растяжении – на 78%. При этом одновременно модуль упругости и предел прочности при изгибе возросли соответственно на 34 и 41% при сохранении показателей деформации материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-23-01072.

ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫЕ СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫЕ ОСТЕОИНДУКТИВНЫЕ БИОКЕРАМИЧЕСКИЕ ИМПЛАНТАТЫ СЛОЖНОГО СОСТАВА И АРХИТЕКТУРЫ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГЛАЗЕРИТОПОДОБНЫХ ФАЗ

**Евдокимов П.В., Леонтьев Н.В., Голубчиков Д.О., Мурашко А.М.,
Битанова В.А., Рассолова Ю.Р., Ларионов Д.С., Филиппов Я.Ю.,
Климашина Е.С., Капитанова О.О., Гаршев А.В., Путляев В.И.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы 1с3,
e-mail: evdokimov@inorg.chem.msu.ru*

Современные подходы к восстановлению костных дефектов практически не затрагивают моменты сложного строения костной ткани и мультимодального сопряжения с комплексом прилегающих тканей. Комплексная природа и функциональность каждого органа приводит к различным скоростям и механизмам их регенерации, что в итоге может привести к доминированию восстановления одного типа тканей над другими. В этой связи конструкция скаффолда должна учитывать сложность строения и окружения реконструируемой кости и, как следствие, представлять собой сочетание различных материалов с индивидуальными макроструктурой, химическим составом и набором механических свойств.

Сложный химический состав матрикса является ключевой характеристикой, наделяющей материал комплексом биологических свойств и определяющей поведение такого матрикса в процессе резорбции в организме. Традиционная биокерамика, обладающая простым химическим составом с опорой на основные биогенные элементы (кальций, фосфор, кислород), имеет ограниченные возможности совершенствования своих функциональных характеристик, в отличие, например, от современных конструкционных сплавов, имеющих зачастую очень сложный химический состав и вытекающие отсюда новые качества. Представляется, что усложнение химического состава неорганического матрикса находится в русле развития подхода регенеративной медицины – стимулировать организм к выработке необходимых для терапии веществ (организм как фабрика лекарственных препаратов).

В данном докладе будет уделено внимание созданию персонализированных структурно-неоднородных скаффолдов на основе нового поколения керамических материалов сложного химического состава и архитектуры, для стимулирования и терапии недоступных современной биокерамике остеоиндуктивных и других явлений, сопутствующих образованию, росту и ремоделированию кости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проекты 22-19-00219 и 23-79-10103.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ С ЭКСТРЕМАЛЬНЫМ СМАЧИВАНИЕМ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОТЕРЬ НА КОРОННЫЙ РАЗРЯД

Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
e-mail: emelyanenko.kirill@gmail.com*

Транспортировка электроэнергии по воздушным линиям электропередач сталкивается с экономическими и экологическими проблемами, связанными с долговечностью, коронным разрядом и токами утечки.

Использование современных функциональных покрытий на проводах может стать решением этих проблем, при условии долговечности покрытий в условиях открытой атмосферы и длительных экспозиций в коронном разряде. В данной работе с применением лазерной обработки и химической модификации поверхности созданы и исследованы новые типы покрытий, включающие супергидрофобные, супергидрофильные и покрытия с пропиткой для снижения тока коронного разряда. Результаты показывают, что в условиях дождя супергидрофобные и супергидрофильные покрытия эффективно снижают токи коронного разряда, в то время как покрытия с пропиткой увеличивают их. Кроме того, обнаружено, что супергидрофильные покрытия демонстрируют улучшение своих функциональных характеристик при эксплуатации в условиях дождя и после длительного воздействия коронного разряда. В частности, показано, что хотя хранение в сухих условиях может немного снижать противокоронную эффективность покрытия за счет загрязнения поверхности, экспозиция в коронном разряде и при выпадении осадков способствует восстановлению противокоронных характеристик супергидрофильных образцов.

Результаты исследований подтверждают высокую эксплуатационную стойкость полученных противокоронных покрытий, позволяющих значительно снизить потери на корону в различных условиях, что открывает новые перспективы для повышения эффективности и надежности транспортировки электроэнергии по воздушным линиям электропередач.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-30004..

ДИФфуЗИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА И ВОДЫ В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ

**Иванов И.Л., Закирьянов П.О., Серeda А.В., Яговитин Р.Е.,
Серeda В.В., Малышкин Д.А., Цветков Д.С., Зуев А.Ю**

*Уральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, улица Мира 19,
e-mail: ivan.ivanov@urfu.ru*

Перовскитоподобные, частично замещенные цирконаты бария, $\text{BaZr}_{1-x}(\text{Ce}-\text{Y}-\text{Yb}-\text{Me})_x\text{O}_{3-d}$, обладают кислородно-ионной, дырочной и протонной проводимостями. Они перспективны для использования в качестве электролита в среднетемпературных топливных элементах.

Целью данной работы было измерение общей электропроводности и ко-эффектента Зеебека цирконатов в атмосферах с различной влажностью ($\log(p\text{H}_2\text{O})=-4 - -1.7$) в зависимости от парциального давления кислорода ($\log(p\text{O}_2)=-20 - -0.68$) и температуры 4-контактным методом на постоянном токе на измерительной установке на основе Zirconia – 318 и вычисление чисел переноса носителей заряда. Методом релаксации общей электропроводности в зависимости от температуры (600 – 1000 °C) получили данные общей электропроводности при переключении атмосферы с различной влажностью ($\log(p\text{H}_2\text{O})=-4 - -1.7$) при постоянном парциальном давлении кислорода и с различным парциальным давлением кислорода ($\log(p\text{O}_2)=-4 - -0.68$) при постоянной влажности. Вычислили параметры диффузии и поверхностного обмена носителей заряда.

Синтез образцов осуществляли твердофазным методом. Фазовый состав образцов анализировали методом рентгеновской дифракции (Ка-излучение меди). Рентгенографические исследования проводились в широком диапазоне температур, парциального давления кислорода и парциального давления водяного пара на дифрактометре Shimadzu XRD – 7000 с высокотемпературной камерой, блоком задания и контроля парциального давления кислорода (Zirconia – 318) и блоком задания и контроля влажности атмосферы над образцом. Уточнение параметров элементарной ячейки цирконатов было выполнено методом полнопрофильного анализа Ритвельда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-23-00524.

КАРБОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАХ ФАЗ

**Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э.,
Беляев И.М., Баёва О.Г., Морохина А.О.**

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167000, Сыктывкар, ул. Первомайская 48,
e-mail: istomina-ei@yandex.ru*

В МАХ фазах реализуется уникальная комбинация важных эксплуатационных характеристик, которая не встречается ни у керамики, ни у металлов. По комплексу свойств МАХ фазы (прежде всего кремнийсодержащие МАХ фазы Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3) лучше других материалов подходят для работы в жёстких условиях, предполагающих совместное действие высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. Ожидается, что замещение атомов титана в структуре МАХ фаз Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 переходными металлами 4–6 групп (Zr, Hf, Ta и др.) будет способствовать значительному повышению тугоплавкости получаемых материалов и, соответственно, улучшению их высокотемпературной прочности.

В настоящей работе представлены результаты синтеза МАХ фаз в системах Zr-Ti-Si-C; Ta-Ti-Si-C; Hf-Ti-Si-C. Синтез проводили методом вакуумного карбосиликотермического восстановления соответствующих оксидов металлов с использованием карбида кремния в качестве основного восстановителя и элементарного кремния в качестве вспомогательного восстановителя. Впервые получены четверные МАХ фазы с высоким содержанием циркония Zr_2TiSiC_2 и Zr_3TiSiC_3 . Установлено, что МАХ фаза Zr_2TiSiC_2 представляет собой соединение переменного состава $Zr_{2-\delta}Ti_{1+\delta}SiC_2$ ($\delta \approx 0 \div 0.35$). Показано, что МАХ фазы Ti_3SiC_2 и Zr_2TiSiC_2 являются крайними членами ряда твёрдых растворов $(Ti_{1-x}Zr_x)_3SiC_2$, который в интервале $0.22 < x < 0.55$ имеет область несмешиваемости. Изучена кристаллическая структура полученных соединений.

Методом горячего прессования продуктов карбосиликотермического синтеза получен керамический материал на основе твёрдого раствора $(Ti_{0.85}Zr_{0.15})_3SiC_2$. Проведены высокотемпературные прочностные испытания, которые подтвердили существенное увеличение высокотемпературной прочности полученной керамики по сравнению с горячепрессованной керамикой на основе МАХ фазы Ti_3SiC_2 .

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 122040100040-0 и с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПУТЁМ ИММОБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ Au НА ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВАЛЛЕРИИТОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

**Карачаров А.А., Борисов Р.В., Лихацкий М.Н.,
Карпов Д.В., Воробьев С.А., Томашевич Е.В.**

*Институт химии и химической технологии – обособленное учреждение
ФИЦ КНЦ СО РАН (ИХХТ СО РАН),
660036, г. Красноярск, Россия
e-mail: karacharov@icct.ru*

Слоистые 2D материалы, чьи свойства радикально отличаются от свойств трехмерных аналогов, имеют огромное значение для широкого ряда применений. Недавно, простым методом автоклавного синтеза, мы получили 2D материал, аналог природного минерала валлериита¹. Особенности электронной структуры таких материалов делают их перспективными для применения в (электро)фотокатализе, изготовлении элементов солнечных батарей и др.

В работе получены нанокомпозитные материалы путем иммобилизации наночастиц золота (НЧЗ) на поверхности синтетических валлериитов из промежуточных и конечных водных растворов цитратного восстановления HAuCl_4 и исследована их фотокаталитическая активность.

По данным РФЭС, ПЭМ, EDX, SAED золото, иммобилизованное из конечных цитратных гидрозолей на поверхности нанохлопьев валлериита представлено в форме отдельно расположенных сферических металлических НЧ с $d \sim 11$ нм. При использовании промежуточных продуктов цитратного восстановления HAuCl_4 , происходит формирование, помимо сферических, большого числа анизотропных НЧЗ и повышается на порядок доля закреплённого на поверхности золота, до 2-3 ат.%, по сравнению с иммобилизацией из конечных золей НЧЗ (0,2 ат.%).

Изучение фотокаталитической активности исследуемых материалов в реакции восстановления индигокармина цитратом показало, что процесс лимитируется фотогенерацией электрон-дырочных пар, и их рекомбинацией. В случае нанокомпозитов синергетический эффект не обнаружен, вероятно, ввиду несоответствия энергии локализованного поверхностного плазмонного резонанса и ширины запрещенной зоны валлериитов.

Литература

1. Mikhlin Yu. L. R.V. Borisov, S.A. Vorobyev, et al. *J. Mater. Chem. A*. 2022. **10**. #17. P. 9621-9634.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00321.

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМИСТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ Са СОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ

Кнотько А.В., Мусоев Ш.А., Гафор М., Мардонова Р., Еремин Н.Н.

*МГУ им. М.В.Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр.73,
e-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru*

При разработке Са – фосфатных материалов для лечения костных дефектов значительный интерес представляет выяснение влияния изоморфных замещений в кальций содержащих фосфатах на переходы между кристаллическими модификациями (трикальцийфосфат (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaNaPO_4 , CaKPO_4), кислотно-основные реакции этих фаз при получении фосфатных цементных материалов, биорезорбируемость упомянутых фосфатов и гидрок시아патита (ГАП) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Для компьютерного исследования этого влияния актуален атомистический расчет энергий кристаллических решеток упомянутых фосфатов и энергий точных дефектов в них.

В работе показана хорошая применимость модели межатомных потенциалов, ранее предложенной¹ для фосфатов РЗЭ, к расчету энергий решетки α и β модификаций ТКФ (учитывались величина отклонения параметров кристаллической решетки от известных по литературным данным при оптимизации структуры, значения модуля Юнга, нулевые энергии акустических колебательных мод в центре зоны Бриллюэна). Расчеты проводились с использованием программы GULP². Для расчета энергии кристаллической решетки ГАП с использованием упомянутой модели, параметры взаимодействия О-Н в ионе OH^- были определены на основе ранее опубликованных параметров взаимодействия³ с варьированием эффективных зарядов атомов. Были проведены также оценки энергий решетки высокотемпературных форм α - CaNaPO_4 и α - CaKPO_4 . Параметры потенциалов межатомного взаимодействия рассчитывались по имеющимся в базе ICSD структурным данным.

Для всех рассмотренных фосфатов были рассчитаны энергии точечных дефектов (изоморфные катионные и анионные замещения катионные вакансии и междоузельные катионы). Полученные значения энергий дефектов позволили объяснить ряд наблюдаемых особенностей в химическом поведении рассматриваемых фосфатов.

Литература

1. Еремин Н.Н., Уланова А.С., Марченко Е.И. *Вестник Филиала МГУ в г. Душанбе*, 2017, **1** №3, 95
2. Gale J.D., Rohl A.L. *Molecular Simulations*, 2003, **29**, 291.
3. Schroder K.P., Sauer J., Leslie M., Catlow C.R.A., Thomas J.M. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **188**, 320.

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CoCrFeNiTi ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ОТЖИГЕ

Ковалев Д.Ю., Вадченко С.Г., Кочетов Н.А., Рогачев А.С.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук,
142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 8,
e-mail: kovalev@ism.ac.ru*

Высокоэнтروпийные сплавы (ВЭС), содержащие 5 и более элементов в эквиатомном соотношении, образуют фазы твердых растворов замещения с ГЦК или ОЦК структурой. ВЭС характеризуются пластичностью, коррозионной стойкостью, низкой диффузионной подвижностью, что делает их перспективными сплавами для новых функциональных материалов ¹. Цель работы - исследование структуры и фазового состава механосинтезированного ВЭС CoCrFeNiTi после длительного изотермического отжига. Порошок ВЭС состава $\text{Co}_{0.18}\text{Cr}_{0.20}\text{Fe}_{0.24}\text{Ni}_{0.19}\text{Ti}_{0.19}$ получали в мельнице “Активатор-2S”. После механосинтеза образовался двухфазный ГЦК – ОЦК ВЭС с дефектной кристаллической структурой, вызванной интенсивной пластической деформацией. Длительный отжиг ВЭС проводился в вакуумированных кварцевых ампулах при 873К, 1073К и 1273К в течение 200 суток с периодическим отбором проб для рентгенофазового и микроструктурного анализов. Установлено, что изотермический отжиг сплава приводит к изменению структуры и фазового состава ВЭС уже после 1 суток, и при дальнейшей выдержке фазовый состав не изменяется. Наблюдается выделение интерметаллидной σ -фазы в ГЦК-ОЦК матрице ВЭС. После отжига в течение 1 суток при 1073К и 1273К происходит образование двух ГЦК фаз с близкими параметрами элементарной ячейки и обеднение матрицы ВЭС титаном до состава $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.20}\text{Ti}_{0.06}$, который не изменяется течение последующих 200 дней отжига. Таким образом, механосинтезированный ВЭС CoCrFeNiTi является термически нестабильным и при нагреве в интервале температур 873-1273К происходят фазовые переходы, связанные с образованием твердых растворов замещения и выделением интерметаллидных соединений.

Литература

1. D. B. Miracle, O. N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts. Acta Materialia 122 (2017) 448-511.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 20-13-0277П.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ КАК ПРЕКУРСОРЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ковальчукова О.В.

*Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),
119071, г. Москва, ул. Малая Калужская д. 1,
e-mail: kovalchukova-ov@rguk.ru*

Функциональные материалы на основе простых и смешанных оксидов металлов вызывают значительный интерес в связи с разнообразными областями их применения. Они используются в качестве адгезионно-защитных покрытий, оптических процессоров, волноводов, люминофоров, акустооптических, запоминающих и считывающих устройств, причем переход от микро- к нано-размерам (наночастицам, нанопленкам и другим нанообъектам) в значительной степени усиливает полезные свойства оксидов, зачастую проявляя уникальные характеристики, отсутствующие на микроуровне.

Наработки в области химического дизайна наноразмерных оксидов показывают перспективность использования в качестве прекурсоров комплексных соединений катионов металлов с органическими лигандами. Тип и характер электронодонорных групп в органической молекуле позволяет направленно варьировать строение выделяемых металлокомплексов, что напрямую сказывается на свойствах выделяемых наноразмерных оксидов. Способность к образованию мостиковых связей дают возможность связывать два и более атомов металла, при этом геометрия лиганда и взаимное расположение донорных центров, участвующих в связывании металлоцентров, играют определяющую роль в формировании конечных оксидных фаз.

В настоящей работе обобщены результаты по известным методам синтеза наночастиц металлов и их оксидов с использованием металлокомплексных прекурсоров с органическими лигандами и зависимости морфологических особенностей и свойств получаемых наноразмерных объектов от характера прекурсоров и методик выделения наночастиц.

ПРОБЛЕМЫ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ОТЕЧЕСТВЕННОМ АВИАСТРОЕНИИ

Козлов И.А., Вахрушева Я.А.

*НИИ «Курчатовский институт» - ВИАМ,
 105005, Россия, Москва, ул. Радио, д. 17
 e-mail: function@viam.ru*

Одним из ключевых направлений отечественного авиационного строения является создание новых материалов, обеспечивающих высокие прочностные и иные функциональные свойства при длительной эксплуатации в экстремальных условиях. Одновременно с этим к технологиям изготовления, переработки, обработки и ремонта материалов и конструкций из них предъявляются также высокие требования по экономичности и технологичности. В связи с чем, разработчик материала должен решить комплексную научно-техническую задачу.

Усиление санкционного режима на Российскую Федерацию существенно осложнило разработку материалов нового поколения, ограничив доступ к исходным компонентам и полупродуктам. Аналогичная ситуация наблюдается не только при разработке, но и при производстве широко востребованных полимерных материалов из-за отсутствия доступа к исходной химии.

В частности, при изготовлении полимерных композиционных материалов необходима организация отечественного производства полиамида, капролактама, полифенилсульфона (PPSU), полиэфирэфиркетона (PEEK) и полиэфиримида (PEI), полиэфиркетонкетона (PEKK), полисульфона (PSU) и других химических продуктов. Это в свою очередь затрагивает развитие производства полупродуктов таких как хлорорганические соединения, бисфенол А, бисфенол S, гидрохинон, фенилдиамин, изофталевая и терефталевая кислоты и другие.

Однако, как показала практика, при замещении импортных компонентов в существующих технологиях производства авиационных материалов и научных работ по исследованию и разработке материалов-аналогов приходится существенно менять рецептуру и технологические режимы изготовления для достижения требуемых свойств. В некоторых случаях приходится повторно проводить весь комплекс исследований в рамках общей квалификации из-за существенных изменений свойств.

Замещение импортных материалов и химических компонентов для обеспечения материалами отечественное авиационное строение требует особого внимания и обсуждения для организации новых цепочек взаимодействия предприятий и минимизации затрат.

РАЗРАБОТКИ ИХТРЕМС КНЦ РАН ПО ТЕХНОЛОГИИ ТАНТАЛОВЫХ КОНДЕНСАТОРНЫХ ПОРОШКОВ

Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ КНЦ РАН, 184209, Апатиты, Академгородок 26а, e-mail: v.kolosov@ksc.ru

Танталовые конденсаторы отличаются высокой надежностью, долговечностью и высокой объёмной эффективностью. Для их производства используют 3 типа танталовых порошков. Порошки с осколочной формой частиц получают из слитков высокочистого металла методом гидрирования – размола – дегидрирования. Удельный заряд таких порошков составляет 3000-7000 мкКл/г. Для получения более высокого удельного заряда от 8000 до 90000 мкКл/г применяют порошки, изготовленные натриетермическим восстановлением гептафторотантата калия. Для достижения зарядов на уровне 100000-250000 мкКл/г используют порошки, полученные восстановлением пентаоксида тантала парами магния. В настоящее время особое внимание уделяется созданию в Российской Федерации собственного производства танталового порошка, являющегося важным стратегическим материалом.

В ИХТРЕМС КНЦ РАН выполнены и продолжаются исследования по технологии конденсаторных танталовых порошков всех трех типов.

В работе рассмотрены принципиальные технологические схемы получения порошков. Технологии прошли опытно-промышленную проверку. По разработанной технологии получено около 4 т агломерированных осколочных порошков с удельным зарядом 4000-7000 мкКл/г. Опытные партии порошков использованы в серийном производстве конденсаторов К52-7 и К53-46, -56А, -67 на АО «Завод Мезон», АО «Реконд» и АО «НИИ «Гириконд». Для отработки технологии натриетермических конденсаторных порошков с удельным зарядом 8000-70000 мкКл/г была создана установка, реактор которой позволял получать до 8 кг танталового порошка за один цикл восстановления. Отработаны режимы модификации первичных порошков. Выпущены технические условия на порошки. По ним изготовлено и передано заказчикам более 250 кг натриетермических конденсаторных порошков, использованных в производстве конденсаторов К52-15, К52-17, К53-56. Ведутся исследования по разработке технологии магниетермических конденсаторных порошков. Опытные партии порошков прошли технологическое опробование в АО «НИИ «Гириконд». На основании полученных результатов разработаны технические условия на порошки танталовые конденсаторные с удельным зарядом на уровне 80000-120000 мкКл/г.

ЛЁГКИЕ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ НЕЙТРОНОВ

**Комендо И.Ю.^а, Карпюк П.В.^а, Смыслова В.Г.^а, Дубов В.В.^а, Захарова А.В.^б,
Соколов П.С.^а, Коржик М.В.^{а,в}**

^аНИИЦ «Курчатовский институт»,
123098, Москва, пл. Академика Курчатова, 1
e-mail: ilia.komendo@cern.ch

^бРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Россия, Миусская пл.

^вНаучно-исследовательское учреждение “Институт ядерных проблем” Белорусского государственного университета,
220006, Минск, Беларусь, ул. Бобруйская, 11

Недавно нашей группой были исследованы сцинтилляционные свойства поликристаллического соединения $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, которое показало перспективность применения в качестве нейтронно-чувствительного сцинтиллятора, лишенный недостатков сульфида цинка (высокий эффективный заряд соединения, непрозрачность для света собственных сцинтилляций и длительная кинетика сцинтилляций). Покрытия $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ прозрачны, а гамма-чувствительность покрытия толщиной 180 мкм на 14 % ниже, чем у коммерческого экрана Scintacor ND. Эффективность регистрации нейтронов с таким покрытием равна 14,7 %¹. Дальнейшие исследования показали, что за счет оптимизации концентрации активатора можно увеличить светоотдачу до ~104 000 фотонов/нейтрон². Было также подтверждено, что частичная замена кремния алюминием позволяет увеличить интенсивность фотолуминесценции почти в 2 раза³. Такие сцинтилляционные свойства, с кинетикой сцинтилляций менее 500 нс, а также возможность улучшения свойств делают сцинтиллятор $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ перспективным кандидатом на замену столетнего ZnS.

Литература

1. Komendo I. et. al. New scintillator $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}_{2+}$ for neutron sensitive screens // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2023. (1045). P. 167637.
2. Komendo I. et. al. Effect of the Synthesis Conditions on the Morphology, Luminescence and Scintillation Properties of a New Light Scintillation Material $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ for Neutron and Charged Particle Detection // Inorganics. 2022. № 9 (10). P. 127.
3. Retivov V. et. al. Compositionally Disordered Crystalline Compounds for Next Generation of Radiation Detectors // Nanomaterials. 2022. № 23 (12). P. 4295

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИИЦ «Курчатовский институт».

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ, СОДЕРЖАЩИЕ ПЛАТИНУ(ПАЛЛАДИЙ) И МЕТАЛЛЫ 5 И 6 ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОКСИДНЫХ СИСТЕМ

Коренев С.В.,^а Воробьева С.Н.,^а Лагунова В.И.,^а
Рудзис З.В.,^{а,б} Филатов Е.Ю.^а

^аИНХ СО РАН, проспект Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: korenev@niic.nsc.ru

^бНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется разработке методов получения функциональных наноразмерных би- и полиметаллических материалов с заданными свойствами. Присутствие второго металла может приводить к возникновению синергетического эффекта, который проявляется в резком изменении (улучшении) свойств полиметаллических систем по сравнению с монометаллическими аналогами. Такие материалы нашли широкое применение во множестве областей науки, техники и медицины благодаря разнообразию физико-химических свойств, таких как коррозионная стойкость, каталитическая активность, электропроводность, магнитные свойства, противораковая активность и т.д. Нами синтезированы и структурно охарактеризованы: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{A}$ ($\text{A} = \text{CrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_7, \text{MoO}_4, \text{WO}_4$); $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{A}$ ($\text{A} = \text{CrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_7$); $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)(\text{Cr}_2\text{O}_7)]\text{NO}_3$; $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{VO}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ox})_2](\text{H}_2\text{O})_2$, где $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$; $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{VO}_2(\text{Ox})_2]_2$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{NbO}(\text{Ox})_3]_2$ ($\text{Ox} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$); $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Благодаря изоструктурности комплексных солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{MO}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), нам удалось разработать способы синтеза и охарактеризовать нескольких серий твердых растворов на основе этих соединений: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{WO}_4)_x(\text{MoO}_4)_{(1-x)}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{WO}_4)_x(\text{CrO}_4)_{(1-x)}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{MoO}_4)_x(\text{CrO}_4)_{(1-x)}$. Подробно исследовано термическое поведение синтезированных соединений, в инертной и восстановительной атмосфере. Найдены условия получения наноразмерных полиметаллических порошков, с различным фазовым составом. Исследования термолитиза в окислительной атмосфере позволили подобрать оптимальные условия получения наноразмерных каталитически активных металл-оксидных частиц. Наноразмерные композиты $\text{Pt-Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd-Cr}_2\text{O}_3$, полученные при термолитизе предшественников в атмосфере воздуха, проявляют большую каталитическую активность в процессах полного и селективного окисления СО по сравнению с монометаллическими порошками Pt и Pd.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 24-23-00260)

<https://rscf.ru/project/24-23-00260/>

ВЛИЯНИЕ ДОПАНТА НА ПРОВОДИМОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА

Пийр И.В., Королева М.С.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167000, Сыктывкар, ул. Первомайская 48,
e-mail: piyr-iv@chemi.komisc.ru*

Гетеровалентное допирование замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора является действенным способом изменения проводящих свойств соединений, поскольку влияет на электронную структуру, дефектность катионных и анионных подрешеток оксидных пирохлоров. Соответственно меняются и функциональные свойства соединений (электронная и ионная составляющие проводимости, диэлектрические характеристики). В работе представлены результаты исследования допированных рутением Mg-Cu-содержащих, а также Mn-содержащих ниобатов висмута. Полученные образцы по данным РФА и СЭМ характеризуется плотностью $\approx 95\%$, не содержат примесей. Методом структурного анализа установлено распределение атомов меди, магния и рутения по катионным позициям структуры пирохлора ($A_2B_2O_6O'$). Определенные по оптическим спектрам диффузного отражения значения ширины запрещенной зоны согласуются с результатами квантовомеханических (DFT) расчетов.

Электрические свойства Mg-Cu-содержащего ниобата висмута определяются реализацией смешанной проводимости с доминированием электронной составляющей. В присутствии рутения наблюдается значительное увеличение проводимости, зависящее от его количества. При содержании рутения 2.5 ат. % проводимость, измеренная четырехэлектродным методом, достигает $0.17 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 750°C . Величина проводимости допированных рутением марганецсодержащих ниобатов висмута оказывается сопоставима при содержании рутения 5 % и той же температуре, но возрастает на два порядка с увеличением содержания рутения до 25 %. Очевидно, увеличение проводимости обусловлено повышением электронной составляющей проводимости вследствие уменьшения ширины запрещенной зоны. Полученные результаты, указывающие на значительное повышение проводимости Cu-Mg- и Mn-замещенного ниобатов висмута, перспективно в плане их практического применения как компонента катодных материалов и для других возможных электрохимических приложений.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОСВИТКИ ГИДРОСИЛИКАТОВ

**Красилин А.А., Бельская Н.А., Иванова А.А., Ложкина Д.А.,
Лузанова А.А., Максимова Ю.Д., Храпова Е.К.**

*ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
194021, Санкт-Петербург, Политехническая улица 26,
e-mail: ikrasilin@mail.ioffe.ru*

В последнее время всё более широкое распространение получают методы изгиба и сворачивания различных по структуре и составу кристаллических слоёв с образованием микро- и наносвитков. Данные процессы интересны как с фундаментальной точки зрения – утраты кристаллическим слоем трансляционной симметрии, – так и с позиций придания слоям и материалам на их основе новых функциональных характеристик. Для обеспечения сворачивания, как правило, требуется либо внешнее (механическое) воздействие, либо использование темплата на стадии синтеза, и лишь у некоторых слоёв способность к сворачиванию обусловлена внутренними причинами.

К таким слоям, например, относятся гидросиликаты со структурами имоголита, хризотила и галлуазита. Общей чертой указанных соединений является наличие в их структуре подслоёв различного состава и строения, что приводит к возникновению размерного несоответствия и ко сворачиванию как естественному способу его компенсации.

В докладе рассматриваются результаты по синтезу и последующей модификации наносвитков гидросиликата исходного состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила с частичным замещением катионов переходными металлами и полуметаллами (Ni, Co, Fe, Cu, Ge). Замещение на указанные элементы позволяет варьировать морфологию частиц, влиять на их механические характеристики, магнитные и электронные свойства. С помощью термической обработки в различных газовых средах возможно получение металл-силикатных и оксид-силикатных нанокомпозитов с контролируемым за счёт пространственных ограничений размером включений. Полученные материалы находят своё применение в качестве упрочняющих наполнителей, адсорбентов, катализаторов и компонентов магниточувствительных устройств.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОДНОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ БУДУАРА

**Красников Д.В.^а, Гребенко А.К.^{а,б}, Хотеева Н.С.^б, Бедрань З.В.^б,
Л. Н. Алябьева^б, Б. П. Горшунов^б, А. Г. Насибулин^а**

^а Сколковский институт науки и технологии,
121205 Москва, ул. Нобеля 3,
e-mail: d.krasnikov@skoltech.ru

^б Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия

Уникальный набор свойств (подвижность носителей заряда, проводимость, механическая прочность) нивелируются дефектами и межзеренными границами, что обуславливает необходимость развития методов получения бездефектных объектов. Тем не менее, механическая эксфолиация HOPG, позволяющая к настоящему моменту получать графен наилучшего качества, обладает ограниченной масштабируемостью. Поэтому наиболее перспективным подходом к масштабируемому синтезу монокристаллов однослойного графена признается химическое осаждение из газовой фазы на поверхности катализатора.

В настоящей работе [10.1002/advs.202200217] с помощью комбинации физико-химических методов (растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, терагерцовая и оптическая спектроскопии, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, метод дифракции отраженных электронов, дифракция медленных электронов и др.) были изучены особенности нуклеации (зародышеобразования) и роста кристаллов графена на медном катализаторе, а также выявлено состояние поверхности катализатора. Полученные кинетические данные в комбинации с моделированием на основе метода функционала плотности (DFT) позволили предложить скорость-лимитирующие процессы и предложить новые модели нуклеации и роста графена. Более того, тонкая настройка условий получения графена (температура, состав реакционной среды, давление в реакторе) открыло путь к оригинальной отечественной технологии получения не только исключительно однослойного графена с сантиметровым размером кристаллитов, но материала с контролируемой дефектностью.

Исследование выполнено при частичной поддержке гранта Российского научного фонда № 21-19-00226 и Советом по грантам Президента РФ № НШ-1330.2022.1.3.

ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-СКАНДИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ ГРАНАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Тарала В.А.^а, Малявин Ф.Ф.^а, Бражко Е.А.^а, Кузнецов С.В.^{а,б}

^аСеверо-Кавказский федеральный университет,
355017, Ставрополь, ул.Пушкина, д.1
e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

^бИнститут общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, ул.Вавилова, д.38

Твердые растворы на основе иттрий-скандий-алюминиевых гранатов, легированные редкоземельными элементами, являются перспективными материалами для создания керамических твердотельных лазеров с диодной накачкой. Катионы скандия в матрице граната могут занимать как додекаэдрические, так и октаэдрические позиции в кристаллической решетке, что позволяет влиять на широкий перечень физико-химических характеристик.

Целью работы было выявление влияния катионов скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях кристаллической решетки иттрий-скандий-алюминиевого граната, легированного иттербием и эрбием на расположение штарковских полос люминесценции иттербия и эрбия.

В работе для систем Y_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 - Yb_2O_3 и Y_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 - Er_2O_3 были определены концентрационно-температурные области существования однофазных твердых растворов, пригодные для синтеза высокопрозрачных твердых растворов. Образцы керамики с пропусканием более 80% были изготовлены методом неактивного спекания компактов из нанокристаллических порошков, синтезированных методом осаждения из водных растворов. Были исследованы оптически прозрачные керамики: CA4 – $\{Y_{2.34}Yb_{0.45}Er_{0.09}Sc_{0.12}\}[Al_{1.92}Sc_{0.08}]Al_3O_{12}$ – с малой концентрацией $[Sc(c)]=[Sc(a)]=4$ ат.%; CA20 – $\{Y_{1.86}Yb_{0.45}Er_{0.09}Sc_{0.60}\}[Al_{1.6}Sc_{0.4}]Al_3O_{12}$ – $[Sc(c)]=[Sc(a)]=20$ ат.%; A50 – $\{Y_{2.26}Yb_{0.45}Er_{0.09}Sc_{0.20}\}[Al_{1.0}Sc_{1.0}]Al_3O_{12}$ – $[Sc(a)]=50$ ат.%, $a[Sc(c)]=6,67$ ат.%; C50 – $\{Y_{0.96}Yb_{0.45}Er_{0.09}Sc_{1.50}\}[Al_{1.8}Sc_{0.2}]Al_3O_{12}$ – $[Sc(c)]=50$ ат.% и $[Sc(a)]=10$ ат.%. Концентрации катионов Yb^{3+} (15 ат.%) и Er^{3+} (3 ат.%) во всех образцах были одинаковыми. В спектрах люминесценции керамик при внедрении скандия в додекаэдрическую позицию кристаллической решетки граната зафиксировано сужение полосы люминесценции Yb^{3+} и уширение полосы Er^{3+} с одновременным смещением штарковских полос в красную область спектра. При внедрении скандия в октаэдрическую позицию зарегистрированы обратные эффекты. При сопоставимых концентрациях катионов скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях эффекты смещения штарковских полос люминесценции взаимно компенсируются.

В результате были синтезированы образцы высокопрозрачной керамики иттрий-скандий-алюминиевого граната, легированного иттербием и эрбием и определено, что катионы скандия в различных кристаллографических позициях оказывают неэквивалентное влияние на физико-химические свойства.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00088,
<https://rscf.ru/project/22-23-00088/>.

ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ ИЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Курлов А.С.

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620990, Екатеринбург, Первомайская, 91,
e-mail: kurllov@ihim.uran.ru*

Благодаря своим уникальным свойствам карбиды переходных металлов являются одними из основных компонентов высокотемпературной и твердой керамики. Однако, их высокая температура плавления затрудняет получение из них плотной однофазной керамики. Одно из решений этой проблемы может быть применение нанокристаллических порошков, обладающих избыточной свободной энергией, благодаря которой спекание может происходить при более низких температурах, чем необходимы для спекания микрокристаллических порошков.

В данной работе исследовано спекание плотной керамики из нанокристаллических порошков (10-50 нм) нестехиометрических карбидов TaC_y , NbC_y и VC_y с кубической структурой (sp. gr. $Fm-3m$) и WC с гексагональной структурой (sp. gr. $P-6m2$), которые были получены высокоэнергетическим размолотом в планетарной шаровой мельнице микрокристаллических порошков (1-5 мкм).

Исследование показало, что из нанокристаллических порошков можно получать достаточно плотную (до 98%) и твердую (20-31 ГПа) керамику обычным вакуумным спеканием при температурах 1100-1400 °С, что на 500-800 °С ниже, чем при использовании микрокристаллических порошков. Однако, большая удельная поверхность нанокристаллических порошков обуславливает их высокую химическую активность и делает их очень чувствительными к кислороду, который при нагреве взаимодействует с углеродом карбида, удаляясь в виде CO и CO₂, приводя к частичному обезуглероживанию карбида и формированию пористой структуры.

Для предотвращения сильного обезуглероживания основного карбида при спекании, в нанокристаллических порошки вводились добавки C, ZrC, Al и SiC, чтобы попытаться компенсировать потерю углерода или связать примесный кислород в оксиды ZrO₂, Al₂O₃ и SiO₂ до того, как он начнет взаимодействовать с углеродом карбида.

Все добавки оказались эффективны в борьбе с обезуглероживанием и позволили сохранить фазу основного карбида после вакуумного спекания в большем объеме, но вместе с этим, способствовали росту зерен и снижению микротвердости спеченной керамики.

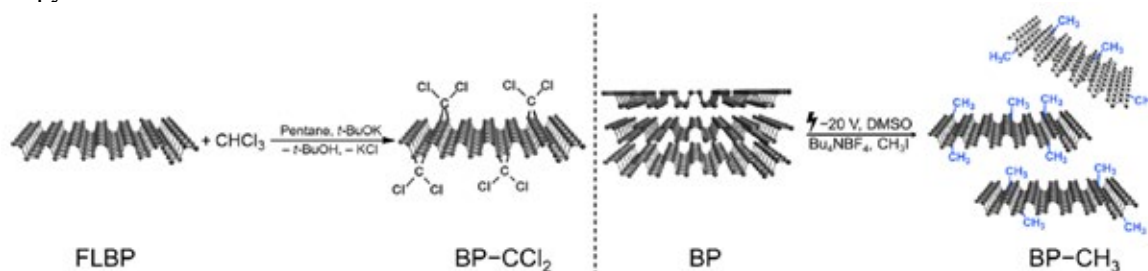
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ МАЛОСЛОЙНОГО ЧЕРНОГО ФОСФОРА ОРГАНИЧЕСКИМИ СУБСТРАТАМИ С ОБРАЗОВАНИЕМ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ P-C

Кучкаев А.М., Кучкаев А. М., Сухов А. В., Яхваров Д. Г.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
ул. Академика Арбузова 8, 420088, г. Казань, Россия
e-mail: kuchkaev95@mail.ru

Благодаря необычной складчатой и анизотропной структуре, уникальным полупроводниковым свойствам, высокой подвижности носителей заряда и хорошей биосовместимости двумерные материалы на основе малослойного черного фосфора (FLBP) находят применение в различных устройствах микро- и оптоэлектроники, фото- и электрокатализаторах, а также в биомедицинских материалах. Однако чувствительность данного материала к кислороду и влаге воздуха накладывает определенные ограничения к его использованию в условиях окружающей среды. Химическая функционализация и модификация структуры малослойного черного фосфора позволяют значительно улучшить стабильность материала к окислению, а также могут способствовать приобретению новых свойств материала¹.

В данной работе приведены новые подходы к функционализации малослойного черного фосфора карбеновыми интермедиатами², а также метод *in situ* расслоения черного фосфора (BP) и его функционализации метильными группами³.



Полученные материалы (BP-CCl_2 и BP-CH_3) были охарактеризованы основными физико-химическими методами. Кроме этого, также показана возможность использования функционализированного малослойного черного фосфора в качестве неметаллического катализатора в процессе электрохимического выделения водорода.

Литература

1. Kuchkaev A.M. et al. *Energy Technol.*, 2021, **9**, 2100581.
2. Kuchkaev A.M. et al. *Nanomaterials*, 2023, **13**, 826.
3. Kuchkaev A.M. et al. *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, **24**, 3095.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-13-00427)

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕРА В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С ПОЛИАЗОТИСТЫМИ ЛИГАНДАМИ

Лавренова Л.Г.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, проспект Акад. Лаврентьева, 3
e-mail: ludm@niic.nsc.ru

Спин-кроссовер (СКО) – одно из самых замечательных явлений в химии координационных соединений. СКО проявляется в комплексах 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4 - d^7 под влиянием внешних воздействий: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны и других факторов [1-4]. Комплексы, проявляющие спин-кроссовер, обладают свойством «бистабильности» – способностью к существованию в двух состояниях: низкоспиновом ($S=0$) и высокоспиновом ($S=2$) с достаточно продолжительным временем жизни. Вследствие этого такие соединения могут служить материалами для устройств молекулярной электроники. Полиазотистые гетероциклы перспективны в качестве лигандов для синтеза комплексов железа(II), обладающих СКО. В ряде данных комплексов спин-кроссовер сопровождается термохромизмом, что значительно расширяет сферу их практического применения.

В докладе будут обобщены работы новосибирской группы в области синтеза и исследования комплексов железа(II) с различными классами полиазотистых гетероциклов: производными 1,2,4-триазола, *трис*(пиразол-1-ил)метана и 2,6-*бис*(1*H*-имидазол-2-ил)пиридина. Изучение зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ в интервале температур 80-500 К показало, что полученные соединения проявляют высокотемпературный спин-кроссовер $^1A_1 \rightleftharpoons ^5T_2$, который сопровождается термохромизмом. В докладе будут рассмотрены характер и особенности спин-кроссовера в комплексах железа(II) с лигандами различных классов.

Литература

1. Ivanova A.D., Korotaev E.V., Komarov V.Yu., Sukhikh T.S., Trubina S.V., Sheludyakova L.A., Petrov S.A., Tikhonov A.Ya., Lavrenova L.G. Inorg. Chim. Acta, 2022, **532**, 120746.
2. Lavrenova L.G., Shakirova O.G., Korotaev E.V., Trubina S.V., Tikhonov A.Ya., Os'kina I.A., Petrov S.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Molecules, 2022, **27**, 5093.
3. Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г. Журн. неорг. химии, 2023, **68**, 774.
4. Shakirova O.G., Os'kina I.A., Korotaev E.V., Petrov S.A., Kuratieva N.V., Tikhonov A.Ya., Lavrenova L.G. Int. J. Mol. Sci., 2023, **24**, 9853.

Работа выполнена при финансовой Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАНАДАТО-НИОБАТОВ

Лазорьяк Б.И., Титков В.В., Барышникова О.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
11999, Москва, Ленинские горы д.1 стр.3,
e-mail: lazoryak@gmail.com*

В докладе рассмотрены особенности формирования, сегнетоэлектрических и нелинейно-оптических свойств в двойных и тройных ванадатах со структурой минерала витлокит. Кристаллические лазерные матрицы на основе нецентросимметричных $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ (изооструктурны минералу витлокит, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ или $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), активированные трехвалентными ионами Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} перспективны для создания новых источников когерентного излучения с самоудвоением частоты излучения (или без самоудвоения с катионами Bi^{3+} , Sb^{3+}) в ближнем ИК и оптическом диапазонах вблизи длин волн 1.36 (0.68) мкм; 1.66 (0.83 мкм) и 1.03 (0.515 мкм), соответствующих 1-му, 2-му и 3-му окну биологической прозрачности, соответственно, при 650 - 950 нм, 1100 - 1350 нм и 1600 – 1870 нм.

Установлены структурные, спектральные, физико-химические и нелинейно-оптические свойства новых кристаллических материалов на основе ванадато-ниобатов общего состава $\text{Ca}_9\text{R}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{NbO}_4)_x$ и $\text{Ca}_8\text{ZnR}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{NbO}_4)_x$ ($\text{R} = \text{Bi}, \text{Er}$). Определены области существования твердых растворов. Установлено, что образцы кристаллизуются в нецентросимметричной пространственной группе $R\bar{3}c$ и изооструктурны ортованадату кальция. Выявлена взаимосвязь между составом витлокитоподобных твердых растворов, размером частиц, нелинейно-оптическими и диэлектрическими свойствами. Установлены составы с максимальными величинами сигнала генерации второй гармоники (ГВГ). В твердых растворах величина сигнала ГВГ увеличивается с увеличением содержания ниобия. В двухфазной области сигнал ГВГ уменьшается. Уточнены структуры нескольких составов методом Ритвельда. Установлено, что катионы ниобия располагаются на оси третьего порядка и замещают катион ванадия. На керамических образцах методом диэлектрической спектроскопии показано, что при недостаточно высокой температуры отжига твердых растворов образуются двухфазные образцы с очень близкими температурами сегнетоэлектрического фазового перехода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00148.

ОКИСЛЕННЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ОСНОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ

Левченко Л.М.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, Проспект Лаврентьева 3,
e-mail: luda@niic.nsc.ru*

Известно, что адсорбционные свойства углеродных материалов зависят от степени активации поверхности в результате проведения процессов окисления и модифицирования.

В процессе окисления на углеродной поверхности образуются кислородсодержащие поверхностно-функциональные группы, которые повышают гидрофильность поверхности и способствуют химическому взаимодействию с группами сорбируемых соединений, и как следствие возрастает адсорбционная способность по заданному компоненту [1-4].

Химическое конструирование селективного сорбента по отношению в целевому иону-примеси сводится к решению двойной задачи - подбора углеродной матрицы с оптимальным сочетанием нано- и микроструктур, потенциально способных к образованию на поверхности активных центров (кислородсодержащих групп) и прочному химическому закреплению координационных центров на окисленной углеродной поверхности матрицы.

В работе рассматриваются механизмы взаимодействия йода, хлора, брома, полимерной кристаллической и аморфной сурьмяной кислоты с окисленными углеродными матрицами.

На основании проведенных исследований были получены сорбенты (НУМС), селективно извлекающие ртуть (Hg^{2+} , Hg^0) из газовых и жидких сред (модифицирование УМ иодом), НУМС-ТОА, НУМС-ОА эффективно сорбируют из растворов Au^{3+} , Pt^{4+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} (модифицирование УМ триактиламином и октиланилином); НУМС-ГК селективно извлекает Cd^{2+} , Cu^{2+} из растворов (модифицирование гуминовыми кислотами); НУМС-Sb селективно извлекает Na^+ , Ca^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} , Rb^+ из растворов (модифицирование гидролизрованными соединениями сурьмы).

В статических и динамических изучены процессы и механизм сорбции Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} , Au^{3+} , Pt^{4+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} из растворов на окисленных углеродных сорбентах.

Литература

1. Тарковская И.А. Окисленный уголь.- Наукова думка, 1981. – 200с.
2. Головизина Т.С., Левченко Л.М., Митькин В.Н., Шелудякова Л.А., Керженцева В.Е. Журнал неорганические материалы, 2010, 46, 5, 548-554.
3. Levchenko L.M., Galitsky A.A., Kosenko V.V., Mitkin V.N., Sagidullin A.K. and Shavinsky B.M. Adsorption Science and Technology, 2014, 32, 8, 693-705.
4. Левченко Л.М., Головизин В.С. Журнал структурной химии, 2010, 51, 92-95.

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ СВАРКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Лежнин Н.В.^а, Макаров А.В.^а, Котельников А.Б.^б, Вопнерук А.А.^б

*^аИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, 620108,
Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18,
e-mail: nlezhnin@bk.ru*

^бОАО «НПП «Машипром», 620012, Екатеринбург, ул. Краснознамённая, 5

Аддитивные технологии (АТ) – наиболее прогрессивный способ производства, в основе которого лежит послойное добавление материала для получения изделия согласно заданной 3D модели. Такой подход позволяет существенно сократить сроки и стоимость изготовления, либо создать конструкции сложной геометрии, которой невозможно достичь другими методами. Несмотря на неоспоримы преимущества лазерной и электроннолучевой технологий аддитивного производства металлических конструкций, они также имеют существенные ограничения, среди которых можно выделить: невысокую конструктивную прочность изделий, дефекты кристаллизации, неоднородную микроструктуру и анизотропию механических свойств, сложности в получении крупногабаритных изделий, необходимость использования инертных сред, ограничения в выборе сплавов и так далее.

Аддитивные технологии, использующие принцип фрикционного нагрева для перевода материала в сверхпластичное состояние и большие степени пластической деформации для создания сварного соединения, позволяют выполнять послойное нанесение металла без расплавления и способны эффективно преодолеть большинство упомянутых ограничений. К наиболее современным и перспективным технологиям этого типа можно отнести аддитивную технологию на основе сварки трением с перемешиванием (АТСТП) и технологию послойного нанесения (выращивания) трением с перемешиванием (ПНТП). В отличие от АТСТП, которая представляет собой адаптацию сварки трением с перемешиванием внахлест, ПНТП имеет чисто аддитивную природу и дает возможность применения исходного материала в виде порошка, прутков, трубок и т.д. Нанесение материала при температуре ниже точки плавления позволяет расширить область применения АТ на сплавы несвариваемые или трудносвариваемые традиционной сваркой плавлением и получать крупногабаритные детали¹. Среди достоинств данного метода получение заготовок с плотной мелкозернистой структурой.

Литература

1. Лежнин Н.В., Макаров А.В., Валиуллин А.И., Котельников А.Б., Вопнерук А.А. *Тяжелое машиностроение*, 2023, №11-12, 26.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Структура», № 122021000033-2)

ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ КАК ПУТЬ К ПОИСКУ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лиханов М., Халания Р.А., Шевельков А.В.

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1., стр. 3,
e-mail: likhanovms@my.msu.ru*

Интерметаллические соединения представляют собой огромный класс веществ с разнообразием кристаллического строения и большим спектром важных функциональных и конструкционных свойств. Особое место среди них занимают соединения, образованные металлами с различным электронным строением валентной оболочки, например, *d* и *p*-металлами. Именно среди таких интерметаллидов чаще всего встречаются сверхпроводники, термоэлектрики, соединениями с нетривиальным магнитным поведением и др. Зачастую некоторые соединения с потенциально важными проявляемыми функциональными свойствами возможно синтезировать лишь в условиях высокого давления, в отсутствие которого происходит их распад^{1,2}. В нашей работе мы на конкретных примерах показали, как химической модификацией состава подобных соединений возможно синтезировать их аналоги без применения высокого физического давления, при этом не ухудшать физические характеристики исходной матрицы, а в некоторых случаях открывать новые соединения или обнаруживать возникновение важных функциональных свойств.

В докладе будут представлены новые интерметаллические соединения в системе Re-Ga-Ge, которые были обнаружены при химической модификации *hp*-ReGa₃ путем замещения галлия на меньший по размеру германий. Так, было синтезировано изоструктурное соединение ReGa₂Ge, обладающее полупроводниковыми свойствами и низкими значениями теплопроводности, что благоприятствует термоэлектрической активности. Кроме того, в системе Re-Mn-Ge были синтезированы два новых соединения: Re-замещенный *hp*-MnGe, демонстрирующий нетривиальный неколлинеарный ферромагнетизм, а также Mn-замещенный *hp*-Re₄Ge₇, относящийся к семейству фаз Новотного с несоразмерной кристаллической структурой и ферромагнитным упорядочением ниже 160 К. Все новые соединения синтезированы и устойчивы в условиях нормального давления.

Литература

1. Likhanov M.S., Shevelkov A.V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2020, **69**, 2231–2255.
2. Van Buskirk J.S., Kraus J.D., Fredrickson D.C. *Chem. Mater.*, 2023, **35**, 3582–3591.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00006.

НОВЫЕ ДВУМЕРНЫЕ СМЕШАННОСЛОЙНЫЕ СУЛЬФИДНО-ГИДРОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: УСПЕХИ СИНТЕЗА, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Лихацкий М.Н., Борисов Р.В., Карпов Д.В., Наслузов В.А.

*Институт химии и химической технологии СО РАН - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, Красноярск, Академгородок 50, строение 24,
e-mail: lixmax@icct.ru*

Двумерные (2D) материалы привлекают внимание за счет необычных физических и химических свойств. Поскольку наряду с полезными свойствами они имеют ряд ограничений, таких, как недостаточная устойчивость к окислению, выщелачиванию и т.д., актуален поиск новых 2D материалов. Известен ряд природных соединений - минералов группы валлериита, - структура которых представлена чередующимися сульфидными (FeS_{1-x} , CuFeS_2 , $(\text{Fe,Ni})\text{S}$ и т.д.) и гидроксидными $((\text{Mg,Al,Fe})(\text{OH})_2)$ 2D слоями, самоорганизованными в трехмерную структуру за счет избыточных зарядов, а не ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Синтетические минералы получались в жестких автоклавных условиях с низким выходом, с материаловедческой точки зрения не рассматривались, а круг соединений был ограничен.

По разработанной нами методике автоклавного синтеза в сравнительно мягких условиях получен ряд фазово-чистых соединений, включающий в себя помимо валлериитов и точилинитов, замещенных алюминием, литием и допированных рядом 3d- и 4f-элементов, смешаннослойный материал $[\text{Cu}_x\text{S}_2] \cdot 1,65[(\text{Mg}_{1-y}\text{Al}_y)(\text{OH})_2]$, где $2,2 < x < 3,0$, $0 < y < 0,25$. Изучены электронно-оптические, магнитные, электрические свойства синтезированных образцов. В частности, обнаружено интенсивное поглощение в видимой области, которое объясняется диэлектрическими резонансами в субмикронных частицах. При изучении синтетических материалов экспериментально наблюдали признаки заторможенного теплопереноса между сульфидными и гидроксидными 2D-слоями. Выявлена фотокаталитическая активность валлериитов в реакции восстановления индигокармина. Впервые будут представлены результаты теоретического моделирования валлериитов и точилинитов методом DFT+U в приближении GGA, успешно объясняющие стабильность и свойства допированных и модифицированных материалов, в т.ч. в свете перспектив применения в нанофотонике, (электро)фотокатализе, накоплении солнечной энергии и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00321.

ПЕРСПЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОПРОФИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЖАРОСТОЙКОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ SiC

Марков М.А.

*НИИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49.
e-mail: barca0688@mail.ru*

Разработан новый комплексный подход к получению сложнопрофильных деталей из композиционной керамики на основе SiC методом горячего шликерного литья (ГШЛ) композиционных керамических порошков под давлением с дальнейшим реакционным спеканием. Главным преимуществом реакционно-спеченных материалов на основе карбида кремния, по сравнению с тугоплавкими металлами, является сочетание таких свойств, как длительная прочность (отсутствие пластичности) и существенно более низкая плотность, что позволяет использовать керамику в высокотемпературных элементах газотурбинных двигателей и иных центробежных элементах машиностроения, работающих при экстремальных температурах и нуждающихся в понижении массы конструкции. Физико-механические характеристики карбидокремниевых материалов для конкретных или заданных целей эксплуатации можно повышать в широких пределах за счет регулирования технологических параметров синтеза (формование, спекание) и модификации структуры (формирование фазового и химического состава).

Исследованы свойства материала SiSiC ГШЛ, получаемого при реализации предложенного нового комплексного подхода для получения сложнопрофильных деталей из композиционной керамики на основе карбида кремния методом горячего шликерного литья под давлением с дальнейшим силицированием: $\rho = 2,89-2,95 \text{ г/см}^3$, $E = 330-360 \text{ ГПа}$, $K_{IC} = 3,4-4,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, $HV = 17,7-19 \text{ ГПа}$. Видно, что они близки к свойствам SiSiC, полученным классическим методом формования (прессования): $\rho = 3,05-3,10 \text{ г/см}^3$, $E = 380-400 \text{ ГПа}$, $K_{IC} = 3,5-4,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, $HV = 20,0-21,5 \text{ ГПа}$, что позволяет говорить о возможности получения сложнопрофильных деталей с высокими физико-механическими свойствами.

Практические результаты высокотемпературных испытаний карбидокремниевых керамических материалов показывают перспективы их использования в жаропрочных конструкционных изделиях сложной геометрии, способных работать под нагрузкой на изгиб в условиях температур до 1200°C в защитной среде и до 1400°C в окислительной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-73-30019.

СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДНЫХ СРЕД

**Маслова М.В.¹, Майоров Д.В.², Семушина Ю.П.¹,
Хажимухаметов Т.А.¹, Нечаев А.В.¹**

¹ГК Русредмет,

198320 С-Петербург, Кингисеппское шоссе 47Р

²ИХТРЭМС КНЦ РАН,

184209 Апатиты, Мурманская обл., Ферсмана 26а, академгородок

За последние десятилетия мировой уровень потребления литиевой продукции значительно увеличился за счет развития и роста отраслей промышленности, связанных с производством батарей и аккумуляторов.

Основными источниками лития являются литийсодержащие руды и литийсодержащие водные объекты. Известно несколько способов извлечения лития из высокоминерализованных растворов, но наиболее перспективной является сорбционная технология, благодаря экономическим и экологическим преимуществам. Среди неорганических селективных сорбентов наиболее исследованным и коммерциализированным является сорбент на основе $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-Cl). Несмотря на низкую рабочую емкость 2-3 мг/г он успешно сорбирует литий из рассолов с солесодержанием 400 г/дм³. В данной работе представлены результаты синтеза сорбента на основе соединений алюминия механохимическим методом, но в отличие от ДГАЛ, представленный материал не имеет в своем составе солей лития. На модельных растворах изучены сорбционные равновесия и кинетика процесса по отношению к катиону лития. Изучение сорбционных свойств синтезированного сорбента показало, что статическая обменная емкость по отношению к катиону лития составляет 30 мг/г. Данный показатель достигается за 4 ч при комнатной температуре и отношении Т:Ж=1:250. При сорбции лития из рассолов с солесодержанием более 400 г/дм³ и концентрацией лития 0.58 г/л емкость сорбента составляет 28-29 мг/г. При сорбции из пластовых вод с содержанием лития 15 мг/л степень извлечения лития составляет 98%. При этом следует отметить, что сорбент проявляет высокую селективность к целевому катиону, сорбция других катионов, присутствующих в растворах, не отмечена. Показана возможность регенерации сорбента 0.1М HCL, степень десорбции составляет 100% без снижения сорбционной емкости материала.

Простота синтеза и высокая сорбционная емкость по сравнению с другими алюминийсодержащими сорбентами предопределяет перспективность его использования при извлечении и концентрировании лития из высокосолевых водных сред.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАФТОРОБОРАТОВ ЗАМЕЩЕННОГО АММОНИЯ И НАНОАЛМАЗОВ

Матейшина Ю.Г.,^{а,б} Стебницкий И.А.,^{а,б} Уваров Н.Ф.^{а,б}

^а*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского Отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе 18,
e-mail: YuliaM@solid.nsc.ru*

^б*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова 1*

Энергетические и эксплуатационные характеристики различных электрохимических устройств определяются свойствами используемых функциональных материалов (электродов, электролита).

Соли замещенного аммония – в некотором смысле твердотельные аналоги ионных жидкостей, отличающиеся электрохимической стабильностью в широком диапазоне напряжений, за счет легкой переориентации органических групп (особенно в высокотемпературных фазах) характеризуются пластическими механическими свойствами, негорючестью, относительно высокими значениями ионной проводимости при высоких температурах¹. Однако значения удельной электропроводности этих материалов, как правило, не слишком высоки ($\sigma \approx 10^{-6}$ - 10^{-5} См/см вблизи температуры плавления) для практического использования.

Известно, что влиять на транспортные свойства таких ионных соединений можно за счет гетерогенного допирования высокодисперсными добавками. Так, путём введения наноразмерных оксидных добавок (Al_2O_3 , MgO) и наноалмазов удалось повысить проводимость $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ более, чем на 3 порядка, при этом наилучшие результаты наблюдались при использовании наноалмазов в качестве гетерогенной добавки^{2,3}. Подобные композиты до сих пор малоизучены, поэтому остаётся неясным, какие именно факторы приводят к максимальным значениям проводимости электролита.

В настоящей работе впервые изучено влияние строения катиона соли на структурные, термические и транспортные свойства композитов на основе $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{(4-y)}(\text{CH}_3)_y\text{NBF}_4$ ($0 \leq y \leq 3$) и наноалмазов.

Литература

1. Zhu H., MacFarlane D.R., Pringle J.M., Forsyth M. *Trends in Chemistry*, 2019, **1**, 126.
2. Mateyshina Y., Stebnitskii I., Uvarov N. *Solid State Ionics*, 2024, **404**, 116419.
3. Ulihin, A.S., Uvarov N.F., *Russian Journal of Electrochemistry*, 2021, **57**, 1015.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-13-00302.

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ АВИАДВИГАТЕЛЕСТРОЕНИЯ, ЭНЕРГЕТИКИ И МЕДИЦИНЫ

Машковцев М.А.,^{а,б} Поливода Д.О.,^{а,б} Бастриков Р.М.^{а,б}

*^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620066, Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20,
e-mail: m.mashkovtsev@ihte.ru*

*^бУральский федеральный университет,
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19*

Развитие современной науки и техники базируется на создании и использовании новых функциональных материалов и технологий формирования изделий на их основе. Широкое распространение в промышленности получили оксидные материалы в первую очередь при создании функциональных керамических изделий, теплозащитных покрытий, каталитических систем. Материалы на основе диоксида циркония входят в состав различной функциональной керамики, в том числе, стабилизированный оксидом иттрия оксид циркония используется в высокотемпературных электрохимических устройствах, в качестве термобарьерных и термозащитных покрытий, механически стойкой, коррозионностойкой и биосовместимой керамики.

Основным промышленным подходом к получению оксидных материалов с регулируемыми свойствами сегодня является гидролиз солей в водных средах. Однако, несмотря на простоту, известность и широкую распространенность описанного подхода, огромное количество исследований направлено на улучшение функциональных свойств описанных материалов, расширение областей их применения, а также на разработку новых более эффективных способов получения. При этом, фундаментальные проблемы, связанные с изучением механизмов нуклеации аморфных соединений в водных средах, в первую очередь гидроксидов и гидратированных оксидов, а также процессов роста, агрегирования и агломерирования зародышей все еще являются не решенными и безусловно сдерживают прогресс в области создания и улучшения свойств широкого спектра материалов.

В настоящей работе выполнено комплексное исследование процессов образования и агрегирования частиц гидратированного оксида циркония в условиях контролируемого двухструйного осаждения, а также осуществлена разработка на его основе новых подходов для получения функциональных порошковых материалов с улучшенными свойствами.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОПОРИСТЫХ АДсорбЕНТОВ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ: ОТ МОДЕЛЕЙ К СИНТЕЗУ И ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

**Меньщиков И.Е.^{а, б}, Князева М.К.^{а, б}, Сафаев Р.В.^б,
Школин А.В.^{а, б}, Фомкин А.А.^{а, б}**

^а ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31 к 4.

^б ФГАОУ ВО Национальный исследовательский университет ИТМО,
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49.

Использование методов машинного и глубокого обучения (machine learning – ML) является наиболее востребованным и актуальным направлением последних лет среди мирового научного сообщества в химии и материаловедении, что подтверждается взрывным ростом количества публикаций¹. Уже сегодня методы ML используются для оптимизации строения материалов, химических превращений и процессов, благодаря меньшей ресурсоемкости по сравнению с традиционными методами моделирования. Однако главным вызовом для данного направления являются происхождение и качество ресурсных пакетов данных, на которых базируется обучение, во многом определяющем эффективность и достоверность метода.

В рамках данного исследования была создана собственная база данных (БД) воспроизводимых методик синтеза широкого ряда нанопористых адсорбентов с экспериментально верифицированными параметрами пористой структуры и методов синтеза, полученных в Лаборатории сорбционных процессов им. М.М. Дубинина ИФХЭ РАН, а также представленных в литературе и открытых базах данных.

В ходе исследования были разработаны и применены модели машинного обучения для реализации итеративного процесса предсказания параметров синтеза функциональных адсорбентов различного применения (MOF, углеродные сорбенты) – для процессов сорбционного концентрирования и разделения углеводородных компонентов природного газа, водорода, CO₂. Полученные модельные параметры далее были воспроизведены экспериментально с получением реальных сорбентов с их дальнейшими комплексными исследованиями.

Литература

1. Butler K.T., Davies D.W., Cartwright H. et al. *Nature* 2018, **559**, 547.

Работа выполнена в рамках реализации Федерального проекта Передовых инженерных школ (ПИШ ИТМО) и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках ГЗ № 122011300053-8 (ИФХЭ РАН).

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ТВЁРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА Ga-LLZO И ВЫСОКОЭНЕРГОЁМКИХ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ ЛИТИЙ-ОБОГАЩЁННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ

Морозов А.В., Тимушева Н.Б., Абакумов А.М.

*Сколковский институт науки и технологий,
121205, Москва, Большой бульвар д.30, стр.1,
e-mail: A.Morozov2@skoltech.ru*

Замена жидкого электролита в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) на твёрдую Li-проводящую керамику и переход к твердотельным литиевым аккумуляторам (ТЛА) считается многообещающим подходом к увеличению энергоёмкости аккумуляторов за счёт снижения массы конечного изделия и возможности использования высоко-энергоёмкого анода на основе металлического лития. Дальнейшее увеличение энергоёмкости возможно посредством применения новых высокоэнергоёмких катодных материалов, например, Li-обогащённых слоистых оксидов¹. В свою очередь, в качестве перспективного твёрдого электролита ТЛА рассматривается $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Ga-LLZO) с кубической структурой граната, поскольку он демонстрирует высокую Li-ионную проводимость, широкий диапазон электрохимической стабильности и химическую устойчивость к металлическому литию². Целью данной работы являлось изучение химической совместимости Ga-LLZO и высокоэнергоёмкого Li-обогащённого катодного материала $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ (LNMO) при повышенной температуре.

В работе был проведён синтез Ga-LLZO в виде порошка и плотных (> 90 об.%) мембран, а также катодных материалов LNMO различной морфологии, которые затем спекались между собой при различной температуре. Рентгеноструктурные исследования, проведённые на отожжённых образцах, а также результаты сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показали, что при температуре > 700°C между Ga-LLZO и LNMO происходит химическая реакция с образованием Li_2ZrO_3 , чего не наблюдалось ранее для слоистых оксидов $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$). Образование Li_2ZrO_3 отрицательно сказывается на плотности интерфейса катод/электролит и, вероятно, вызвано бóльшим $\mu(\text{Li})$ в Li-обогащённых катодах по сравнению с классическими слоистыми оксидами.

Литература

1. Assat G. and Tarascon J.-M., *Nature Energy* 2018, **3**, 373–386
2. Janek J. and Zeier W. G., *Nature Energy* 2016, **1**(9), 16141

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30003).

РЕАКЦИОННОЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ОБРАБОТКЕ ЛЕГКОПЛАВКИМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Муканов С.К., Петржик М.И., Кудряшов А.Е., Левашов Е.А.

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, Москва, Ленинский проспект, 4, стр. 1,
e-mail: smukanov@misis.ru*

Одним из перспективных способов получения функциональных покрытий на рабочей поверхности изделий из металлических материалов является электроискровая обработка (ЭИО). Достоинством технологии является локальное воздействие электрического разряда, что позволяет предотвратить перегрев ответственных деталей. Гибкость применения ЭИО определяется большой номенклатурой составов электродов, позволяющей подобрать конкретную марку, использование которой улучшает поверхностно-чувствительные свойства изделия. Традиционно используют тугоплавкие электроды, формирующие износ- и коррозионностойкие покрытия при преимущественном переносе карбидов, силицидов, боридов, содержащихся в электроде. Однако, такие покрытия при осаждении склонны к трещинообразованию и обладают повышенной шероховатостью поверхности. Напротив, использование легкоплавких электродов обеспечивает массоперенос через капельный расплав, что позволяет применять низкоэнергетические режимы ЭИО и понижать шероховатость поверхности. Особый интерес представляет применение электродов на основе легкоплавких эвтектик Al-Ca-Me (Me=Si; Mn; Zr; Y).

Для понимания принципов управления фазообразованием в процессе ЭИО изучено влияние частотно-энергетических режимов обработки и состава околоэвтектических электродов на структуру и свойства покрытий. Рассмотрены условия формирования реакционно-активного расплава, взаимодействующего с обрабатываемой поверхностью и при затвердевании залечивающего дефекты структуры. Установлено, что при локальном плавлении эвтектический расплав реагирует с элементами подложки (Nb, Ti, Ni), образуя при затвердевании износостойкие покрытия, содержащие фазы, которых не было ни в подложке, ни в электроде. Наряду с улучшением механических и трибологических свойств, покрытия обладают повышенной жаростойкостью, благодаря эффекту самозалечивания трещин при высокотемпературном окислении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-49-00141.

СОЗДАНИЕ КОНТРАСТНЫХ И ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНОВ МАРГАНЦА(II) В СИЛИКАТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ

Мустафина А.Р., ^а Степанов А.С., ^а Бочкова О.Д., ^а
Бебякина А.П., ^б Хазиева А.Р. ^а

^а Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ИОФХ ФИЦ КАЗНЦ РАН,
420088, Казань, ул. Арбузова, д.8,
e-mail: asiyamust@mail.ru

^б Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”,
420008, Казань, ул. Кремлевская, д.18

Включение парамагнитных ионов и комплексов Mn(II) в силикатные наночастицы представляет собой перспективный подход к получению контрастных агентов с высокими параметрами релаксивности. Основными причинами высоких значений релаксивности является замедление всех видов движения ионов при включении в наночастицы.^{1,2} Рассматриваются различные синтетические подходы, позволяющие оптимизировать включение ионов марганца в состав силикатных наночастиц. Показана связь между распределением ионов марганца в силикатных наночастицах и значениями их релаксивности. Однако, высокие параметры релаксивности являются необходимым, но не достаточным условием их использования в условиях *in vivo* для контрастирования тех или иных тканей в живых организмах. Для решения данной проблемы рассматриваются синтетические подходы к ковалентной и нековалентной модификации силикатной поверхности наночастиц, включающих ионы марганца.

Литература

1. Fedorenko S.V., Stepanov A.S., et al. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2023, **49**, article 10.
2. Bochkova O.D., Stepanov A.S., et al. *Materials Today Chemistry*, 2023, **33**, article 101706.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-00010.

РАЗЛИЧНЫЕ СЦЕНАРИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В АНСАМБЛЕ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК InP, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА

**Николенко Л.М., Певцов Д.Н., Гак В.Ю., Назаров В.Б.,
Акимов А.В., Товстун С.А., Разумов В.Ф.**

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432 Московская область г Черноголовка, пр-кт Академика Семенова, д.1.
e-mail: klub-nik@yandex.ru*

Важным фактором, влияющим на люминесцентные свойства нанокристаллов InP:Mn, является вероятность замедленной люминесценции из-за переноса возбуждения с примесного иона на уровни квантовой точки.

Полученные для образцов матрицы возбуждение–люминесценция и времяразрешенная люминесценция были проанализированы в рамках разработанной теоретической модели. Обнаружено, что люминесцентные свойства полидисперсных нанокристаллов InP:Mn определяются тремя факторами: быстрым установлением равновесия для распределения возбуждения между уровнями частицы и примеси, большим отношением излучательных констант собственной и примесной люминесценции, а также полидисперсностью. В зависимости от размера нанокристалла реализуются качественно различные сценарии. Для малых частиц, с пиками флуоресценции короче ~460 нм, возбуждение находится почти исключительно на примесном ионе и приводит к фосфоресценции с длиной волны ~605 нм и временем жизни ~4 мс. Для частиц несколько большего размера возбуждение находится преимущественно на примесном ионе, но имеют место оба вида излучения. Для частиц ещё большего размера возбуждение перераспределено между собственными и примесными уровнями в сопоставимой степени, в результате чего фосфоресценция почти полностью затухает. Для больших частиц, с пиками флуоресценции выше ~560 нм, возбуждение преимущественно находится на собственных уровнях квантовой точки и примесный ион не влияет на люминесцентные свойства. В полидисперсном образце все эти сценарии реализуются одновременно: кинетика затухания примесной фосфоресценции немоноэкспоненциальна, пик примесной фосфоресценции на матрице «возбуждение–люминесценция» обладает большим стоксовым сдвигом, а долгоживущая люминесценция во времяразрешённых спектрах имеет две полосы.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (№21-73-20245) и Министерством Науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание №АААА-А19-119092390079-8 – ЭПР измерения, Госзадание АААА-А19-119070790003-7, измерение кинетик затухания фосфоресценции).

БИОАКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

**Парфенова Л.В.,^а Галимшина З.Р.,^а Гильфанова З.Р.,^а
Алибаева Э.И.,^а Парфенов Е.В.^б**

^аИнститут нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
450075, Уфа, просп. Октября 141,
e-mail: luda_parfenova@ipc-ras.ru

^бУфимский университет науки и технологий,
450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

Одним из эффективных способов решения проблемы биосовместимости металлических имплантатов является применение органических покрытий, обеспечивающих более надежную остеоинтеграцию имплантата за счет активации регенеративных процессов, в том числе стимуляции образования новых тканей вокруг устройства. Более того, моделирование антибактериальных свойств покрытий позволяет улучшить функциональные характеристики имплантатов. Нами разработан подход¹⁻⁴, который предполагает сочетание неорганического пористого оксидного подслоя, полученного методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), и биологически активных молекул с бисфосфонатными якорями, обеспечивающими надежную фиксацию органического слоя на поверхности. Исследования *in vitro* показали, что разработанные покрытия позволяют эффективно управлять биологической активностью поверхности металла, что может быть в дальнейшем использовано для создания материалов с улучшенной биосовместимостью.



Литература

1. Parfenov E.V., Parfenova L.V. et al, *Surf. Coat. Technol.*, 2018, **357**, 669.
2. Parfenova L.V., Lukina E.S., Galimshina Z.R. et al, *Molecules*, 2020, **25**(1), 229.
3. Parfenova L.V., Galimshina Z.R., Gil'fanova G.U. et al, *Surf. Interf.*, 2022, **28**, 101678,
4. Parfenova L.V., Galimshina, Z.R. et al. *Russ. J. Bioorg. Chem.*, 2024, **50**, 500.

ОБОБЩЁННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ретивов В.М.^а, Комендо И.Ю.^а, Коржик М.В.^{а, б}

*^аНИЦ «Курчатовский институт»,
123098, Москва, пл. Академика Курчатова, 1
e-mail: Retivov_VM@nrcki.ru*

*^бНаучно-исследовательское учреждение “Институт ядерных проблем” Белорусского государственного
университета,
220006, Минск, Беларусь, ул. Бобруйская, 11*

На примере неорганических сцинтилляционных материалов описывается процедура формирования обобщённой технологии получения оптических материалов. Исторически систематическое исследование сцинтилляторов и создание новых соединений было выполнено преимущественно в области совершенствования их физических свойств таких как тормозная способность к различным видам ионизирующего излучения, скорость высвечивания сцинтилляций и их выход, способность сохранять детекторные свойства в течение длительного времени при высокой дозовой нагрузке¹. При этом оказались неразработанными вопросы взаимосвязи технологических параметров на различных стадиях производства кристаллических оптических материалов и их эксплуатационных свойств для обеспечения воспроизводимости.

Ключевым вопросом для достижения целевых свойств становится комплексная аналитика исходных материалов и полупродуктов в производственной цепочке. В частности, контроль примесной и фазовой чистоты, потребительских свойств материалов и т.д.

В ходе формирования обобщённой технологии неорганических оптически-активных материалов было определено, что применяя подход с комплексным анализом на каждой технологической стадии, стало возможным установить оптимальный метод синтеза люминесцентных полупродуктов тройных и четверных соединений со структурой граната для дальнейшего получения прозрачной сцинтилляционной керамики; закономерности межфазного распределения широкого ряда примесных ионов, влияющих на рост нелинейно-оптических монокристаллов; установлена перспективность подхода с формированием композиционного разупорядочения катионной подрешётки в кристаллических соединениях со структурой граната для материалов детекторов ионизирующего излучения и фотоники.

Литература

1. Lecoq P., Gektin A., Korzhik M. Inorganic Scintillators for Detector Systems. – Springer Cham 2018, – 408 p

РАЗРАБОТКА ГРАНУЛИРОВАННЫХ AgLiLSX СОРБЕНТОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА И ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОРОДА

Савельева А.С., Мамонтов Г.В.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Томск, проспект Ленина, 36,
e-mail: blokhina_as@mail.ru*

Одним из способов получения кислорода является сорбционное разделение воздуха в установках короткоцикловой адсорбции (КЦА), основанное на селективной сорбции азота на низкомолекулярных цеолитах LSX с различными внекаркасными катионами (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Li^{+} и др.). Эффективным сорбентом для получения кислорода чистотой более 95% является Li-форма LSX цеолита. Для получения высокочистого кислорода требуется дополнительная очистка O_2 от оставшегося аргона. Известно, что частичное замещение Li^{+} на катионы серебра в LiLSX цеолите способствует увеличению селективности сорбции как азота, так и аргона из воздуха, позволяя повысить концентрацию получаемого кислорода до 99% и выше. В настоящее время гранулированные цеолиты типа LSX получают путем формовки с различными связующими, при этом сорбционная емкость гранул снижается.

Целью настоящей работы является разработка эффективных гранулированных сорбентов AgLiLSX для разделения воздуха и получения высокочистого кислорода.

В нашей работе синтезирован гранулированный KNaLSX сорбент путем перекристаллизации связующего (метакаолина) внутри гранулы. Этот способ позволяет получить сорбент в виде единого кристаллического сростка и не потерять при этом сорбционную емкость. Полученные гранулы KNaLSX подвергали ионному обмену для получения LiLSX цеолита. Затем была приготовлена серия образцов гранулированного цеолита LiLSX с различной степенью замещения Li^{+} на Ag^{+} . Для оценки сорбционных свойств и возможности получения кислорода из воздуха исследовали изотермы адсорбции N_2 , Ar и O_2 при 25 °С. Из $K_{\text{Генри}}$ изотерм определяли селективность разделения основных газов как $K_{\text{Генри}}(\text{N}_2)/K_{\text{Генри}}(\text{O}_2)$ и $K_{\text{Генри}}(\text{Ar})/K_{\text{Генри}}(\text{O}_2)$. Установлено, что образцы гранулированного цеолита AgLiLSX с высокой степенью замещения катионов Li^{+} на Ag^{+} обладают наибольшей селективностью сорбции как N_2 , так и Ar по отношению к O_2 по сравнению с LiLSX и могут быть использованы в установках КЦА для получения высокочистого кислорода.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

СТРУКТУРНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА (III, IV) ПРИ СИНТЕЗЕ СЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ

Саенко Е.В., Вальцифер В.А.

*«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра
Уральского отделения Российской академии наук,
614013, Пермь, Академика Королева, 3,
e-mail: saenko_ekaterina@mail.ru*

Оксиды марганца (III, IV) характеризуются большим многообразием структур, включая структуры слоистого и туннельного типов, пригодных для размещения и взаимодействия обменных ионов¹⁻³. На их основе можно получать новые ионообменные материалы, обладающие лучшими свойствами. Достигается это путем модифицирования состава и структуры, что позволяет повышать их селективность, увеличивать обменную емкость и устойчивость при работе в циклах сорбции-десорбции.

Экспериментально показано, что можно управлять структурными превращениями оксидов марганца (III, IV) при синтезе сорбентов для ионов щелочноземельных металлов. Так, на основе однотипных образцов целенаправленно меняя в их составе модифицирующие ионы (Na^+ , K^+ , H^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+}) получены при термической обработке ($150\text{--}850^\circ\text{C}$) оксиды марганца с разной структурой и свойствами. Установлено, что специфическая селективность ионообменников на основе оксидов марганца (III, IV) к ионам отдельных элементов или их группам определяется текстурно-структурными факторами, а обменная емкость содержанием и кислотностью ОН-групп. Для повышения устойчивости оксидов марганца (III, IV) как ионообменников при их циклировании в процессах ионного обмена предложена замена части ионов Mn^{3+} в составе прекурсора ионами допирующих элементов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+}) в количестве 5-15 мол.%, не склонных к реакциям диспропорционирования в условиях ионного обмена и не проявляющих эффекта Яна-Теллера. Выявлены общие закономерности изменения сорбционных свойств в зависимости от состава и текстурно-структурных характеристик.

Литература

1. Чухров, Ф.В., Горшков А.И. Гипергенные оксиды марганца. – М.: Наука., 1989. – 208 с.
2. Shadpour Mallakpour, Mina Naghdi, Chaudhery Mustansar Hussain, In Micro and Nano Technologies, Industrial Applications of Nanocrystals, Elsevier, 2022, P. 135.
3. Chandrabhan Verma, Jeenat Aslam, Mohammad Ehtisham Khan, In Micro and Nano Technologies, Adsorption through Advanced Nanoscale Materials, Elsevier, 2023, P. 23.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ СПЛАВОВ ТИПА АВ И АВ₅ НА ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Санин В.В.^а, Мельников С.А.,^б Санин В.Н.,^в Солнцева Е.Б.^б

^аАО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Россия,
111524, г. Москва, ул. Электродная, 2, стр. 1
e-mail: vivsanin@rosatom.ru

^бАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» имени Б.Н. Ласкорина.
^вИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН Россия,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

В настоящей работе проведены исследования по получению сплавов FeTi и LaNi₅ методами: (1) – электрометаллургии, путем сплавления (ВИП и ВДП) чистых шихтовых материалов (ШМ) с рафинирующим микролегированием La, Ce, Mn, V и (2) - методами центробежная СВС-металлургии (FeTi), из оксидного сырья (TiO₂, FeO, Fe₂O₃, рудный концентрат (ильменит FeTiO₃).

При ВИ-выплавке сплавов, особое внимание было уделено разработке и использованию футеровочных материалов минимизирующих химическое взаимодействие расплава и футеровки. При получении FeTi по второму методу работы были сфокусированы на максимально возможном использовании рудного концентрата.

Для FeTi сплавов было выявлено, что при одинаковых режимах ВИП, но использования разных материалов тигля наблюдаются значения содержания O₂: от 0,12 до 0,03 ± 0,002 вес. %. При использовании иодидного титана (ТИ-1) и футерованного тигля, содержание O₂ составило 0,018 ± 0,002 вес. %. В сплавах, полученных по технологии ВДП наблюдались более высокие концентрации кислорода (O₂: до 0,15 ± 0,02 вес. %) вследствие отсутствия возможности рафинирования ШМ во время плавки за исключением ввода дополнительных элементов (РЗМ, Mn, V) и использования высокочистых ШМ.

В СВС-сплавах без микролегирования наблюдаются схожие показатели с ВИП и ВДП-сплавами, содержание O₂: до 0,2 ± 0,05 вес. %, что свидетельствует о возможном развитии альтернативного и более технологического подхода к получению FeTi (менее энергозатратный и экономически эффективный).

По результатам исследований, построены диаграммы зависимости изучаемых технологических режимов на сорбционно-десорбционные свойства сплавов.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТОВ

Севостьянов М.А., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г.

*ИМЕТ РАН,
119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49,
e-mail: cтакр@mail.ru*

Для решения проблемы аллергических реакций, эффекта «экранирования напряжений» после установки медицинских имплантов, предпринимаются попытки разработать новые сплавы с более низким модулем упругости, но с такой же или более высокой прочностью и биосовместимостью, как у применяющихся сплавов¹.

Одним из перспективных способов решения данной проблемы является разработка новых титановых β -сплавов со свойствами позволяющими создавать ортопедические импланты, обладающие низким модулем упругости, не вызывающие аллергические реакции и обладающие биосовместимостью, сравнимую с чистым титаном и $(\alpha+\beta)$ - титановыми сплавами².

Для получения титановых β -сплавов применяется легирование ниобием и танталом. Они повышают коррозионную стойкость, биосовместимость сплавов и прочностные свойства, одновременно снижая модуль Юнга³.

В работе были выплавлены и исследованы сплавы системы Ti-20Nb-(5-10)Ta (ат. %). Были изучены структура, химический состав, фазовый состав, статические и циклические свойства, биосовместимость in vivo и in vitro, коррозионные свойства.

Показано, что выбранные принципы легирования на примере конкретных сплавов Ti-20Nb-(5-10)Ta, в перспективе, позволят получать сплавы с высокими механическими свойствами, низким модулем Юнга и высокой биосовместимостью.

Литература

1. Konushkin S. V. et al. Study of the physicochemical and biological properties of the new promising Ti-20Nb-13Ta-5Zr alloy for biomedical applications // Materials Chemistry and Physics. 2020. Vol. 255. p. 123557.
2. Sevostyanov M. A. et al. Mechanical, physical-chemical and biological properties of the new Ti-30Nb-13Ta-5Zr alloy // Journal of Materials Science. 2020. Vol. 55. No. 29. pp. 14516-14529.
3. Kim H. Y., Fu J., Tobe H., Kim J. I., Miyazaki S. Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta Alloys // Shap. Mem. Superelasticity: 2015. V.1. 107-116 p., <https://doi.org/10.1007/s40830-015-0022-3>

ЛЕГКОПЛАВКОЕ ХАЛЬКОГЕНИДНОЕ СТЕКЛО – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ NIR, SWIR И NWIR

Рудской А.И., Семенча А.В.

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.
195251 Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая 29.
e-mail: asemencha@spbstu.ru*

Современные запросы на развитие оптоэлектронных приборов требуют постоянной миниатюризации, компактности, высокой скорости сборки, удешевления технологии. Это, в частности, относится и к приборам, работающим в ИК диапазонах, в так называемых NIR (0,7 – 1,0 мкм), SWIR (1 – 3 мкм) и NWIR (3 – 5 мкм). Оптические схемы на основе линз и призм дают существенный выигрыш пространства при конструировании сложных миниатюрных систем. Все известные материалы с высоким пропусканием в диапазонах длин волн 0,7 – 5,0 мкм хрупки и не позволяют получать оптические компоненты нестандартной формы с размерами менее 1 мм.

Однако, если использовать новый класс халькогенидных стекол, склонный к термомеханическим трансформациям без изменения оптических характеристик, то открываются уникальные возможности построения серийных изделий массового производства: газовых сенсоров, тепловых датчиков, мультиспектральных анализаторов, систем связи и др. В университете разработан класс халькогенидных стекол из систем As (Sb, Ge) – S (Se) – I (Br) с регулируемыми термомеханическими и оптическими характеристиками, которые при этом позволяют получать оптические изделия ИК диапазона методами литья, прессования и 3Д-печати. Разработаны стекла (Рисунок 1) для 3Д печати, получен филамент для 3Д принтера, оптические линзы методом прецизионного прессования без стадии полировки, призмы с геометрией плоскости 0,7 мм². Все эти разработки позволяют получить десятки тысяч оптоэлектронных приборов новой конфигурации, работающих в NIR, SWIR и NWIR.

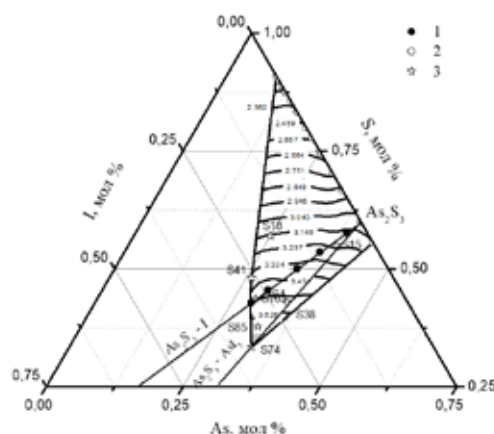


Рисунок 1. Изоденсы в стеклах системы As–S–I

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (Договор 075-15-2024-201 от 06.02.2024).

ПРИМЕСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В СТЕКЛАХ $A^V B^{VI}$ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

Скрипачев И.В.^а, Чурбанов М.Ф.^а, Плотниченко В.Г.^б

^а*Институт химии особо чистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
e-mail: skripachev@ihps-nnov.ru*

^б*Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова Российской академии наук,
Москва, ул. Вавилова, 38*

Наиболее важные для использования в инфракрасной волоконной оптике свойства халькогенидных стекол $A^V B^{VI}$ чувствительны к содержанию примесей.

Основными целями разработок в области высокочистых стекол $A^V B^{VI}$ и инфракрасных оптических волокон на их основе являются:

- поиск источников примесных оптических потерь, вклад которых составляет 1-10 дБ/км для халькогенидных стекол различных систем. Это означает оценку влияния примесей и собственного вклада стекляннной матрицы, а также изучение влияния структурных дефектов в получаемых оптических волокнах;
- дальнейшее снижение содержания лимитирующих примесей в стеклах на 1-1,5 порядка по сравнению с достигнутым уровнем, а также улучшение микрооднородности стекол.

Оптические потери стекол $A^V B^{VI}$ делятся на собственные и несобственные. Современная ситуация с прозрачностью стекол, оцениваемая по оптическим потерям в оптических волокнах, характеризуется значительным преобладанием несобственных потерь. В сообщении обсуждается вклад различных факторов в достигнутый уровень оптических потерь в стеклах и световодах. Дана оценка собственных оптических потерь с учетом данных о структуре стекла и всех составляющих механизма взаимодействия света со средой; определение преобладающего источника избыточных потерь в стеклянных и оптических волокнах в диапазоне потерь 1-10 дБ/км.

Были получены халькогенидные стекла $A^V B^{VI}$ высокой чистоты, содержание предельных примесей в которых не превышало 10^{-6} - 10^{-7} мас.%. Оптические волокна с минимальными потерями 12–14 дБ/км в спектральном диапазоне 3–5 мкм были получены из As-S стекла высокой чистоты. Оптические волокна из высокочистых стекол As-Se, Ge-As-S-Se и Ge-As-Se-Te имеют минимальные оптические потери от 40 до 150 дБ/км в диапазоне длин волн 6–9 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект РНФ 22-13-00226.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ МЕТАЛЛО-ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Ti - Fe

Слаутин О.В., Шморгун В.Г., Гуревич Л.М., Проничев Д.В.

*Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, проспект В.И. Ленина, 28,
e-mail: slautin@vstu.ru*

Реализация слоистой структуры с чередующимися твердой (интерметаллидной) и мягкой составляющими была осуществлена на слоистых металло-интерметаллидных композитах (СМИК) системы титан-железо, комплексная технология получения которых предусматривает горячую прокатку (ГП) сваренных взрывом композитных заготовок и термообработку (ТО) для формирования слоистой структуры¹.

Проведенные исследования на этапе ГП в рамках концепции этой технологии, показали, что увеличение обжатий более 70% способствует устранению неравномерности деформации слоев; минимальную толщину слоев при максимальном их количестве в составе СКМ обеспечивает многопроходная ГП с суммарным обжатием до 93÷95%. Исследования, касающиеся влияния ТО на структуру и свойства СКМ после его ГП показали², что увеличение содержания углерода в стальных слоях СМИК приводит к росту температуры и времени выдержки при ТО, необходимых для формирования структуры СМИК в виде чередующихся интерметаллидных и ферритных слоев, росту толщины прослойки TiC; процесс формирования слоистой структуры идет наиболее интенсивно при 950°C, а при ТО свыше 1000°C - возрастает уровень дефектности слоистой структуры, вплоть до полного отсутствия ее ламинарности; диффузионная зона состоит из однофазных прослоек (TiC, TiFe₂, TiFe, Ti₂Fe) и в своей центральной части она содержит прослойку, состоящую из смеси двух фаз.

Полученные композиты с металло-интерметаллидной слоистой структурой, как показали исследования, обладают повышенными триботехническими характеристиками³: с повышением температуры испытаний до 500°C их износостойкость становится сопоставимой с износостойкостью сталей У9А и 4ХМФС, а при 600°C в 2 и 1,5 раза выше.

Литература

1. Слоистые интерметаллидные композиты и покрытия: монография / Л.М. Гуревич, В.Г. Шморгун, О.В. Слаутин, А.И. Богданов. - Москва, 2016. - 346 с.
2. Ю.П. Трыков, В.Г. Шморгун, О.В. Слаутин, Д.Ю. Донцов. *Steel in Translation*, 2008, 11(38), 900-902.
3. В.Г. Шморгун, О.В. Слаутин, А.А. Артемьев, И.В. Зорин, А.Г. Серов. *Russian Engineering Research*, 2020, 40(2), 122-126.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00231, <https://rscf.ru/project/24-29-00231/>

ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫЕ АМИНЫ КАК СТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Спирин М.Г.^{а,б} Бричкин С.Б.,^{а,б} Разумов В.Ф.^{а,б}

^а*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии Российской Академии Наук,
142432, Черноголовка, проспект акад. Семенова, 1,
e-mail: max2004@icp.ac.ru*

^б*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141701, Долгопрудный, Институтский пер., 9.*

Для получения коллоидных квантовых точек (ККТ) различного состава и размера широко применяется жидкофазный синтез в присутствии органометаллических прекурсоров в высококипящем растворителе. Одним из наиболее эффективных координирующих лигандов является олеиламин (ОЛА, цис-9-октадециламин), который активно участвует как в самом синтезе, так и в пассивации поверхности частиц и формировании защитных оболочек, предотвращающих их агрегацию. Однако в коммерческом ОЛА часто присутствуют различные примеси, главным образом, элаидиламин (транс-9-октадециламин), содержание которого варьируется в зависимости от производителя и номера партии и может достигать 43%¹. Это влияет на свойства получаемых ККТ, а разделение этих изомеров является чрезвычайно трудоемкой задачей.

В данной работе нами была изучена возможность использования для синтеза ККТ насыщенных аминов с длиной углеводородной цепи (C_{10} - C_{18}) и более высокой степенью чистоты. Установлено, что с уменьшением длины молекулы амина увеличивается средний диаметр образующихся частиц и их полидисперсность. Это обусловлено меньшей подвижностью молекул с длинной углеводородной цепью по сравнению с более короткими молекулами². Чем длиннее молекула амина, тем меньше концентрация зародышей ККТ, прекурсоры расходуются медленнее, а их запасов хватает на более длительное время, а частицы образуются более однородными. Таким образом, управлять размером ККТ можно не только изменяя температуру и время синтеза, но и длину углеводородной цепи координирующего амина.

Литература

1. Baranov D, Lynch MJ, Curtis AC, et al. *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 1223.
2. Спирин М.Г., Трепалин В.В., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. *Химия высоких энергий*, 2018, **52**, 67.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 21-73-20245.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОРТОБОРАТОВ И МЕТАБОРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А.

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Россия, 690022, Владивосток, 100-летия Владивостока проспект, 159,
e-mail: steblevskaya@ich.dvo.ru*

Легированные бораты лантана разного состава, обладая высокой термической стабильностью и прозрачностью в УФ диапазоне, являются одними из высокоэффективных люминофоров. Для создания многоцветных люминесцентных материалов в качестве активаторов используют ионы Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} и Ce^{3+} , имеющие высокую эффективность люминесценции, большой стоксов сдвиг и узкополосное излучение в видимой и ближней ИК областях при возбуждении УФ светом. Введение в состав люминофора в процессе синтеза ионов-сенситORIZаторов, например, ионов Sm^{3+} , Ce^{3+} , Bi^{3+} , передающих часть поглощенной энергии ионам-активаторам, приводит как к увеличению интенсивности люминесценции иона - активатора, так и расширению спектра излучения, что позволяет получить при одной длине волны возбуждающего света материал, излучающий белый свет.

Используемый способ получения эффективного материала в значительной степени влияет на состав, структуру, размеры частиц и, как следствие на функциональные свойства, а также определяет технологичность процесса его получения. Совместно допированные ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Bi^{3+} , Y^{3+} орто- и метабораты лантана получены в оптимальных условиях экстракционно-пиролитического метода при меньших по сравнению с известными способами температуре и времени. Соединения охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК- и люминесцентной спектроскопии. Рассчитаны параметры кристаллической решетки образцов различного состава. Люминесцентные свойства ортобората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ или метабората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ в интервале используемых концентраций допирующих ионов (0.005; 0.01; 0.02; 0.025; 0.05; 0.075; 0.1) изучены по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции. Соединения показывают интенсивную люминесценцию в широкой области 400–750 нм.

НОВЫЕ КОНТРАСТНЫХ АГЕНТЫ НА ОСНОВЕ Ln^{3+} ДЛЯ ЭНЕРГОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ

Суслова Е.В.^а, Шашурин Д.А.^б, Шелков Г.А.^в

^а*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские Горы, д.1, стр. 9
e-mail: suslova@kge.msu.ru*

^б*Факультет фундаментальной медицины МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ломоносовский пр., 27, стр. 1*

^в*Объединенный институт ядерных исследований,
141980, Дубна, ул. Джолио-Кюри, 6*

Энергочувствительная компьютерная томография (ЭКТ) представляет собой новый неинвазивный метод исследования, сочетающий методы КТ и рентгеновской спектроскопии и позволяющий визуализировать структуру объектов с учетом их химического состава. Для лучшей визуализации морфологии, структуры и особенностей объекта используются контрастные агенты (КА). Наилучшими КА для ЭКТ являются элементы с порядковыми номерами $Z > 64$ и энергиями К-края поглощения 40-110 кэВ.

В настоящей работе представлены КА на основе соединений редкоземельных элементов, нанесенных на углеродный наноматериал (УНМ)¹ или SiO_2 ², включая КА со структурой типа ядро-оболочка $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{C}$ и $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$. Показано, что поверхность частиц может быть модифицирована функциональными группами при окислении $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{C}$ парами азотной кислоты³ или обработке $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ парами или раствором $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$. Предложены пути модификации окисленной поверхности $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{C}(\text{O})\text{OH}$ тионилхлоридом с выделением $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ и последующим получением сложных эфиров $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{C}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = \text{OPh}$, каптоприл) для синтеза КА со специфической селективностью.

Литература

1. Шашурин Д.А., Суслова Е.В., Рожков В.А., Сотенский Р.В., Медведев О.С., Шелков Г.А. Журн. Прикл. Хим. 2023, 96(4), 337.
2. Suslova E., Shashurin D., Zoirova Z., Shumyantsev A., Medvedev O., Chelkov G. Mat. Chem. Phys. 2024, 313, 128733.
3. Suslova E.V., Kozlov A.P., Shashurin D.A., Maximov S.V., Maslakov K.I., Savilov S.V. Mend. Commun., 2024, 34, 90–92.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-15-00072.

СЛОИСТЫЕ ПЕРОВСКИТЫ НА ОСНОВЕ BaLaInO_4 КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Тарасова Н.А.,^{а,б} Абакумова Е.В.,^{а,б} Анимица И.Е.^{а,б}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620066, Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20,
e-mail: natalia.tarasova@ihte.ru

^бУральский федеральный университет,
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Экономические и социально-политические вызовы последнего времени превратили водород из вещества, применяющегося в основном в химической, нефтеперерабатывающей, пищевой промышленности и металлургии, в продукт с высоким экспортным потенциалом. На сегодняшний день, глобального рынка водорода в привычном понимании этого понятия не существует. Не развита инфраструктура для его транспортировки. Это позволяет говорить о высокой перспективности рынка водорода и важности реализации для России стратегической задачи по его освоению. Очевидно, что для того, чтобы Россия смогла занять ведущее положение на мировом рынке водорода, необходимо формирование собственных технологических компетенций в области водородной энергетики, которые бы включали, в том числе, разработку и создание инновационных твердооксидных топливных элементов и электролизеров.

Для создания долговечных и высокоэффективных устройств такого типа требуется, в том числе, поиск и исследование перспективных материалов, обладающих комплексом функциональных свойств. В качестве материала электролита в таких устройствах выступают протонные проводники. Классическими материалами, исследованными в качестве протон-проводящих матриц на протяжении последних сорока лет, являются цераты и цирконаты бария, которые имеют структуру перовскита. Однако, несколько лет назад была показана принципиальная возможность протонного переноса в слоистых перовскитах $\text{AA}'\text{BO}_4$. Было показано, что введение допанта позволяет увеличить величину проводимости, в том числе, протонной, до ~ 1.5 порядка величины. В настоящей работе проанализированы особенности протонного транспорта в допированных слоистых перовскитах на основе индата бария-лантана BaLaInO_4 . Оценено влияние природы и концентрации допанта на размер элементарной ячейки, величину водопоглощения и протонную проводимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-79-10003.

ЖИДКИЕ ЛАЗЕРНЫЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА

Тихонов Г.В., Серегина Е.А., Подкопаев А.В.

*Государственный научный центр Российской Федерации –
Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского,
249033, г. Обнинск, Калужской обл., пл. Бондаренко, 1,
e-mail: gvtikhonov@ippe.ru*

Неорганические лазерные жидкости (НЛЖ), применяемые в качестве активных сред для создания мульткиловаттных прокачных лазеров и усилителей с диодной накачкой^{1,2}, обладают высокой токсичностью и агрессивностью по отношению к конструкционным материалам. С целью создания малотоксичных жидких лазерных сред исследованы растворы тетрахлорметана CCl_4 , активированные Nd^{3+} или Yb^{3+} .

Впервые приготовлены лазерно-активные жидкости $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$: время жизни люминесценции $\tau \approx 0.9$ мс и $[\text{Yb}^{3+}] \approx 0.03$ моль/л.

Найдены условия синтеза растворов $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Nd}^{3+}$ и $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ с концентрацией активных ионов до 1 моль/л.

Рассмотрена кинетика образования и тушения люминесцирующих гетерокомплексов в растворах $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Nd}^{3+}$ и $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$. В процессе приготовления растворов происходят изменения в спектрах поглощения, τ растёт и достигает максимальных значений 0.06–0.08 мс для Nd^{3+} и 0.6–0.7 мс для Yb^{3+} , квантовый выход люминесценции $\eta(\text{Nd}^{3+}) < 0.3$, $\eta(\text{Yb}^{3+}) \approx 0.9$. Скорость комплексообразования возрастает как с увеличением температуры синтеза, так и с увеличением соотношений $[\text{GaCl}_3]:[\text{Nd}^{3+}]$ или $[\text{GaCl}_3]:[\text{Yb}^{3+}]$. При хранении растворов $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Nd}^{3+}$ $\tau(\text{Nd}^{3+})$ медленно уменьшается. Обсуждаются причины тушения люминесценции Nd^{3+} . Приготовлены растворы $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Nd}^{3+}$ с $\tau(\text{Nd}^{3+}) \approx 0.25$ мс и $[\text{Nd}^{3+}] \approx 0.1$ моль/л. С увеличением концентрации Nd^{3+} $\tau(\text{Nd}^{3+})$ уменьшается.

Рассчитаны спектральные зависимости сечения усиления $\sigma_g(\lambda)$ Yb^{3+} в $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ для разных значений относительной инверсной населенности β . Максимальные значения $\sigma_g(\lambda)$ с увеличением β смещаются в область коротких длин волн и, при прочих равных условиях, не меньше, чем в НЛЖ³.

Жидкие среды на основе $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3$ можно использовать для создания лазерных устройств с диодной накачкой.

Рассматриваются подходы к синтезу нетоксичных малокоррозионных органических лазерных жидкостей, активированных Nd^{3+} или Yb^{3+} .

Литература

1. Varshney A.K. et al. *Infrared Physics & Technology*, 2024, **136**: 105064.
2. Денежкин И.А. и др. *Современная химическая физика, XXXIII симпозиум*, 2021, 306.
3. Серегина Е.А. и др. *Оптика и спектроскопия*, 2023, **131**, 332.

ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА И СУРЬМЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Усольцев А.Н.

*Институт неорганической химии им А.В. Николаева Сибирского Отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3
e-mail: usoltsev@niic.nsc.ru*

Галогенидные комплексы металлов привлекают внимание исследователей как из-за своего структурного разнообразия, так и из-за своих физико-химических свойств. Существуют работы, показывающие возможность применения этих соединений в фотопреобразующих устройствах, элементах оптической памяти, пьезодатчиках и др.

Целью данной работы является систематическое изучение закономерностей образования галогенидных комплексных соединений висмута и сурьмы, в том числе гетерометаллических, полигалогенидных комплексов, и исследование их физико-химических свойств.

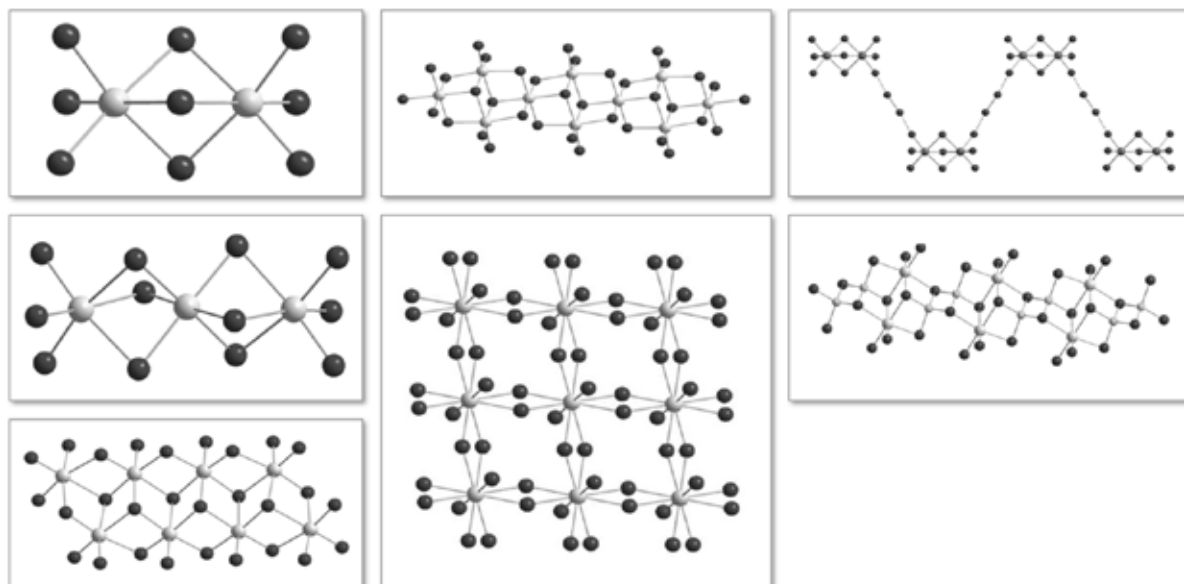


Рисунок 1. Структурное разнообразие галогенидных комплексов висмута и сурьмы

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-10054.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Cu(I) С ЦИКЛИЧЕСКИМИ P,N-ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ГЕНЕРАЦИИ АФК

**Файзуллин Б.А., Стрельник И.Д., Мусина Э.И.,
Мустафина А.Р., Карасик А.А.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
420088, Казань, ул. Академика Арбузова 8,
e-mail: bulat_fayzullin95@mail.ru*

В работе представлены люминесцентные наночастицы, построенные на основе ряда новых комплексов Cu(I) с циклическими P,N-лигандами. Варьирование заместителей при атомах P и N в ряду лигандов позволяет оптимизировать структуру комплексов Cu(I) для формирования люминесцентных наночастиц с высокой химической стабильностью в водных и моделирующих биосреды растворах. Коллоидная стабильность получаемых наноструктур обеспечивается формированием на поверхности последних гидрофильной оболочки триблок-сополимера F-127. Цитотоксическая активность наночастиц по отношению к раковым и нормальным клеткам сравнительно ниже, чем у соответствующих молекулярных комплексов, что коррелирует с химической стабильностью наночастиц. Антираковая специфичность по отношению к определенным клеточным линиям и апоптотический путь гибели клеток коррелируют с внутриклеточной генерацией АФК и локализацией в определенных органеллах клеток^{1,2}.

Литература

1. Faizullin B., Dayanova I., Kurenkov A., Gubaidullin A., Saifina A., Nizameev I., Kholin K., Khrizanforov M., Sirazieva A., Litvinov I., Voloshina A., Lyubina A., Sibgatullina G., Samigullin D., Musina E., Strelnik I., Karasik A., Mustafina, A. *Discover Nano*, 2023, **18**, 133.
2. Faizullin B.A., Elistratova J.G., Strelnik I.D., Akhmadgaleev K.D., Gubaidullin A.T., Kholin K.V., Nizameev I.R., Babaev V.M., Amerhanova S.K., Voloshina A.D., Gerasimova T.P., Karasik A.A., Sinyashin O.G., Mustafina A.R. *Inorganics*, 2023, **11**, 141.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00147.

ФАЗЫ ЛАВЕСА В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ГЦК-КОБАЛЬТА, ДИСПЕРСНО УПРОЧНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ Co_3Nb И Co_3Ta

Федораев И.И., Керимов Э.Ю.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы д. 1, стр. 3,
e-mail: ioann.romei@yandex.ru*

Разработка новых жаропрочных сплавов на основе кобальта – актуальная задача, однако она сопряжена с рядом трудностей. Основная из них – это отсутствие в системах кобальта с переходными металлами стабильных фаз, пригодных для использования в качестве упрочняющих¹. Ранее нами в качестве таких фаз были предложены интерметаллиды Co_3Nb и Co_3Ta (структурный тип Mg_3Cd), наноразмерные пластинки которых образуются при распаде пересыщенного ГЦК-кобальтового твердого раствора через формирование зон Гинье-Престона и при участии атмосфер Сузуки (в ренийсодержащих сплавах)². Несмотря на то, что рений способствует сохранению сетчатой микроструктуры наноразмерных пластинок фаз Co_3Nb и Co_3Ta , введение его в состав сплава приводит к тому, что данные фазы становятся метастабильными. Зародыши стабильных фаз Лавеса, первоначально образуются на границах зерна, но в процессе вторичной рекристаллизации оказываются в теле зерен, где растут, поглощая ниобий или тантал, что приводит к растворению частиц Co_3Nb и Co_3Ta .

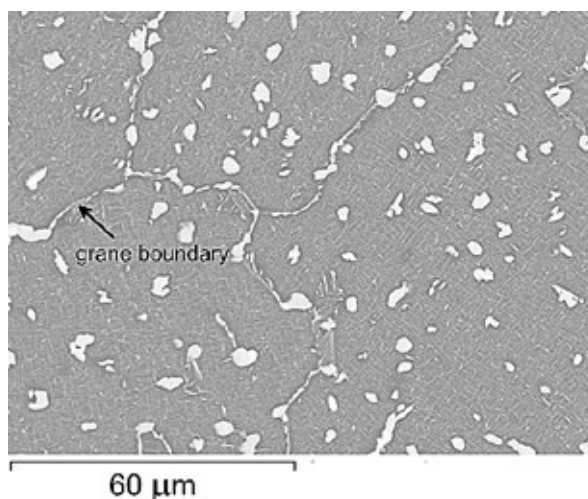


Рисунок 1. Частицы фаз Лавеса на границах и в теле зерен матрицы.

Литература

1. Li L. et al. Effect of Re on microstructure and mechanical properties of γ/γ' Co-Ti-based superalloys //Intermetallics. – 2019. – Т. 115. – С. 106612.
2. Fedorayev I. I. et al. Influence of rhenium on the hardness, structure and phase composition of the cobalt-niobium and cobalt-tantalum alloys //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2024. – С. 106630.

ХИМИКО-ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ УСТРАНЕНИЯ ИЗНОСА ПРИ ТРЕНИИ СКОЛЬЖЕНИИ БЕЗ СМАЗКИ

**Харанжевский Е.В.^а, Макаров А.В.^б, Сирош В.А.^б,
Соболева Н.Н.^б, Волкова Е.Г.^б**

^аФГБОУ ВО Удмуртский государственный университет,
426034, г. Ижевск, Университетская ул., 1,
e-mail: eh@udsu.ru

^бИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18

Безызносное трение скольжения при недостатке смазки остается одной из основных задач научных исследований, поскольку износ значительно сокращает срок службы механических компонентов. Несмотря на то, что безызносное трение достижимо при трении скольжения с надлежащей гидродинамической смазкой или при микромасштабных нормальных нагрузках, остается серьезной проблемой преодоление износа при высоких нормальных нагрузках, высоких скоростях скольжения и при граничной смазке. В докладе представлен новый подход к значительному снижению износа подшипников скольжения, работающих в условиях отсутствия смазки при высоких нормальных силах и скоростях скольжения. Подшипники скольжения изготовлены из стальных валов, испытанных на различных материалах. Поверхности стальных валов были легированы оксидом висмута с использованием новой обработки высокоэнергетическим короткоимпульсным лазером [1]. Для внедрения оксида висмута в поверхностные слои стали в качестве носителя использовали MnO_2 . Достижение сверхнизкого коэффициента трения важно, но не является достаточным условием для обеспечения работы без износа [2]. Сверхнизкое трение без износа наблюдалось при скольжении диска из легированной висмутом стали по алюминиевой контртелу при нормальных нагрузках до 250 Н (~5 МПа) и скорости скольжения 9 м/с при отсутствии смазки. Результаты трибологических испытаний демонстрируют исключение из модели Френкеля-Конторовой-Томлинсона для безызносного трения. Результаты испытаний пары легированная сталь-алюминий предлагают новаторский и многообещающий подход для широкого спектра применений.

Литература

1. Kharanzhevskiy E.V., Ipatov A.G., Makarov A.V., Gil'mutdinov F.Z. Sci Rep 13, 17362 (2023).
2. Kharanzhevskiy E.V., Ipatov A.G., Makarov et al. A.V. Wear 477 (2021) 203835.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-79-20012.

СТРУКТУРЫ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЛАНТАНОИДНО(III)-ХРОМОВЫХ(III) КОМПЛЕКСОВ С ТЕРМОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Черкасова Т.Г., Черкасова Е.В.

*Кузбасский государственный технический университет
им.Т.Ф. Горбачева, 650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28,
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru*

Биметаллические разнолигандные неорганические-органические комплексные соединения с разнообразными структурными топологиями и физико-химическими свойствами перспективны как предшественники для создания разнообразных функциональных материалов и композитов. Интерес представляют термохромные вещества, изменяющие окраску при воздействии температур, особенно вещества возвратного действия, к которым относятся биметаллические лантаноидно(III)-хромовые(III) комплексы с N, O, S-донорными лигандами, такими как ϵ -капролактam, ДМСО, ДМФА, никотиновая кислота.

Соединения кристаллизуются в одном из трех родственных структурных типов, взаимная упаковка ионов в структуре которых топологически соответствует таковой в структуре NaCl. Структуры всех соединений относятся к островному типу, включают комплексные катионы лантаноидов и комплексные анионы хрома, связанные между собой кулоновскими силами и водородными связями [1,2].

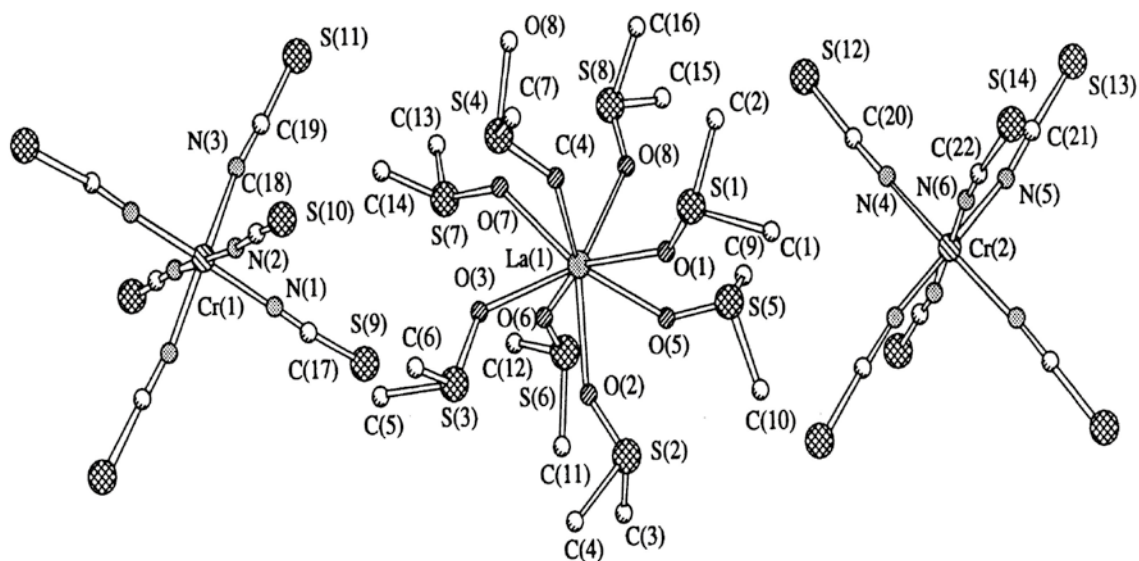


Рисунок 1. Кристаллическая структура комплекса лантана с ДМСО.

Литература

1. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., и др. *ЖСХ*, 2009, **50**, 144.
2. Черкасова Т.Г., Первухина Н.В., Куратьева Н.В. и др. *ЖНХ*, 2022, **67**, 599.

ФОРМИРОВАНИЕ ИНГИБИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА РАЗЛИЧНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛАХ ПОСРЕДСТВОМ КАТАФОРЕЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Шапагина Н.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31, к. 4,
e-mail: fuchsia32@bk.ru*

Защита от коррозии металлических сооружений в различных отраслях промышленности – это одна из важнейших задач, игнорирование которой может повлечь колоссальные убытки. В результате коррозионных процессов уменьшается прочность и надежность металлических конструкций, что может привести к неблагоприятным последствиям. Использование ингибиторов коррозии – это один из способов снизить коррозионную агрессивность рабочей среды. Однако, несмотря на разнообразие ингибиторов, проблема расширения их ассортимента остается актуальной. В последние годы, особый интерес представляют ингибиторные композиции (ИНКОМ), состоящие из молекул органосиланов и ингибиторов коррозии, использование которых приводит к формированию на поверхностях металлов ингибированных полимерных пленок (ИПП). Предыдущие исследования показали, что пленки состоят из нескольких слоев: внешний слой – органосилановый, является барьером, защищающим металл от воздействия внешней коррозионной агрессивной атмосферы. В случае нарушения его сплошности, коррозионному растворению металла препятствует приповерхностный слой, состоящий из хемосорбированных молекул органосилана и ингибиторов коррозии.

Традиционно ИПП формируются на металлической поверхности посредством окунания/выдержки образца в водном растворе ИНКОМ. В результате на его поверхности формируется микронная, бездефектная, плотносвязанная с металлом (за счет хемосорбции молекул органосилана и ингибитора коррозии). Для оптимизации процесса формирования качественной ИПП на металле возможно использовать катафорезное осаждение (КФО). При использовании КФО металлический образец является катодом, на который подается отрицательный заряд, а на анод – положительный. На катоде выделяется H_2 , а на аноде O_2 . Под действием электрического тока молекулы ингибитора коррозии и гидролизованного органосилана перемещаются к катоду, распределяясь равномерно по поверхности металлического изделия, что приводит к формированию пленки. Целью данной работы являлось определение условий, при которых возможно осуществление качественного нанесения ИПП на поверхность низкоуглеродистой стали и меди посредством КФО из водных растворов ингибиторных композиций. Для этого решался ряд задач: разработать эффективный состав ИНКОМ; выбрать способ предобработки поверхности; определить оптимальный режим катафорезного осаждения; исследовать структуру и эксплуатационные свойства ИПП.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОЙ/ БИОДЕГРАДИРУЕМОЙ ГИБКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

**Шерemet Е.С., Петров И.С., Фаткуллин М.И., Бриль И.И., Догадина Е.М.,
Абызова Е.Г., Чешев Д.Л., Аверкиев А.А.,
Бразовский К.С., Родригес Р.Д.**

*Томский Политехнический Университет,
634050, Томск, пр. Ленина 30,
e-mail: esheremet@tpu.ru*

В вопросах изготовления биосовместимой электроники, например, для так называемых электронных татуировок, широко применяются углеродные наноматериалы и их композиты. Для них характерны большая площадь поверхности, сравнительно низкая стоимость, хорошая проводимость, химическая стабильность, механическая прочность и гибкость. В данном докладе рассматриваются возможности применения и механизмы лазерного восстановления и интеграции оксида графена (ОГ) на полимерных подложках для изготовления ряда базовых компонентов гибких электронных схем: электрохимических электродов, резисторов, емкостных и индуктивных компонентов, и перспективы создания базовых логических компонентов - диодов и транзисторов. Данный подход представляется многообещающим для создания новой технологии гибкой электроники для конформных и биосовместимых схем.



Рисунок 1. Базовые компоненты гибких электронных схем, изготовленных из восстановленного ОГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 22-12-20027 и администрации Томской области.

ТЕРМОБАРЬЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ

Шишкин Р.А.^а, Барышев Н.Р.^б, Юрьев И.В.^в

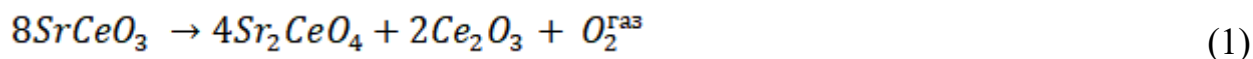
^а*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии Наук,
620090, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91,
e-mail: shishkin@ihim.uran.ru*

^б*Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

^в*Тюменский государственный университет, 625003, Тюмень, ул. Володарского, 3*

Коэффициент полезного действия газотурбинных двигателей значительно зависит от температуры их эксплуатации, для повышения которой используются напыления на никелевые сплавы тугоплавких керамических материалов, называемых термобарьерные покрытия (ТБП)¹. Наиболее распространённым материалом для ТБП является оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ). Однако, ввиду ряда особенностей, одной из которых является наличие фазового перехода, YSZ не используется при температурах более 1200 °С, что заставляет искать новые более эффективные материалы для ТБП².

Ранее было показано, что материалы на основе церата стронция (SrCeO₃) обладают низкой теплопроводностью и умеренным значением коэффициента термического расширения, что позволяет их рассматривать в качестве перспективных материалов для ТБП³. Исследование температуры плавления твердого раствора SrCe_{1-x}Sn_xO₃, где x = 0 – 0.5, показало, что данные материалы плавятся инкогруентно при температуре ~ 1700 °С, согласно следующей реакции:



Несмотря на формальное соответствие температуры плавления церата-станата стронция требованиям, предъявляемым к ТБП, необходима дальнейшая оптимизация их свойств, в первую очередь температурной стабильности, что возможно реализовать при создании высокоэнтропийных соединений на их основе, таких как: SrCe_{0.2}Sn_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Y_{0.2}O_{3-d}.

Литература

1. Liu B., Liu Y., Zhu, C. et al. *Journal of Materials Science Technology*, 2019, **35**, 833.
2. Yuan J., Sun J., Wang J. et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **740**, 519.
3. Shishkin R.A. *Ceramics International*, 2023, **49** (19), 31539.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-79-10025.

ЭЛЕМЕНТОКСАНАЛЮМОКСАНЫ – ПРЕКУРСОРЫ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИХ КЕРАМОКОМПОЗИТОВ

**Щербакова Г.И., Похоренко А.С., Варфоломеев М.С., Блохина М.Х.,
Жигалов Д.В., Драчев А.И., Ашмарин А.А., Стороженко П.А.**

*ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементорганических соединений»,
105118, Москва, шоссе Энтузиастов, 38,
e-mail: galina7479@mail.ru*

Разработка новых керамокомпозитов, в частности, оксидного и окси-карбидного составов является приоритетной научной задачей в области создания перспективных керамических композиционных материалов конструкционного и функционального назначения¹.

Керамообразующие органоэлементоксаналюмоксановые олигомеры – предшественники компонентов (связующие, матрицы, барьерные и защитные покрытия, волокна) высокотермостойких и химически инертных керамокомпозитов оксидного и окси-карбидного составов: корундового ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), гранатового ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), алюмоиттриевого (YAlO_3 и $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$), киевит-муллитового ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), кордиеритового ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), шпинельно-гранатового ($\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), SiC-AlYO₃ составов, а также выше перечисленной керамики, модифицированной оксидами тугоплавких металлов Zr, Hf или Cr²⁻⁹.

Литература

1. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A. et al. Russ Chem Bull, 2020, **69**(5), 875–884. doi.org/10.1007/s11172-020-2844-1.
2. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A. et al. NMPT-4. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **848** (2020) 012081. doi:10.1088/1757-899X/848/1/012081.
3. Varfolomeev M.S., Shcherbakova G.I. Int. J. Metalcast., 2021, **15**(4), 1309–1316. doi:10.1007/s40962-020-00557-5.
4. Shcherbakova G.I., Pokhorenko A.S. et al. Rus. J. Inorg. Chem., 2021, **66**(1), 25–34. doi.org/10.1134/S0036023621010083.
5. Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I. 2021 J. Phys.: Conf. Ser. 1758 012039. doi:10.1088/1742-6596/1758/1/012039.
6. Shcherbakova G.I., Pokhorenko A.S. et al. Rus. J. Inorg. Chem., 2022, **67**(5), 577–587. doi.org/10.1134/S0036023622050163.
7. Shcherbakova G.I., Pokhorenko A.S. et al. Rus. J. Inorg. Chem., 2023, **68**(11), 1657–1673. doi.org/10.1134/S0036023623602155.
8. Shcherbakova G.I., Pokhorenko A.S. et al. Russ. J. Gen. Chem. 2023, **93**(11), 1773–1784. doi.org/10.1134/S1070363223110129.
9. Варфоломеев М.С., Похоренко А.С., Щербакова Г.И. Новые огнеупоры, **2023**, *10*, 22–26. doi.org/10.17073/1683-4518-2023-10-22-26.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БОРО-КИСЛОРОДНОЙ СЕТКИ В РАСПЛАВЕ $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ АБ ИНИТIO МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Юрьев А.А., Цымбалист М.М., Самойлова М.А., Хохряков А.А.

*Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук,
620016, Екатеринбург, улица Амундсена, 101
e-mail: yurev_anatolii@mail.ru*

Экспериментальные возможности получения информации о локальной структуре щелочноборатных расплавов ограничены. Данные о структуре практически с любой степенью детализации можно получить методами компьютерного моделирования. Поэтому в работе методом ab initio молекулярной динамики с использованием программного кода VASP проведены расчеты для расплава $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ для 15 значений концентраций x в интервале от 0 до 0.35 при $T=1273$ К. Суперячейка содержала около 250 атомов и целое количество элементов Na_2O и B_2O_3 . Для каждой концентрации выполнено 35000 шагов (шаг равен 1 фс), локальные структурные характеристики определялись путем усреднения по координатам атомов на последних 20000 шагах с использованием собственной оригинальной программы.

Рассчитаны парциальные функции радиального распределения атомов и длины связей; размер боро-кислородной сетки; количество всех единиц XY_n (X, Y это атомы В, О или Na); статистическое распределение длин связей, углов, сумм углов во всех единицах; количество мостиковых и немостиковых атомов кислорода; количество кольцевых структур - борокислородных колец, триборатных и ди-триборатных групп.

Проанализированы концентрационные зависимости всех характеристик. Подавляющее количество атомов бора, от 95 до 98 %, входит в боро-кислородную сетку. Базовые структуры, BO_3 и BO_4 , очень близки к правильным треугольникам и тетраэдрам. При разных концентрациях преобладают различные типы кольцевых структур, что является нетривиальным фактом и можно пытаться найти его экспериментальное подтверждение. Наиболее выраженная немонотонная зависимость от концентрации имеется для общего количества колец (на основе B_3O_3) и она хорошо коррелирует с немонотонным поведением вязкости, измеренной вибрационным методом двумя из соавторов данной работы. В целом, работа показывает перспективность использованного подхода для изучения сложных оксидных расплавов.

Расчеты проведены на суперкомпьютере «Уран» ИММ УрО РАН

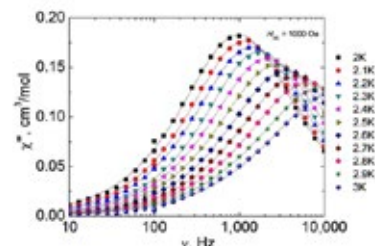
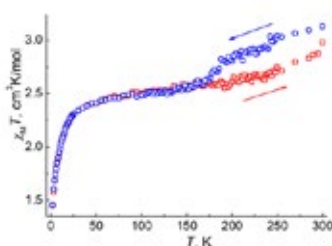
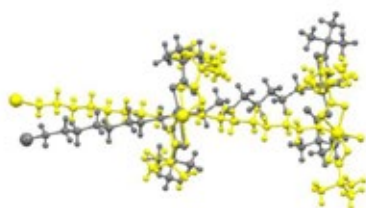
Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН.

НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ДИИМИНОВЫМИ И ДИАМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

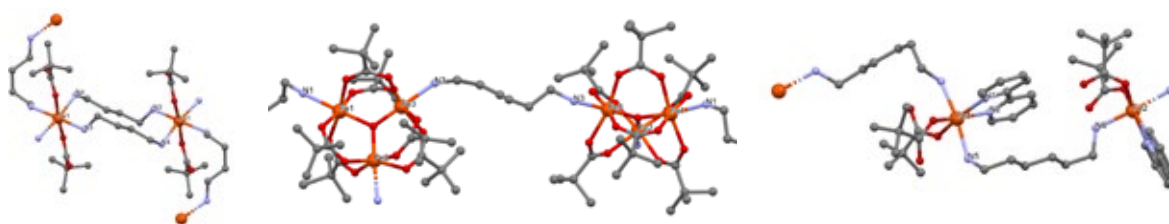
**Ямбулатов Д.С., Бушуев В.А., Николаевский С.А., Кискин М.А.,
Ефимов Н.Н., Бабешкин К.А., Ерёменко И.Л.**

*^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, г. Москва, Ленинский проспект 31,
e-mail: yambulatov@yandex.ru*

Взаимодействие карбоксилатов переходных металлов с редокс-активными дииминовыми и лабильными диаминовыми лигандами приводит к образованию новых координационных полимеров с управляемыми обратимыми магнитными свойствами. Новые переключаемые материалы могут быть использованы в разработке молекулярных сенсоров и устройств хранения информации с молекулярной памятью^{1,2}.



В настоящей работе мы описываем синтез новых координационных полимеров переходных металлов, их строение в кристалле. Некоторые свойства и особенности химических реакций будут доложены в рамках доклада



Литература

1. Yambulatov D.S. *et al.* *IJMS*, 2023, **24**, 215.
2. Yambulatov D.S. *et al.* *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2022, **48**, 916.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-01079.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, СОПОЛИМЕРА ПОЛИАНИЛИН/ ПОЛИПИРРОЛ И НАНОЧАСТИЦ ZnO

**Агабеков В.Е.^а, Рогачев А.А.^а, Филиппович Л.Н.^{а,б},
Игнатович Ж.В.^а, Данилова Д.А.^в**

^а*Институт химии новых материалов НАН Беларуси,
220084, Минск, ул. Ф.Скорины, 36*

^б*Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
220072, Минск, ул. Сурганова, 13,
e-mail: luda1977@list.ru*

^в*ГУ “Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь”,
220114, Минск, ул. Филимонова, 25*

В работе получен пленочный материал на основе природного, биоразлагаемого хитозана, сополимера полианилина и полипиррола, наночастиц ZnO (СПАНИ/Ппир/ZnO) из раствора, содержащего: хитозан (500 кДа, Биопрогресс, CD = 90%) – 1,5 г, уксусную кислоту – 3,5 мл, глицерин – 4,6 мл, СПАНИ/Ппир/ZnO – 3,8 г, остальное вода до 100 мл. СПАНИ/Ппир/ZnO, допированные анионами соляной и додецилбензолсульфо- и щавелевой кислотами получены по реакции окислительной полимеризации при использовании в качестве окислителя соли трёхвалентного железа либо персульфата аммония с добавкой наночастиц ZnO (<100 нм (Aldrich)) в количестве 0,1 мас.% [1]. По данным импедансной спектроскопии проводимость пленочного материала составила 0,1 См/см (рис. 1). Композиционный материал, полученный модификацией матрицы хитозана проводящим полимером, перспективен для использования в качестве биосенсора [2].

Литература

- 1.Х.А. Новик, Л.Н. Филиппович, Ж.В. Игнатович, Т.В. Жидко. Синтез и свойства композитов на основе полипиррола и его сополимера с анилином, модифицированных наночастицами оксида цинка. Сборник докладов XIX Международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке 2022». С.596-599.
- 2.Tsai Y., Chen S., Liaw H.W. Immobilization of lactate dehydrogenase within multiwalled carbon nanotube-chitosan nanocomposite for application to lactate biosensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 2007. V.125. P.474-481.

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ № T22КИТГ-005 «Создание и исследование новых радиационно-стойких нанокомпозиционных покрытий» и ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» по заданию 8.4.2.2.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ПРАВИЛА ДИЗАЙН КАРКАСНЫХ, СЛОИСТЫХ И ЦЕПОЧЕЧНЫХ СТРУКТУР

Александров Е.В.^{а,б}

^аСамарский государственный медицинский университет,
443099, Самара, ул. Чапаевская, 89,
e-mail: alexandrov_ev1@mail.ru

^бМосковский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана,
105005, Москва, 2-я Бауманская улица 5/1

Топологические инструменты анализа применяются для изучения существующего и потенциального разнообразия координационных полимеров и пористых органических кристаллов различной размерности: от молекулярных строительных блоков до каркасов.¹⁻⁵ Проанализирована топология пористого пространства в 1033 кристаллических структурах органических клеток.¹ Установлена взаимосвязь топологии структурной организации и магнитной анизотропии парамагнитных комплексов железа(III) с циклобутан-1,1-дикарбоновой кислотой в их солях с щелочными металлами.² Продемонстрирована рекордная степень взаимопроникновения для сетки типа **etb** в новых координационных полимерах цинка(II) с 1,2-бис(4-пиридил)этиленом и пироглизиновой кислотой.³ Продемонстрировано влияние топологии сетки и выбора аниона на люминесцентные свойства координационных полимеров Zn(II) с 3,5-бис(4-пиридил)-1,2,4-триазолом и пивалат-анионом, Br⁻, Cl⁻.⁴ Набор топологических представлений и дескрипторов позволил раскрыть потенциальное существование 2D-наночастиц, как подсеток 3D-сетей.⁵ Синтезировано новый металл-органический каркас [Zn₄(THIP)(HCO₂)₃(H₂O)₄]·ДМФА 4,5,6-тригидроксиизофталевой кислоты (H₃THIP) способный к деляминации наночешуек, что подтвердило возможность прогнозирования декомпозиции каркасов в слои. Наночешуйки могут использоваться в системах адресной доставки лекарств.

Литература

1. Anipa V., Tarzia A., Jelfs K. E., Alexandrov E. V., Addicoat M. A. *Royal Society Open Science*. 2023, **10**, 220813.
2. Blinou D.O., Zorina-Tikhonova E.N., Voronina J.K. et al. *Cryst. Growth Des.*, 2023, **23**, 5571.
3. Gusev A.N., Braga E.V., Zamnius E.A., et al., 2023, *Polyhedron*, **243**, 116573.
4. Uvarova M.A., Lutsenko I., Babeshkin K.A., et al., 2023, *CrystEngComm*, **25**, 6786.
5. Zhang Y., Sokolov A. V., Vologzhanina A. V., Sudakova T. V., Wang J., Alexandrov E. V. The conceptual design of nanosheets based on decomposition of 3D metal-organic frameworks. *Microporous Mesoporous Materials*, 2024, Submitted.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00162.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ГЕОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ

Алексеев А.А., Аликина Ю.А., Голубева О.Ю.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2,
e-mail: andre_alekseev_2017@mail.ru*

Бесцементные вяжущие материалы на основе геополимеров являются экологичными, обладают высокой прочностью на сжатие и изгиб, химической стойкостью, устойчивостью к циклическому замораживанию и оттаиванию, огне- и температуростойкостью, возможностью варьирования реологических свойств геополимерного материала, в связи с чем могут быть использованы во многих отраслях промышленности, а также в 3D-печати. В качестве прекурсоров геополимерных материалов применяют алюмосиликаты природного и синтетического происхождения, различающиеся по морфологии частиц, химическому, гранулометрическому и фазовому составу, что существенно затрудняет изучение параметров процесса геополимеризации. В данной работе исследовались закономерности формирования геополимерных материалов из прекурсоров с различной морфологией частиц (пластинчатой, трубчатой и сферической), полученных в гидротермальных условиях.

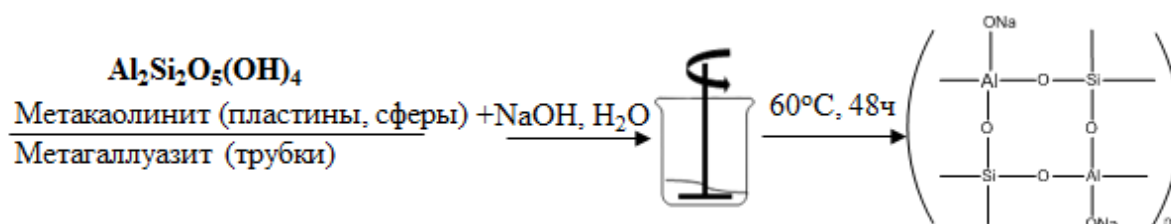


Рисунок 1. Принципиальная схема получения геополимера из алюмосиликатных прекурсоров

В результате исследований было установлено, что при использовании синтетических прекурсоров геополимеры имеют однородную структуру и демонстрируют большую равномерность распределения внутренних напряжений при сжатии. По влиянию морфологии частиц на прочностные характеристики была установлена следующая тенденция - прочность на сжатие возрастает в ряду: природные пластины, природные нанотрубки, синтетические пластины и сферы. Полученные данные внесут значительный вклад в представление о физико-химических закономерностях геополимеризации и позволят адаптировать данный материал для отечественных аддитивных технологий.

Алимова А.Н.

СОРБЦИЯ ДИОКСИДА АЗОТА ЦИРКОНИЕВЫМИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМИ КАРКАСНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ (Zr-МОКП)

**Альбрехт Я.Н.,^{а,б} Ефремов А.С.,^{а,б} Смирнова К.А.,^а
Порываев А.С.^а, Федин М.В.^{а,б}**

^аМеждународный томографический центр СО РАН,
630090, Новосибирск, Институтская, 3а,

^бНовосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, улица Пирогова, 1
e-mail: y.albrekht@tomo.nsc.ru

Диоксид азота (NO_2) невероятно пагубно влияет не только на окружающую среду, являясь одной из причин фотохимического смога и кислотных дождей, но и оказывает негативное влияние на здоровье людей, вызывая респираторные заболевания и ухудшения иммунитета в целом. Удаление диоксида азота из выхлопных газов и сопутствующих промышленных выбросов является важной и достаточно сложной задачей, ввиду высокой реакционной способности NO_2 . Подавляющая часть классических сорбентов (цеолиты, активированные угли, оксиды металлов и т.д.) страдает от таких недостатков как относительно невысокая ёмкость и, что особенно важно, подвержена деградации под воздействием этого газа, что делает их использование затруднительным.

Однако, есть класс соединений, обладающий рядом свойств, способных помочь преодолеть эти слабые стороны традиционных сорбентов. Это металл-органические каркасные полимеры (МОКП), которые благодаря разнообразию металлоцентров и органических линкеров, представляют неограниченные возможности для изменения топологии и вариации свойств материалов. Так, например, в аспекте сорбции NO_2 особо интересны циркониевые МОКП, демонстрирующие выдающуюся структурную и химическую стабильность. Используя разные органические линкеры, можно получать соединения с различными характеристиками, что несомненно будет влиять и на способность сорбировать диоксид азота.

В данной работе с помощью совокупности физико-химических методов было проведено сравнение свойств трёх циркониевых МОКП: UiO-66, MOF-801 и MOF-808. Была определена сорбционная ёмкость и выявлены существенные отличия в их поведении, также была показана селективная сорбция NO_2 из разбавленных смесей, по составу близких к реальным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-73-10239.

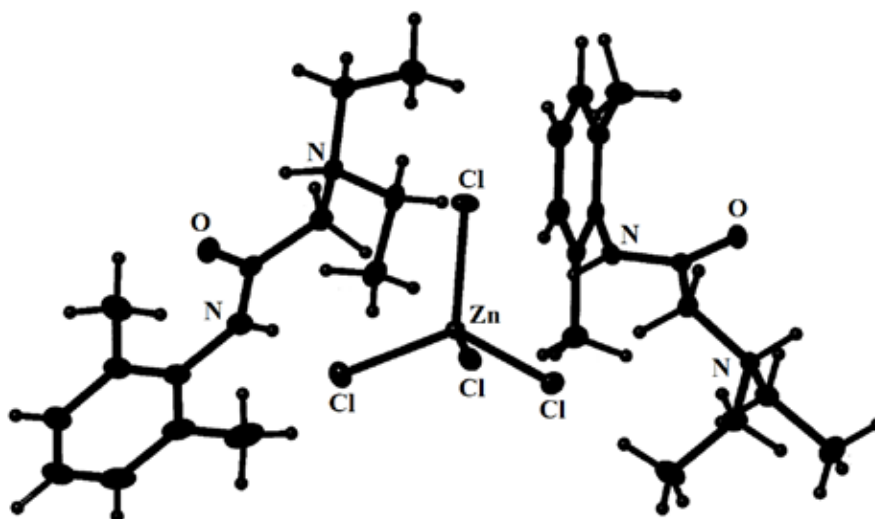
УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ БИС(ЛИДОКАИН) ТЕТРАХЛОРИДОЦИНКАТА(II)

Амирханашвили К.Д.,^a Цицишвили В.Г.^{b, a}

^aИнститут физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили
Тбилисского государственного университета,
Грузия, 1086, Тбилиси, ул. Анны Политковской, 31,
e-mail: amirhan@hotmail.com

^bНациональная Академия наук Грузии,
Грузия, 0108, Тбилиси, проспект Руставели, 52

Структура цинкового комплекса лидокаина (2-(диэтиламино)-N-(2,6-диметилфенил)ацетамид, Lid) была изучена ранее^{1,2}, но анализ проводился с низким разрешением¹ и не было учтено протонирование аминного атома азота². Нами установлено, что комплекс кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$, $a=8.8921(2)$, $b=19.2650(3)$, $c=19.3211(3)$ Å, $\beta=95.026(2)^\circ$, и состоит из слегка искажённого тетраэдрического аниона $[ZnCl_4]^{2-}$ и двух протонированных катионов лидокаина $LidH^+$ во внешней координационной сфере.



Водородные связи объединяют комплексы в пары $2\{(LidH)_2[ZnCl_4]\}$, а четвёрки примыкающих пар образуют слои, параллельные плоскости ac и удаленные друг от друга на расстояние 9.6325(3) Å.

Литература

1. Głowka M.L., Gałdecki Z. *Polish Journal of Chemistry*, 1981, **55**, 651.
2. Indira A., Sridhar M.A., Bellad S.B., Babu A.M., Shashidhara Prasad J. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*, 1993, **A237**, 377.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РЕПЕЛЛЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Аристова В.М.^а Зверев С.А.^б

^а*ИТХТ им. М. В. Ломоносова РТУ МИРЭА,
119571, проспект Вернадского д. 86, Москва, Россия*

^б*Институт дезинфектологии ФБУН ФНЦГ им. Ф. Ф. Эрисмана,
117246, Научный проезд д.18а, Москва, Россия
e-mail: aristovaavictoriaa@gmail.com*

Защита от укусов кровососущих насекомых по-прежнему остается одной из важнейших проблем в разработке новых репеллентных средств¹. Однако репелленты могут иметь свои недостатки, особенно если они наносятся на кожу. Некоторые люди могут испытывать чувствительность к определенным компонентам состава средств, что может вызвать раздражение кожи или аллергические реакции².

Используя накопленные знания о поведенческих реакциях летающих кровососущих насекомых, можно применить иной принцип действия средств, основанном на контролируемом высвобождении репеллента. Поэтому целью настоящего исследования является разработка композитного материала с репеллентным действием и изучение его физико-химических свойств.

В рамках выполнения задач исследования был получен композитный материал на основе углеродных нанотрубок, диметилсульфоксида, гидроксизтилцеллюлозы и репеллента ДЭТА с содержанием активное действующего вещества от 6 до 30 % масс. При подведении статического напряжения к материалу, нанесенного на подложку в виде тонкой пленки, была изучена диффузия репеллента с поверхности. Результаты показали, что при подведении напряжения к материалу от 3 до 5В, репеллент диффундирует в воздух с различной скоростью, при этом концентрация ДЭТА в воздухе может достигать более 2 мг/м³.

Полученные результаты свидетельствуют о потенциальной перспективе применения композитных материалов с контролируемым высвобождением, обеспечивая безопасное пребывание на открытых территориях и эффективную защиту человека от нападений кровососущих летающих насекомых.

Литература

- 1.Cheng G. et al. Mosquito defense strategies against viral infection //Trends in parasitology. – 2016. – V. 32. – №. 3. – P. 177-186
- 2.Nogueira Barradas T. et al. Polymer-based drug delivery systems applied to insects repellents devices: a review //Current drug delivery. 2016. V. 13. №. 2. P. 221-235.

СИНТЕЗ ПАРА-ТРЕТ-БУТИЛ-ВТОР-БУТИЛБЕНЗОЛА

Баёв Е.И., Изотова С.Е., Фролов А.С., Курганова Е.А.

Ярославский государственный технический университет,
150023, Ярославль, Московский проспект, 88,
e-mail: baevei@mail.ru

Алкилирование ароматических углеводородов является одним из основных синтетических методов получения алкилароматических соединений, эти процессы имеют большое значение в органическом синтезе¹. Такие соединения могут быть использованы как исходные для гидропероксидного способа получения фенолов и кетон-ов различного строения². В связи с этим нами были исследованы закономерности протекания реакций алкилирования бензола и его производных для получения *пара-трет-бутил-втор-бутилбензола* (ПТБВББ).

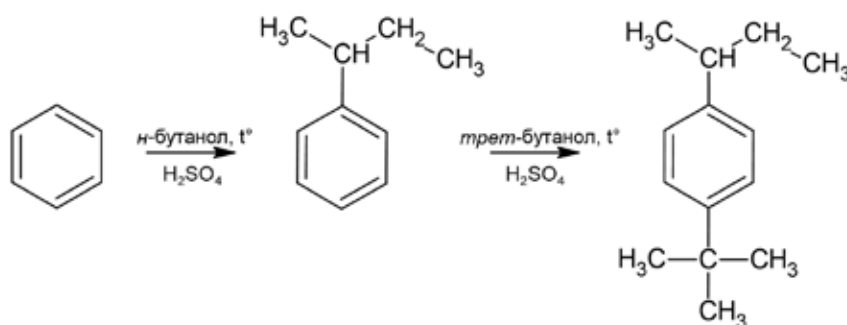


Схема 1. Синтез *пара-трет-бутил-втор-бутилбензола*.

ПТБВББ можно получить алкилированием *втор-бутилбензола* (ВББ) *трет-бутанолом* или алкилированием *трет-бутилбензола* (ТББ) *бутанолом*. Наиболее эффективным оказался способ синтеза на основе ВББ, так как он является более простым в получении прекурсором по сравнению с ТББ. Реакция бензола с *трет-бутанолом* протекает с образованием побочных продуктов дизамещения, а снижение количества *трет-бутилового* спирта в реакционной смеси ограничивает выход целевого вещества. Выход ПТБВББ при алкилировании ВББ *трет-бутанолом* составил 75 %.

Литература

- Дьячкова Т.П., Орехов В.С., Брянкин К.В., Субочева М.Ю. *Химическая технология органических веществ*, 2008. **Ч.2.** 100.
- Курганова Е.А., Кабанова В.С., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Смурова А.А., Баёв Е.И. *Neftegaz.RU*, 2023, **№5**, 90-95.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УМНИК 05.03.2024,
проект № 19161ГУ/2023, код 0092334.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ И $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Балабанова Е.А.^а, Лопатин С.И.^{а,б}, Тюрнина Н.Г.^а,
Тюрнина З.Г.^а, Шугуров С.М.^{а,б}**

^а НИЦ «Курчатовский институт» Институт химии силикатов
им. И.В. Гребениčkова 199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2
e-mail: balabanova.e.a@yandex.ru

^б Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучены процессы парообразования расплавов систем $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при концентрации SrO и BaO 90 до 10 мол. % и мольном соотношении $x(\text{Al}_2\text{O}_3) : x(\text{SiO}_2)$, равном 3 : 2, 1 : 1 и 1 : 2.

Образцы синтезированы методом твердофазового синтеза из SrCO_3 (BaCO_3), Al_2O_3 и SiO_2 марки ч.д.а. Идентификация полученных образцов проводилась методом рентгенофазового анализа. Установлено, что увеличение времени термообработки с 12 часов до 24 часов при температуре 1523 К для большинства образцов не приводит к существенному изменению фазового состава. Методом высокотемпературной микроскопии определены температуры плавления синтезированных образцов, лежащие в интервале 1815–1929 К.

Определен качественный и количественный состав пара над изученными образцами. Показано, что различие летучестей оксидов, образующих систему, приводит к избирательному испарению оксидов стронция (бария) и кремния и накоплению оксида алюминия в конденсированной фазе. Применение метода дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием индивидуальных оксидов стронция (бария) и кремния в качестве стандартов, загружаемых в сравнительный отсек эффузионной камеры, позволило экспериментально определить значения активностей SrO (BaO) и SiO_2 при температуре 2073 К во всем концентрационном диапазоне составов. Для областей гомогенного расплава по уравнению Гиббса-Дюгема были вычислены величины активности оксида алюминия. Определены значения энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса. Установлено, что изученные системы характеризуются отрицательным отклонением от идеального поведения.

Работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3) субсидия Минобрнауки России

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАГНИТНЫЕ ЦЕОЛИТНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ-137

Балыбина В.А., Савельева Н.Ю., Кокорина Н.Г., Драньков А.Н.

*Дальневосточный федеральный университет,
690922, Россия, Владивосток, п. Аякс, 10, кампус ДВФУ,
e-mail: tarataychenko.lera@mail.ru*

Проблема загрязнения воды долгоживущими радионуклидами цезия является актуальной экологической проблемой. Перспективой селективного удаления радионуклидов является разработка простых и эффективных технологий на основе наноструктурированных адсорбентов. В связи с этим текущая работа была направлена на получение наноструктурированных магнитных цеолитных композитов с высокими адсорбционными характеристиками по отношению к ионам цезия и стронция.

Оптимальные условия гидротермального синтеза были установлены на основании данных РФА, SEM-EDX, адсорбции-десорбции N₂, VSM и данных экспериментов по периодической адсорбции. Показана роль химического состава, текстурных характеристик и морфологии поверхности. На основе моделирования изотермы адсорбции предложен механизм монослойного ионного обмена. Наибольшая ленгмюровская адсорбционная емкость 229,6 мг/г по ионам цезия достигнута у композита, полученного при гидротермальной обработке при 90 °С. Сорбционные характеристики данного материала по отношению к радионуклиду ¹³⁷Cs превосходят сорбционные материалы схожего типа (NaA и клиноптилолита) только в морской воде, где значение (K_d) по цезию могут достигать 1.7×10^3 мл/г, что указывает на перспективность их применения для очистки морской воды от радиоактивного цезия.

Показано, что магнитные характеристики цеолитовых композитов позволяют отделять магнитом обработанные адсорбенты от водных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-01160.

ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2

Барилюк Д.В., Штанский Д.В.

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
119049, Москва, Ленинский проспект 4,
e-mail: danilbarilyuk@gmail.com*

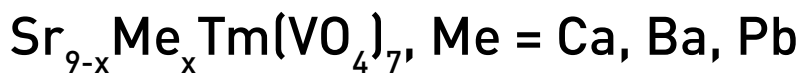
Эмульсии, стабилизированные частицами (эмульсии Пикеринга), представляют большой интерес в различных областях промышленности благодаря своей высокой стабильности. В подобных эмульсиях частицы могут являться не только стабилизаторами, но и выполнять другие полезные функции в составе продукта. Благодаря высоким солнцезащитным свойствам наночастицы TiO_2 являются перспективным стабилизатором эмульсий Пикеринга. Однако, главной проблемой при использовании гидрофильных наночастиц оксидов металлов в качестве стабилизаторов является отсутствие их взаимодействия с масляной фазой. Для решения этой проблемы мы разработали эмульсии Пикеринга, в которых наночастицы образуют водородные связи с молекулами масла.

Гидрозоли TiO_2 были синтезированы золь-гель методом. Бутоксид титана растворяли в изопропиловом спирте и добавляли в кипящую дистиллированную воду. Полученный аморфный осадок фильтровали под вакуумом и промывали. Промытый осадок диспергировали в 0,1 М водном растворе азотной кислоты, нагревали до 100 °С и охлаждали до получения опалесцирующего гидрозоля. Для получения эмульсий Пикеринга равные объемы гидрозоля и смеси капринового и каприлового триглицеридов смешивали и подвергали ультразвуковой обработке.

Морфология, размер и фазовый состав наночастиц был охарактеризован с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Химическое состояние поверхности наночастиц было изучено с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Способность стабилизировать эмульсии Пикеринга была изучена на основе исходных гидрозолей. Было установлено, что высокая концентрация гидроксильных групп на поверхности синтезированных наночастиц TiO_2 , позволяет им взаимодействовать с карбонильными группами молекул триглицеридов, образуя эмульсии Пикеринга. Высокие солнцезащитные свойства полученных эмульсий Пикеринга были продемонстрированы с помощью инкапсулирования α -липоевой кислоты. Полученные результаты открывают новые возможности для получения косметических продуктов с высокими солнцезащитными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-19-00120-П.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА



**Барышникова О.В., Галлямов Э.М., Дейнеко Д.В.,
Стефанович С.Ю., Лазорак Б.И.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
11999, Москва, Ленинские горы д.1 стр.3,
e-mail: sheoksana@yandex.ru*

В настоящее время ведется интенсивный поиск новых материалов с полифункциональными свойствами. Благодаря особенностям строения структура ортованадата кальция является перспективной для конструирования новых соединений с полифункциональными свойствами. Детальное изучение широкого круга сложных ванадатов кальция и редкоземельных элементов привело исследователей к группе аналогичных по структуре сложным ванадатам стронция с трехвалентными катионами, которые проявляют ряд полифункциональных свойств (сегнетоэлектрические, люминесцентные и нелинейно-оптические)¹. Одним из представителей этой группы соединений является $\text{Sr}_9\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$.

В настоящей работе методом высокотемпературного твердофазного синтеза получены твердые растворы следующих составов: $\text{Sr}_{9-x}\text{Me}_x\text{Tm}(\text{VO}_4)_7$, где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}$. Образцы исследованы методами рентгеновской дифракции (на порошках), генерации второй оптической гармоники (ГВГ), диэлектрической спектроскопии и люминесценции при комнатной температуре. Определены области существования твердых растворов и параметры элементарной ячейки, уточнены структуры методом Ритвельда, исследованы сегнетоэлектрические свойства на керамических образцах. Проведенные исследования показали, что образцы кристаллизуются в нецентросимметричной пространственной группе $R\bar{3}c$ и изоструктурны ортованадату кальция. В ряду твердых растворов величина сигнала ГВГ увеличивается с увеличением содержания кальция и свинца, и практически не изменяется при замещении стронция на барий. Определены температуры фазовых переходов с изменением симметрии ($R\bar{3}c \leftrightarrow R\bar{3}c$). Температуры фазового перехода зависят как от содержания катиона-заместителя, так и от его ионного радиуса. При увеличении содержания катионов кальция в образце температура фазового перехода увеличивается, а при замещении на свинец – уменьшается.

Литература

1. Belik A.A., Takano M., Boguslavsky M.V., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I. *J. Mater. Chem.* 2005, **17**, 122.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00061.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА

Баян Е.М.

*Южный федеральный университет,
 344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7,
 e-mail: ekbayan@sfedu.ru*

Тонкие пленки являются перспективными материалами для развития высокочувствительной сенсорики, электроники, катализа и прочих областей. Прогресс в области создания наноматериалов зависит от развития технологий их производства.

В данном исследовании предложен новый способ синтеза металлооксидных нанокристаллических пленочных материалов окислительным пиролизом, заключающийся в получении промежуточных продуктов, солей органических кислот металлов, нанесении растворов этих солей на подложки и прокаливании при относительно низких температурах 500-600 °С для получения целевой фазы пленочного наноматериала¹. Это позволяет формировать на различных подложках (стекло, кремний, поликор и др.) сплошные однородные тонкие пленки, состоящие из нанокристаллитов, простым химическим методом с использованием доступного оборудования.

Предлагаемым способом можно синтезировать неорганические наноматериалы, термически нестабильные при более высоких температурах, например, мультиферроик феррит висмута с перовскитной структурой, применяемый в спинтронике, фотонике и других приложениях. Также окислительным пиролизом могут быть получены оксиды р- и d-металлов², их композиты³, легированный ортоферрит висмута, ферриты-шпинели⁴ и прочие перспективные неорганические соединения с различными свойствами.

Метод позволяет получать однородные, оптически прозрачные пленки оксидов металлов толщиной 30-200 нм. Химический и фазовый состав, морфология, размер кристаллитов, толщина и, следовательно, функциональные свойства пленок регулируются условиями синтеза.

Литература

1. Лупейко Т.Г., Баян Е.М. *Патент 2616305 РФ*, 2017.
2. Петров В.В., Баян Е.М. *Патент 2761193 РФ*, 2021.
3. Баян Е.М., Волкова М.Г., Иванищева А.П., Петров В.В. *Патент 2807491 РФ*, 2023.
4. Bayan E.M., Storozhenko V.Yu., Bunin M.A. *Materials Letters*, 2021, **302**, 130385.

РЕАКЦИОННЫЙ СИНТЕЗ МИНЕРАЛОПОДОБНОЙ КЕРАМИКИ SrTiO_3 ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ^{90}Sr С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ IN-SITU СИНХРОТРОННЫМИ ИССЛЕДОВАНИЯМИ

Шичалин О.О.^а, Белов А.А.^а, Папынов Е.К.^а, Тананаев И.Г.^б

^аДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10,
о. Русский, 690922, Владивосток, Россия

^б Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева,
ул. Академгородок, д. 26а, Анатиты, 184209, Россия
e-mail: belov_aa@dvfu.ru

В работе представлен реакционный искровой плазменный синтез (SPS-RS) минералоподобной керамики на основе SrTiO_3 со структурой перовскита, перспективной для иммобилизации радионуклидов Sr-90 . Детальное исследование фазовых превращений, происходящих в реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2) в интервале температур 20–1000 °С, проводилось с использованием синхротронной рентгенографии с нагревом «in-situ» и ТГА. Зависимость структуры и состава от температуры консолидации выявлена с помощью SEM и EDX. Определены оптимальные температурные условия для быстрого формирования керамики SrTiO_3 с плотностью 4,49 г/см³, твердостью по Виккерсу до 6,2 ГПа, прочностью на сжатие 279 МПа и скоростью выщелачивания стронция 10^{-5} - 10^{-6} г/см²·сут.

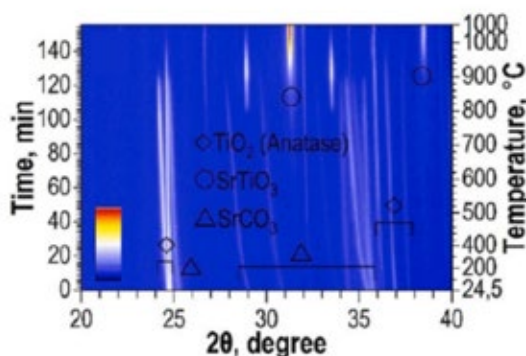


Рисунок 1. Синхротронная рентгенография с временным разрешением взаимодействия «in-situ» в реакционной смеси (SrCO_3 - TiO_2), происходящего на воздухе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема № FZNS-2023-0003

ФИЗИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ «ИДЕАЛ»

Беляков А.Н., Шевченко В.Я., Перевислов С.Н.

*НИИ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,
Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49,
e-mail: a.n.belyakov@mail.ru*

Уникальные свойства алмазной композитной керамики делают ее привлекательным материалом для использования в различных отраслях промышленности. Композит алмаз-карбид кремния обладает высокой твердостью, прочностью и износостойкостью, что делает его идеальным материалом для производства режущих инструментов, буровых коронок, абразивов и других изделий. Кроме того, благодаря высокой теплопроводности алмазный композит может использоваться в условиях высоких температур. Исследования в области композиционной керамики из алмаза направлены на дальнейшее расширение ее применения и создание материалов с еще более улучшенными механическими свойствами. Достижения в этой области могут привести к разработке новых передовых материалов для различных технологических и промышленных целей. Коэффициент Пуассона является одним из важных параметров, характеризующих механические свойства материалов. В композиционной керамике алмаз-карбид кремния «Идеал» коэффициент Пуассона может играть ключевую роль в определении ее поведения при механических нагрузках.

Проведенное исследование свойств керамики «Идеал» включало определение коэффициента Пуассона (ν), модуля Юнга (E) и скорости звука (таблица 1). Установлено, что коэффициент Пуассона керамики «Идеал» близок к нулю, что свидетельствует о ее хрупком поведении при нагружении. Полученное значение коэффициента Пуассона существенно ниже, чем у кристаллического алмаза, что делает керамику «Идеал» исключительно хрупким материалом.

Таблица 1. Физические и упругие свойства, а также скорости распределения волн в керамике «Идеал»

№ образца	Плотность ρ , кг/м ³	Скорость звука, м/с		ν	E , ГПа
		Продольная (C_l)	Поперечная (C_t)		
1	3367	14967	10533	0,01	754
2	3367	15034	10572	0,011	760
3	3368	15108	10639	0,009	768

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-73-30019.

ПОЛИКАРБОСИЛАНЫ И МЕТАЛЛОКАРБОСИЛАНЫ – СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ SiC-КЕРАМИКИ

Блохина М.Х., Варфоломеев М.С., Жигалова Е.А.

*ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений»,
105118, Москва, шоссе Энтузиастов 38,
e-mail: mariya_blokhina@mail.ru*

Карбид кремния (SiC) широко используется во многих областях техники благодаря своим уникальным свойствам¹.

В данной работе методом высокотемпературного спекания при температуре обжига 1900 °С в атмосфере аргона были получены образцы керамического карбидокремниевое материала.

Образцы для спекания готовили методом полусухого холодного прессования на гидравлическом прессе из микропорошков зеленого карбида кремния и связующих на основе толуольных растворов поликарбосилана (ПКС) и металлополикарбосиланов (МПКС: AlYПКС, HfTaПКС, ZrTaПКС)^{2,3} (концентрация 40–50 мас. %), придающих керамической массе пластичность и формуемость. Отверждение образцов проводили на воздухе в течение 12 часов при комнатной температуре. После высокотемпературного спекания керамические образцы обжигали на воздухе при 1500 °С.

Теплопроводность полученных образцов (рис. 1) изучали методом лазерной вспышки в атмосфере азота в интервале температур от комнатной до 500 °С. Результаты исследования показали, что теплопроводность полученных образцов уменьшается с ростом температуры.

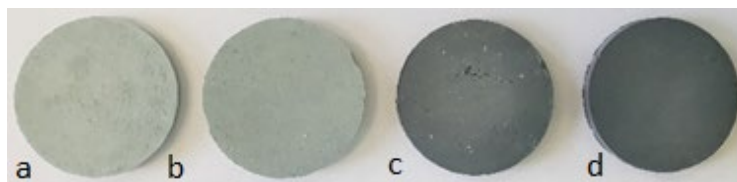


Рисунок 1. Образцы полученного керамического материала на основе связующего: а – ПКС; б – AlYПКС; в – HfTaПКС; г – ZrTaПКС

Литература

1. Yue Y. Synthesis of silicon carbide fibers from polycarbosilane by electrospinning method. 2014. All Theses. Paper 1878.
2. Щербакова Г.И., Блохина М.Х., Жигалов Д.В., Королев А.П., Варфоломеев М.С., Стороженко П.А. *Патент 2679145 РФ*, 2019.
3. Щербакова Г.И., Блохина М.Х., Жигалов Д.В., Королев А.П., Кутинова Н.Б., Варфоломеев М.С., Драчев А.И., Стороженко П.А. *Патент 2712240 РФ*, 2020.

ДИФфуЗИОННЫЕ АЛЮМИНИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Шморгун В.Г., Богданов А.И., Кулевич В.П.

*Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, проспект им. В. И. Ленина 28,
e-mail: bogdanov@vstu.ru*

Одними из наиболее перспективных функциональных покрытий с высоким уровнем жаростойкости, жаропрочности и термической стабильности являются покрытия на основе алюминидов титана. Основными способами получения таких покрытий на поверхности титана и его сплавов являются технологии напыления, СВС, различные варианты осаждения. К главным недостаткам этих способов следует отнести высокую энергоёмкость, сложность технологического оборудования, ограниченные возможности при формообразовании и технологических пределах готового изделия.

В настоящей работе предложен комбинированный метод, включающий сварку взрывом и термообработку, а также жидкостное алитирование. Его преимущества заключаются в том, что он позволяет на этапе проектирования научно обоснованно:

- назначать требуемые толщины слоев исходных разнородных металлов и сплавов, сваривать взрывом высококачественные заготовки, которые при необходимости подвергаются операциям формообразования;
- назначать режимы термической обработки, обеспечивающей в результате протекания гомогенных (на границе контакта твердое тело-твердое тело) и гетерогенных (на границе контакта твердое тело-расплав) реакций на межслойных границах полученных плоских и криволинейных заготовок, формирование покрытий заданной толщины, фазового и химического состава с расчетным соотношением матричных и интерметаллидных составляющих структуры.

Разработанная технология позволила получить покрытия толщиной 150-300 мкм на основе интерметаллида $TiAl_3$, обладающие высокой твердостью (~4,2-6,8 ГПа), низкой плотностью (~ 3500 кг/м³) и высоким содержанием алюминия (~ 63 мас. %), защищающие подложку от высокотемпературной (до 900°C) коррозии и износа, а также реализовать высокую прочность сцепления с титановой основой (на уровне свойств титана) и максимально приблизить форму получаемого полуфабриката к форме готового изделия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-29-00231.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОРГАНОПЛАСТИКАХ НА ОСНОВЕ ПАРААРАМИДНЫХ ВОЛОКОН

Богданова Е.В., Садовничий Д.Н., Милехин Ю.М.

ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз»,
140090, Московская обл., г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д.42;
e-mail: soyuz@fcdt.ru

Полимерные композиционные материалы на основе арамидных волокон (органопластики) обладают уникальным комплексом механических характеристик¹. Изучение температурных изменений механических характеристик органопластиков позволяет найти оптимальные решения для реализации наибольшей прочности волокна в композиционном материале.

В настоящей работе с использованием динамического механического анализатора изучены температурные и частотные зависимости комплексного модуля упругости органопластика, элементарных параарамидных волокон Русар-С и полимерного связующего ЭДТ-10. Некоторые результаты экспериментов на частоте 1 Гц представлены на рисунке 1.

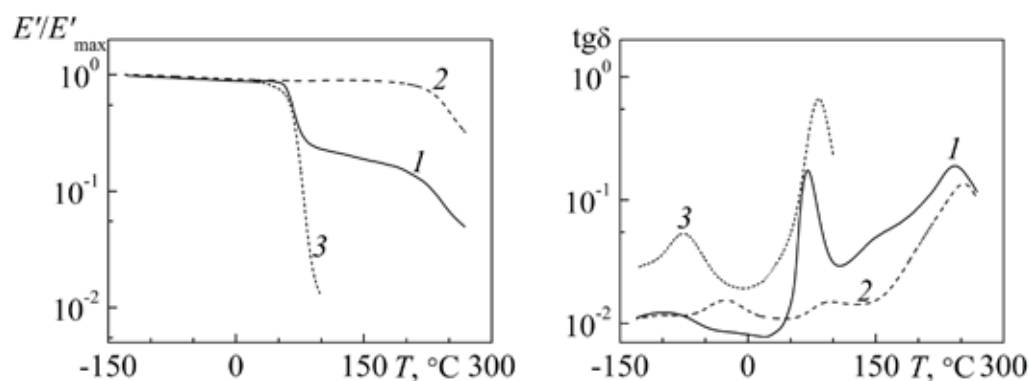


Рисунок 1. Температурные зависимости относительных значений действительной части комплексного модуля упругости (E'/E'_{\max}) и тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) органопластика (1), волокна Русар-С (2) и связующего ЭДТ-10 (3)

В органопластике реализуются два основных релаксационных процесса, регистрируемых по перегибам $E'/E'_{\max}(T)$ и максимумам $\text{tg}\delta(T)$ при $+70^\circ\text{C}$ и $+243^\circ\text{C}$, которые соответствуют стеклованию полимерного связующего и волокна. Обнаруженные смещения максимумов $\text{tg}\delta(T)$ органопластика относительно максимумов стеклования связующего ($+97^\circ\text{C}$) и волокна ($+253^\circ\text{C}$) указывают на изменение сегментальной подвижности их макроцепей. Обсуждаются особенности релаксационных процессов в органопластике и составляющих его компонентах по результатам изучения температурно-частотных зависимостей комплексного модуля упругости.

Литература

1. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 347с.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Борисов Р.В.^{а,б}, Белоусов О.В.^{а,б}

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, Красноярск, ул. Академгородок 50/24
e-mail: roma_boris@list.ru*

^б *Сибирский федеральный университет,
660041, Красноярск, проспект Свободный, 79
e-mail: rvborisov@sfu-kras.ru*

В работе рассмотрены вопросы синтеза в гидротермальных условиях наноразмерных металлических моно- и биметаллических порошков (Pd, Pt, Ir, Ni, Ni-Pt) и функциональных материалов с различным сочетанием благородных металлов (Pd, Pt, Ir, Pd-Au, Pt-Au, Pd-Pt, Pd-Ir) на углеродных носителях, таких как нанотрубки, сибунит, мезопористые углеродные материалы. На сегодняшний день актуальна разработка методов получения металлических и функциональных материалов без использования стабилизирующих добавок, которые адсорбируясь на поверхности могут оказывать негативное влияние, например, на каталитические свойства. Проведение синтеза материалов с использованием закрытых систем (автоклавов) весьма актуально как с точки зрения экологических аспектов, так и по экономическим причинам: высокая энергоэффективность и стехиометрический расход реагентов, простота стандартизации условий и возможности масштабирования процессов [1-3]. Свойства и применение материалов существенно зависят от размеров, формы, состава частиц, которые можно плавно варьировать в ходе гидротермального синтеза. Например, в гидротермальных условиях, в зависимости от условий экспериментов, синтезированы порошки иридия с размерами частиц от 8 до 200 нм и удельной поверхностью до 25 м²/г. Предложен способ равномерного нанесения наночастиц Ir с размерами 5-8 нм на углеродные носители. Обнаружены положительные каталитические эффекты материалов в процессах анодного окисления воды.

Литература

1. Borisov R.V., Belousov O.V., Likhatski M.N. et al. *Russ Chem Bull.* 2022, **71**, 1164
2. Borisov R.V., Belousov O.V., Likhatski M.N. et al. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. **68**, 1523
3. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. et al. *Inorg Mater.* 2022. **58**, 215.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (проект FWES-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ СЛОИСТЫХ СУЛЬФИДНО-ГИДРОКСИДНЫХ 2D МАТЕРИАЛОВ

Борисов Р.В.^{а,б}, Лихацкий М.Н.^а, Карпов Д.В.^{а,б}

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, Красноярск, ул. Академгородок 50/24
e-mail: roma_boris@list.ru*

^б *Сибирский федеральный университет,
660041, Красноярск, проспект Свободный, 79*

В работе рассмотрены вопросы получения монофазных двумерных слоистых 2D материалов, аналогов природных минералов группы валлериита $\text{CuFeS}_2 \cdot 1.53[(\text{Mg}, \text{Al})(\text{OH})_2]$, которые обладают уникальными физико-химическими свойствами [1]. Такие материалы образованы чередующимися 2D слоями сульфидов металлов и гидроксидов магния и алюминия. Изучено формирование ряда фаз в гидротермальных условиях при температурах от 120°C в широком диапазоне изменения мольных соотношений Fe:Cu:Mg:Al:S. Время гидротермальной обработки варьировали от 1 до 120 часов. Образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с рентноспектральным микроанализом, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, методами поглощения рентгеновских лучей. Определены оптимальные условия получения ряда монофазных материалов и установлено, что сульфидные слои в них подобны нукундамиту и макиновиту. Ключевым фактором, помимо температуры и продолжительности гидротермальной обработки, является введение избытка S^{2-} . Установлено, что формирование фазы валлериита протекает через стадию образования промежуточных продуктов: эрдита ($\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), хейкокита ($\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$) и халькопирита (CuFeS_2). Введение в синтез Al^{3+} , приводит к вытеснению Fe^{3+} из гидроксидных слоев в сульфидные, что позволяет управлять строением материалов и их конечными свойствами. Показаны возможности модифицирования материалов лантаноидами и 3d-металлами, которые в зависимости от условий могут внедряться в сульфидные и(или) гидроксидные слои [2]. Впервые получен и охарактеризован новый сульфидно-гидроксидный монофазный материал с халькозиноподобными сульфидными слоями.

Литература

1. Mikhlin Y., Likhatski M., Borisov R., Karpov D., Vorobyev S. *Materials*, 2023, **16**, 6381.
2. Mikhlin Y.L., Borisov R.V et.al. *J. Mater. Chem. A*. 2022, **10**. 9621.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00321.

РАЗРАБОТКА ТРУДНОГОРЮЧИХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ФОСФАТАМИ МЕДИ

Борисов С.В., Шаповалова Д.А., Любибогов А.А.

*Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28
e-mail: borisov.volgograd@yandex.ru*

Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных смол широко распространены, однако имеют такой недостаток, как горючесть. Одним из направлений ее снижения является модификация, полимерной матрицы металлофосфатными частицами, синтезируемыми *in situ*. В частности в литературе имеются сведения о способности металлической меди ингибировать радикальные процессы в конденсированной фазе. Целью работы является разработка рецептур связующих для создания трудногорючих стеклопластиков на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных фосфатами меди.

В качестве модификатора использовались 0,25 – 2,0 % масс. растворы гидрофосфата меди в фосфорной кислоте. Содержание модификатора варьировалось от 0,25 до 8,0 % масс. по отношению к связующему, включающему смолу ЭД-20 и триэтилентетрамин. Установлено, что исследуемый модификатор снижает уровень физико-механических характеристик, вероятно за счет формирования при отверждении развитых структур, выявленных нами методами микроскопии. Наилучшими значениями характеризуются образцы, содержащие 1,5 % масс. модификатора – разрушающее напряжение и модуль упругости при статическом изгибе достигают 89,2 МПа и 3,9 ГПа соответственно. Значение кислородного индекса при этом не превышает 25,1 % об. Для более существенного снижения горючести необходимо увеличение содержания модификатора, которое было достигнуто путем использования его в качестве отвердителя без триэтилентетрамина. Полученный материал характеризуется значениями кислородного индекса до 33,6 % об. Горение его сопровождалось высоким интумесцентным эффектом: коэффициент вспучивания превышает 85. Уровень физико-механических характеристик данной серии образцов существенно выше, разрушающее напряжение и модуль упругости при статическом изгибе достигают 120 МПа и 4,2 ГПа соответственно. Разработанные связующие могут быть использованы в качестве СМС или ВМС паст для получения полимерных композиционных материалов, например, методом прямого прессования. Работа выполнена при финансировании Минобрнауки России в рамках ГЗ FZUS-2024-0001.

ПИРОЛИЗ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ И ГИДРООЧИСТКА ПОЛУЧЕННЫХ ПИРОЛИЗНЫХ МАСЕЛ

Бочко Т.Н.^а, Шишов А.Ю.^а, Чернова Т.А.^б

^а *Санкт-Петербургский Государственный Университет,
198504, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
e-mail: tatiana-susliako@mail.ru*

^б *Институт биоорганической химии НАН Беларуси,
Минск, ул. Купревича, 5, Беларусь*

Изучение влияния условий пиролиза резинотехнических отходов на состав и свойства жидких продуктов пиролиза является актуальной исследовательской задачей. Пиролиз измельченной резины осуществляли в реакторе шнекового типа в токе азота при температурах 450-550°C. Оптимальной температурой пиролиза является 500°C. Определены плотность, кинематическая вязкость, показатель преломления, средняя молекулярная масса, содержание углерода, водорода, серы, содержание ароматических углеводородов, йодное и кислотное числа, теплота сгорания, температура вспышки. Сопоставлены характеристики жидких продуктов пиролиза резины с товарными нефтепродуктами: автомобильного бензина, дизельного топлива, судовых топлив и топочного мазута.

Жидкие продукты пиролиза шинной резины на основе изопренового каучука представляют собой смесь углеводородов различных классов, выкипающих в широком интервале температур, и поэтому могут рассматриваться как синтетический аналог нефти. По сравнению с природной нефтью они характеризуются повышенным содержанием олефинов, диенов и ароматики. Пиробензины не соответствуют требованиям ГОСТ Р 51105-97 на автомобильные бензины по плотности, массовой доле серы, содержанию олефиновых углеводородов и бензола (их значения выше нормативных). Дизельные фракции, выделенные из пиролизатов, по показателям плотности и содержания серы превышают значения, установленные ГОСТ 32511-2013 для нефтяных дизельных топлив, в то время как кинематическая вязкость полученных продуктов ниже ее нормативного значения. В то же время остаток перегонки жидких продуктов пиролиза (мазут) по плотности, вязкости, содержанию серы, теплоте сгорания и температуре вспышки может быть отнесен к некоторым маркам судовых остаточных топлив по ГОСТ 32510-2013 либо топочному мазуту марки 100 по ГОСТ 10585-2013.

Проведена гидроочистка жидких продуктов пиролиза на Pt и Ni/Mo катализаторах. Обнаружено, что пиролизное масло можно гидроочищать вместе с нефтепродуктами при использовании Ni/Mo катализатора.

ИНКАПСУЛЯЦИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ ЧАЯ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СБОРКИ МЕЛАМИНБАРБИТУРАТА

Бриденко Л.А., Нишанбаев И.Ж., Москаленко И.В., Скорб Е.В.

Университет ИТМО,
Кронверкский пр., д.49, лит. А, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 197101
e-mail: bridenko@infochemistry.ru

Содержащиеся в зеленом чае полифенолы^[1], такие как эпикатехины и производные галлиевой кислоты, интересны в качестве антиоксидантов и противораковых препаратов. Однако, до сих пор стоит проблема выделения водорастворимых полифенолов из экстрактов чая.

Для улучшения стабильности и биодоступности полифенолов можно использовать методы инкапсуляции их в супрамолекулярные сборки, которые способны контролировать релиз в зависимости от условий (pH, температура). Например, меламина барбитурат (Mel-BA), структура которого основана на водородных связях.^[2]

В ходе исследования были созданы и изучены сборки меламина барбитурата с экстрактом зеленого чая (Mel-BA-GT). Данный материал был изучен методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, ЭПР, ДСК, СЭМ и флуоресцентной микроскопии.

Вероятность образования водородных связей между полифенолами, меламином и барбитуровой кислотой была оценена с помощью квантовохимических расчетов (B3LYP). Количество инкапсулированных полифенолов и антиоксидантная активность были оценены по DPPH тесту экстракта зеленого чая до и после инкапсуляции. Также частицы были модифицированы гексохлороплатиновой кислотой и в результате адсорбции платины были получены микросвиммеры, которые могут использоваться в качестве системы доставки полифенолов.

Литература

1. Xing, L.; Zhang, H.; Qi, R.; Tsao, R.; Mine, Y. Recent Advances in the Understanding of the Health Benefits and Molecular Mechanisms Associated with Green Tea Polyphenols. *J. Agric. Food Chem.* **2019**, *67* (4), 1029–1043
2. Nesterov, P. V.; Shilovskikh, V. V.; Sokolov, A. D.; Gurzhiy, V. V.; Novikov, A. S.; Timralieva, A. A.; Belogub, E. V.; Kondratyuk, N. D.; Orekhov, N. D.; Skorb, E. V. Encapsulation of Rhodamine 6G Dye Molecules for Affecting Symmetry of Supramolecular Crystals of Melamine-Barbiturate. *Symmetry (Basel)*. **2021**, *13* (7), 1119.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Булычев Н.А., Ситников С.А.

*Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4.
e-mail: nbulychev@mail.ru*

В данной работе наночастицы смешанных оксидов металлов были синтезированы в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации. В качестве разрядных электродов применялась проволока из латуни и бронзы, и таким образом были синтезированы наночастицы оксидов меди и цинка, а также оксидов меди и олова.

Ультразвуковое воздействие на жидкофазную среду в режиме развитой кавитации изменяет в процессе плазмохимических реакций условия электрического пробоя между разрядными электродами в реакционной камере за счет того, что кавитационные пузырьки в электрическом поле способны выстраиваться в цепочки, таким образом изменяя среду с жидкофазной на паро-жидкостную, при этом сам разряд имеет падающую вольт-амперную характеристику, схожую с вольт-амперной характеристикой аномального тлеющего разряда в газе.

Типичными параметрами разряда при синтезе и наночастиц являются следующие: напряжение постоянного тока 50-70 В, сила тока 4-5 А. Такие параметры выбраны, с одной стороны, исходя из необходимости обеспечить поддержание устойчивого разряда, а с другой стороны – создать воспроизводимые условия для синтеза твердофазных наночастиц.

Синтезированные в плазменном разряде под действием ультразвука наночастицы оксидов меди и олова, а также оксидов меди и цинка в виде водной суспензии были исследованы методом динамического рассеяния света и показано, что синтезированные частицы имеют пик распределения в области размеров 50-60 нм, при интенсивной ультразвуковой кавитации в процессе синтеза пик распределения смещается в область 30-40 нм. Измерение значений электрокинетического потенциала поверхности исходных наночастиц в водной дисперсионной среде позволило установить, что под воздействием ультразвука частицы смешанных оксидов металлов приобретают дополнительные активные центры адсорбции, способные к взаимодействию с функциональными группами полимерной матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-19-00161.

НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С ШИРОКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПО РАЗМЕРАМ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ: ПЕРСПЕКТИВЫ БИОПРИЛОЖЕНИЙ

Бурбан Е.А.^а Фадеев Ф.А.^б Свалов А.В.^а Бекетов И.В.^в Курляндская Г.В.^а

^аУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира 19,
e-mail: e.a.mikhnevich@urfu.ru

^бИнститут медицинских клеточных технологий, 620026, Екатеринбург, ул. Карла Маркса, 22

^вИнститут электрофизики РАН, 620016, Екатеринбург, Амундсена 106

Электрофизические методы электрического взрыва проволоки (ЭВП) и лазерного испарения мишени (ЛИМ) позволяют получать большие партии магнитных наночастиц (МНЧ) оксидов железа, широко востребованных в биоприложениях. Помимо высокой производительности и большого размера партии, данные методы позволяют варьировать параметры дисперсности ансамблей МНЧ путем подбора различных технологических условий. Кроме того, форма ЭВП и ЛИМ МНЧ очень близка к сферической.

Биосовместимые МНЧ оксидов железа можно получать различными способами, которые обеспечивают как больший или меньший средний размер МНЧ партии, так и определенный разброс по размерам. При этом биоприложения требуют создания стабилизированных водных суспензий МНЧ. Обычно стремятся получить партию МНЧ с очень узким распределением по размерам для дальнейшего синтеза суспензии с использованием электростатической, стерической или комбинированной стабилизации. В настоящей работе была использована партия (более 30 г.) МНЧ оксидов железа с широким распределением по размерам от 4 нм до 180 нм, при среднем размере порядка 21 нм, синтезированных электрофизическим методом ЭВП. На ее основе было получено две водные суспензии, стабилизированных электростатически путем добавления природного стабилизатора цитрата натрия. В первом случае использовали стандартную методику с применением ультразвуковой обработки. Во втором случае суспензия получалась посредством совместного размола в водной среде 5 г МНЧ ЭВП оксида железа и $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ в водной среде в шаровой мельнице. Полученные суспензии прошли стандартную процедуру аттестации и использовались для сравнительного анализа в биоэкспериментах с культурой костномозговых мезенхимальных стромальных клеток человека, выращенная в виде монослоя либо без, либо в присутствии МНЧ заданных концентраций в питательной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы «Приоритет 2030».

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННОГО РАСПЛАВА ТИТАНОВЫХ ХЛОРАТОРОВ

Бурмакина О.В., Танкеев А.Б., Заморкина О.Ю.

ООО «АВИСМА»

618421, г. Березники, Пермский край, ул. Загородная, 29

e-mail: burmakina_ov@vsmpo-avisma.ru

Хлорирование титанового шлака в ООО «АВИСМА» осуществляется в расплавном хлораторе путём пропускания анодного хлор-газа через расплав NaCl, в который непрерывно дозируется титановый шлак и антрацит. По мере накопления примесей расплав периодически сливается в ванну гидроудаления, в которую непрерывно подается вода из расчета 10 ?

TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Прочие
87,58	5,87	3,23	0,83	0,67	1,82

Для нейтрализации нерастворимого остатка предлагается дополнительно проводить отмывку известковым молоком с массовой концентрацией CaO не менее 100 г/дм³ на промывном лотке, установленным под течку выгрузки водонерастворимого остатка с гидроотстойника хлоратора титанового. Это позволяет нейтрализовать нерастворимый остаток до pH≈12, снизить содержание в нем оксидов таких металлов как циркония, марганца, хрома, ванадия, кремния, алюминия, что позволит перевести его в экологически безопасную форму, пригодную для длительного складирования на открытой площадке и дальнейшей отмывки естественными осадками до нейтрального значения pH. При этом содержание диоксида титана не меняется.

ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Бухтеева Е.О., Кабанов А.А., Блатов В.А.

*Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская 244,
e-mail: bukhteevaeo@mail.ru*

Исследования зависимостей «структура-свойство» кристаллических веществ и материалов является одной из основных задач современного материаловедения. Объекты исследования в работах по этому направлению разнообразны: начиная от простых структур, таких как аллотропы углерода, заканчивая сложными соединениями с потенциалом применения в промышленности, например, металл-органическими каркасами¹ (МОК). Важным этапом исследования является прогнозирование новых веществ и материалов с помощью различных математических моделей.

Нами предлагается новый подход к генерации новых кристаллических веществ с использованием модели «натурального тайлинга» – разбиения кристаллического пространства на минимальные пустоты, не содержащие ни атомов, ни связей – тайлы, внутри которых осуществляются процессы преобразования структуры вещества. Используя данный подход в программном пакете *ToposPro* (<https://topospro.com/>), мы смоделировали 72 новых аллотропа углерода, 4 из которых, согласно расчетам DFT, имеют твердость по Виккерсу близкую к алмазу (94,6-95,0 ГПа). Установлено, что три из них характеризуются схожим топологическим строением тайлингов, а четвертый аллотроп содержит пустоты, характерные для структур алмаза и лонсдейлита, и является промежуточной структурой на пути твердофазной трансформации их друг в друга.

Нами создана коллекция топологических типов полостей (тайлов), наиболее часто встречающихся в МОК (более 60 типов пустот) и аллотропах углерода (более 40 типов пустот), а также найдены зависимости между типом тайлов и механическими свойствами кристаллических структур. Эти данные были использованы для расширения базы данных тайлов (ТТТ-коллекции) на Интернет-ресурсе TopCryst (<https://topcryst.com>) и разрабатываемой нами базы данных аллотропов углерода SACADA (<https://www.sacada.info/>).

Литература

1. Anipa, Verity, *et al.* Pore topology analysis in porous molecular systems. *Royal Society Open Science* 10.2 (2023): 220813.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00062.

АДДИТИВНОЕ ФОРМОВАНИЕ БЕСКИСЛОРОДНОЙ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ

Бушкова Т.М., Евдокимов П.В., Путляев В.И.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: bushkovatm@my.msu.ru*

Стремительное развитие современной промышленности ставит задачу по созданию новых типов материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками, в том числе конструкционных. Материалы на основе нитрида и карбида кремния обладают высокой рабочей температурой, повышенной прочностью, износостойкостью и химической инертностью. Набор таких характеристик позволяет их использовать в качестве замены металлических изделий в зонах с экстремальными условиями. Благодаря своей легкости и химической инертности (помимо своих механических характеристик) материалы на основе Si_3N_4 и SiC используются также и в медицине, например, в качестве имплантатов в операциях по обездвиживанию смежных позвонков и их сращиванию (спондилодез).

Ковалентный тип связи, характерный для бескислородной керамики, создает ряд трудностей для получения плотных керамических изделий на основе Si_3N_4 и SiC . Одним из перспективных методов получения плотных керамических изделий на основе нитрида кремния и карбида кремния является реакционное спекание. Данный метод позволяет получать изделия практически без усадки в процессе спекания, что положительно сказывается на конечном керамическом изделии.

Основные методы получения плотных материалов на основе нитрида и карбида кремния (горячее шликерное литье под давлением, изостатическое прессование и т.д.) не позволяют получить изделия со сложной архитектурой, например, с внутренней направленной пористостью на уровне 100 мкм. Современные методы аддитивных технологий позволяют создавать изделия со сложной внутренней структурой. Среди большого разнообразия методов быстрого прототипирования (трехмерной печати) наиболее перспективной представляется метод стереолитографии наполненных фоточувствительных суспензий, который позволяет добиться высокого латерального разрешения, что позволяет быстро получать прототипы, в том числе и миниатюрных изделий.

В рамках данной работы была предложена комбинация стереолитографической печати высоконаполненных суспензий на основе диоксида кремния для получения объектов сложной формы с последующим карботермическим восстановлением для получения бескислородной керамики на основе карбида кремния.

КОМБИНИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ МДО-ПОКРЫТИЙ

Быкова А.Д., Марков М.А.

НИИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49,
e-mail: bykova.ad@gmail.com

Одной из перспективных технологий упрочнения поверхностей является микродуговое оксидирование (МДО), позволяющее формировать покрытия с высокими физико-механическими свойствами. Методом МДО можно упрочнять поверхность металлов вентильной группы, однако большинство деталей машин изготавливаются из сталей различных марок, поэтому для более широкого практического использования МДО применяется комбинированный метод, который включает в себя алюминирование подложки методом холодного газодинамического напыления (ХГДН) с последующим упрочнением методом МДО. Предложены новые перспективные способы увеличения износостойкости МДО-покрытий за счет создания прекурсорного ХГДН-слоя на металлической основе (рис. 1).

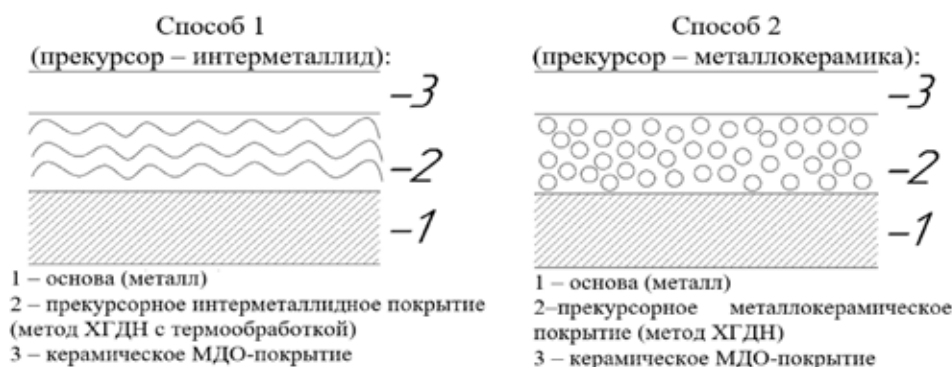


Рисунок 1. Технологические способы формирования прекурсорных слоев

Экспериментально показано, что МДО-покрытие можно упрочнять тугоплавкими частицами (на примере SiC) не только через водный раствор электролита, но и через формирование прекурсорного ХГДН-слоя. Установлено, что введение 5–10 % мас. SiC в МДО покрытие приводит к увеличению износостойкости алюминиевой поверхности в 3,4 раза.

Также предложен способ получения функционально-градиентного покрытия для защиты металлов от высокотемпературных воздействий, в которых прекурсорный слой подвергается переходу в упрочняющее интерметаллидное соединение. Для формирования интерметаллидной структуры градиентно напылялась смесь порошков Al и Ni, затем слой Al, который упрочняется МДО. После этого во время термообработки оставшийся Al переводится с предыдущим Ni-слоем в интерметаллиды, что позволяет увеличивать износостойкость алюминиевой поверхности в 3,8.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-73-30019.

ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ ОКСИДЫ С РАЗНОВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ

Ваньшина П.А., Парышев А.А., Шишкин Р.А.

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии Наук,
620090, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91,
e-mail: polina.vanshina@mail.ru*

Высокоэнтропийные керамические материалы – это твердые растворы, обладающие единой кристаллической решеткой, энтропия смешения которых превышает $1,5R$. Именно при значениях более $1,5R$ вклад энтропии превосходит вклад энтальпии смешения при формировании твердого раствора, что приводит к энтропийной стабилизации материала¹. Энтропия смешения (S_{mix}) может быть рассчитана, как:

$$S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln x_i \quad (1)$$

Где x_i – атомная доля i -ого компонента.

Высокоэнтропийные соединения, в том числе керамика, обладают рядом преимуществ, таких как низкая теплопроводность, улучшение механических свойств, ингибирование роста зёрен при высокой температуре, повышенная термическая и коррозионная стойкость и т.д.²

Главным условием при создании высокоэнтропийных соединений было использование катионов с близкими ионным радиусом и валентностью, однако, было показано, что использование металлов с различными степенями окисления может рассматриваться как дополнительный стабилизирующий фактор при получении данного класса соединений³. Однако, остается вопрос о влиянии сочетания разновалентных катионов на структуру и свойства высокоэнтропийных соединений.

На примере сложных перовскитоподобных оксидов состава $SrM_{0.2}W_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2}Ni_{0.2}O_3$, где $M = Fe, Mn$, обладающих тетрагональной кристаллической решеткой $I4/m$ по типу Sr_2CrTaO_6 было рассмотрено распределение катионов в В-подрешетке по позициям. Было установлено, что упорядочение перовскитоподобного оксида происходит по типу каменной соли: титан и вольфрам занимают одну позицию, а железо (или марганец) и никель – другую. Ниобий распределяется по позициям равномерно, что свидетельствует о возможности упорядочения в высокоэнтропийных соединениях.

Литература

1. Wright A.J., Luo J. *Journal of Materials Science*, 2020, **55**, 9812.
2. Oses C., Toher C., Curtarolo S. *Nature Materials Review*, 2020, **5**, 295.
3. Tang L., Li Z., Chen K. et al. *Journal of American Ceramic Society*, 2021, **104**, 1953.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-79-10025.

ЛИПИДНЫЕ НАНОНОСИТЕЛИ ДЛЯ ТЕРАПИИ ОСТРОГО ОТРАВЛЕНИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

**Васильева Э.А.^а, Бабкин Р.А.^{а,б}, Григорьева М.О.^{а,б}, Зуева И.В.^а, Петров К.А.^а,
Амерханова С.К.^а, Волошина А.Д.^а, Захарова Л.Я.^а**

^а*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
Республика Татарстан,
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
e-mail: vasilevaelmira@mail.ru*

^б*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, д.68*

Высокотоксичные представители фосфорорганических соединений (ФОС): боевые отравляющие вещества и пестициды, считаются одной из наиболее серьезных угроз для жизни человека. Острая токсичность ФОС обусловлена нарушением каталитической функции жизненно важного фермента ацетилхолинэстеразы (АХЭ). Ограниченное проникновение реактиваторов АХЭ (пралидоксим хлорид) через гематоэнцефалический барьер значительно снижают эффективность лечения отравления ФОС. Для решения данной проблемы предложена стратегия, направленная на создание наноразмерных носителей для интраназального введения пралидоксим хлорида в мозг. Липосомальные системы обладают огромным потенциалом благодаря низкой токсичности, биоразлагаемости, биосовместимости и т.д. Для адаптации липосом к доставке из носа в мозг нами предложен супрамолекулярный подход нековалентной модификации липосом полимерами и катионными поверхностно-активными веществами.

Комплексом методов проведены различные физико-химические анализы (оценка морфологии, размера, заряда, стабильности, скорости высвобождения) полученных наноконтейнеров с последующими биологическими исследованиями *in vitro* (цитотоксичность, гемолиз, гемагглютинация) и *in vivo*. Липидные формулировки показали высокую стабильность, высокую эффективность инкапсулирования и пролонгированное высвобождение субстратов. Показано, что интраназальное введение наноконтейнеров приводит к их эффективному проникновению в мозг, о чем свидетельствуют фотографии срезов мозга крыс. На системах лидерах будут проведены *in vivo* испытания по оценке эффективности оксимной терапии с использованием модели параоксон-индуцированного отравления крыс.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №23-73-10033.

ВЫСОКОЧИСТЫЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ: СИНТЕЗ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

**Викулова Е.С.,^а Илинь И.Ю.,^а Доровских С.И.,^а Волчек В.В.,^а Петухова Д.Е.,^а
Ильдяков А.В.,^а Лебедев М.С.,^а Резванов А.А.,^{а,б} Морозова Н.Б.^а**

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3,

e-mail: lazorevka@mail.ru

^бАО «НИИМЭ»,

124460, Россия, Москва, Зеленоград, улица Академика Валиева, 6/1

Технологии изготовления ряда ключевых компонентов современной микроэлектроники (микропроцессоров с уменьшенными проектными нормами, новых типов элементов энергонезависимой памяти) требуют материальной базы высокочистых веществ (5-6N), включая летучие металлоорганические соединения (МОС). Отечественная линейка таких МОС, как правило, ограничена и/или не гарантирует необходимой чистоты.

Настоящая работа направлена на создание лабораторных методик синтеза и аналитического контроля высокочистых МОС для осаждения диэлектрических слоев (оксиды гафния, циркония, титана) и металлизации (медь, рутений, кобальт). В качестве «базовых» объектов исследования выбраны наиболее востребованные МОС: циклопентадиенильные и/или амидные производные ($\text{CpZr}(\text{MMe}_2)_3$, $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$, $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$, $\text{Hf}(\text{NMeEt})_4$, $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$, $\text{Co}(\text{Cp})_2$) и ацетилацетонат меди ($\text{Cu}(\text{acac})_2$). На основании анализа термических свойств, предложены альтернативные перспективные и доступные МОС, например, метилиминоацетилацетонат меди ($\text{Cu}(\text{Mei-acac})_2$), карбоксиамидаты $\text{Zr}(\text{IV})/\text{Hf}(\text{IV})$.

Разработаны информативные и экспрессные методики атомно-эмиссионного и масс-спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой, позволяющие определять примеси 54 элементов в МОС $\text{M}(\text{IV})$ и Cu на уровне чистоты 5N, 6N. Получены лабораторные партии рассматриваемых МОС (20 г) чистоты $\geq 5\text{N}$, что превышает таковую для отечественных коммерческих образцов (2-4 N). На примере модельного термоциклирования наиболее химически активного МОС $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ показано, что за 0,5 года хранения в стандартном борсиликатном стекле квалификация образца изменится от 5N8 до 5N. Анализ литературных и собственных данных по термическим свойствам МОС позволил выявить границы температур для процессов осаждения и парообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, государственное задание 122111500007-6.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ $\text{PRCOO}_{3-\delta}$ - $\text{PRFeO}_{3-\delta}$ - $\text{BACOO}_{3-\delta}$ - $\text{BAFeO}_{3-\delta}$

Волкова Н.Е., Власова М.А., Райда М.К., Черепанов В.А.

*Уральский федеральный университет,
620000, Екатеринбург, Мира 19,
e-mail: nadezhda.volkova@urfu.ru*

Обширный класс сложных оксидов, каковым являются кобальтиты и ферриты редкоземельных металлов, представляет собой основу многих материалов с удачным сочетанием электрических, магнитных и каталитических свойств. Данные материалы используются в качестве электродов высокотемпературных топливных элементов, катализаторов дожигания выхлопных газов, кислородных мембран. Для успешной эксплуатации данных соединений необходимы знания о кристаллической структуре и физико-химических свойств соединений.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния природы и концентрации легирующей добавки на, кристаллическую структуру и свойства сложных оксидов в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$.

Образцы для исследования были приготовлены по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг был проведен при температуре 1100 °С на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов устанавливали методом порошковой рентгеновской дифракции.

Согласно данным РФА установлено, что область существования твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ существенно зависит от содержания металлов в А и В-подрешетках. Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов.

Показано, что кислородная нестехиометрия δ уменьшается с ростом содержания празеодима и железа в перовскитоподобных оксидах $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$. Степень обмена образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ кислородом с газовой фазой с ростом температуры уменьшается при увеличении концентрации празеодима в образцах.

Электротранспортные свойства сложных оксидов были изучены четырехконтактным методом на воздухе в интервале температур 25 – 1100 °С. В зависимости от концентрации металлов в а- и В-подрешетках сложные оксиды $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ демонстрируют полупроводниковый или металлический тип проводимости.

Работа выполнена в рамках плана работ лаборатории водородной энергетики Уральского федерального университета.

ПОЛИМОРФИЗМ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ 4d- И 5d-МЕТАЛЛОВ

**Воробьева А.А.^{а,б,в} Болталин А.И.,^б Морозов И.В.,^б
Волкова О.С.^в, Цымбаренко Д.М.^б, Лысенко К.А.^б**

^аВысшая школа экономики, 101000, Москва, Россия

^бХимический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва,

^вФизический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва

e-mail: vorobyova.anna9@mail.ru

В современной физике конденсированного состояния большой интерес представляет изучение свойств Ван-дер-Ваальсовых магнетиков. В соответствии с теоремой Мермина – Вагнера 2D и 1D Гейзенберговские системы не могут упорядочиться при конечной температуре. Дискуссии о формировании магнитоупорядоченного состояния в последних работах по Ван-дер-Ваальсовым магнетикам связаны с установлением роли анизотропии, что смещает фокус интереса от 3d-металлов к представителям 4d- и 5d-металлов. Однако, многие подобные Ван-дер-Ваальсовые системы, как например MoS_2 и WSe_2 , оказались немагнитны. Редкие случаи магнитного отклика в соединениях с 4d и 5d-металлами связаны преимущественно с нечетным числом электронов на 4d/5d-металлах или кластерах.^{1,2} Так, например, в работе ³ показано, что в хлоридах с димерной структурой α - и ϵ - MoCl_5 наблюдается ферромагнитное упорядочение при низких температурах, а для WCl_5 – антиферромагнитное.

В настоящей работе представлен синтез, исследование термодинамических свойств ряда представителей Ван-дер-Ваальсовых магнетиков с димерной, цепочечной и лестничной структурой: бромид вольфрама(V) WBr_5 ,⁴ хлорида рения(V) ReCl_5 ,⁵ хлорида осмия(IV) OsCl_4 и оксобромид молибдена(V) MoOBr_3 и др., обменные взаимодействия в которых обусловлены как внутримолекулярными взаимодействиями, так и межмолекулярными посредством галогенных связей. Для галогенидов WBr_5 и ReCl_5 исследованы структурные фазовые переходы.

Литература:

1. Vorobyova A.A. et. al. J. of Alloys and Comp. (2023). P. 172072.
2. Yang Zhang, et. al. Applied Phys. Lett. (2022). 120. P. 023101.
3. M.A. McGuire, et al. Chem.Mater. 31, 2952 (2019).
4. Y.-Q. Zheng, et. al. Z. Kristallogr. NCS. (1998). 213. 471.
5. K. F. Mucker, et. al. Acta Cryst. (1968). B24. 874-879.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00122.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФТОРЦИРКОНАТА КАЛИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАТРИЕМ

Воронов Р.С., Копарулина Е.С., Пойлова М.В., Бобров А.И., Терешин В.В.

*Акционерное общество «Чепецкий механический завод»
427622, г. Глазов Удмуртской Республики, ул. Белова, 7
e-mail: chmz@rosatom.ru*

Натриетермические порошки циркония (ПЦрН) обладают высокой химической стабильностью, прочностью и термостойкостью, что делает их идеальными для использования в пиротехнике. Они могут быть использованы как основной компонент в составе порошковых зарядов для стрелкового оружия, сигнальных ракет, пиротехнических фейерверков и других изделий.

Основная проблема при получении ПЦрН заключается в низкой воспроизводимости основных характеристик продукта. Проведенные ранее исследования^{1,2} установили влияние крупности исходных компонентов на качество получаемого порошка. В текущих исследованиях устанавливалась взаимосвязь между температурой реакции, длительностью выдержки продукта при температурах окончания реакции и гранулометрическим составом, а также активным цирконием в смеси. Кроме того, изучалась морфология поверхности полученных порошков.

Эксперименты по получению циркониевого порошка проводились как на воздухе, так и в инертной атмосфере аргона и в вакууме. Также широко варьировалось соотношение компонентов, наличие добавок серы и фосфора, исследовалось влияние фазового состояния на получаемый продукт. Подобное масштабное исследование позволило предположить механизм реакции, принять во внимание зависимость характеристик получаемого продукта от условий проведения и температуры реакции, а вместе с тем определить необходимые параметры для получения ПЦрН.

Литература

1. Орлов В.М., Федорова Л.А., Калинин В.Т. *Патент 2304488РФ*, 2007.
2. Орлов В.М., Федорова Л.А. и др. Натриетермические порошки циркония. –Аппатиты: Инновационный потенциал кольской науки, 2005. – 198-201с.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Ag–In–Pd–Sn

Вошкина О.А., Пташкина Е.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы д. 1, стр. 3,
e-mail: olga.v.ru.77@gmail.com*

Интерметаллические соединения палладия с индием, оловом и серебром, с одной стороны, показывают высокую эффективность в качестве катализаторов¹. С другой стороны, их образование при использовании бессвинцовых припоев может серьезно ухудшить механические и проводящие свойства паяных соединений микросхем. В обоих случаях необходима информация об условиях образования, устойчивости и кристаллической структуре интерметаллидов. Поэтому целью данной работы являлось экспериментальное изучение фазовых равновесий в четырехкомпонентной системе Ag–In–Pd–Sn.

Фазовые равновесия в системе Ag–In–Pd–Sn исследованы при температурах 500 и 800 °С. Образцы синтезировались из металлов высокой степени чистоты и отжигались в вакуумированных кварцевых ампулах в зависимости от состава и температуры в течении 1000 – 2000 часов. Отожженные образцы исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазовым и микрорентгеноспектральными методами анализа.

В результате проведенных исследований была установлена область существования твердого раствора на основе ГЦК-компонентов в изотермических тетраэдрах. Установлено, что изоструктурные тройные соединения (структурный тип Al_3Ti) граничных систем Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn и In–Pd–Sn образуют в четверной системе Ag–In–Pd–Sn единую фазовую область. Серебро практически не растворяется в твердом растворе изоструктурных соединений $InPd_2$ и Pd_2Sn (структурный тип Co_2Si). Область существования фазы на основе соединения $InPd$ (структурный тип $CsCl$) в четверной системе резко уменьшается, при увеличении содержания олова.

При исследовании фазовых равновесий в системе Ag–In–Pd–Sn при обеих температурах было обнаружено новое тройное соединение $Pd_{1+x}In_{1-x}Sn_{1-x}$ в граничной системе In–Pd–Sn. Данная фаза существует при 60 ат. % Pd и содержании олова от 12 до 20 ат. % и кристаллизуется в гексагональной сингонии.

Литература

1. Ridha Zerdoumi et al. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, **4**, 11279-11289.
2. Lee et al. *Surface and Coatings Technology*, 2020, **395**, 125879.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАНЕСЕНИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ И Mo_2C , ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Баженова М.Д., Гаврикова Ю.И., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева /
25047, Россия, г. Москва ул. Миусская площадь д. 9,
e-mail: gavrikova.i.i@muctr.ru*

Карбиды молибдена являются катализаторами многих реакций, в том числе, конверсии легких углеводородов. Одним из вариантов интенсификации данных реакций является проведение реакции с использованием мембранно-каталитических систем. Эффективность использования мембранных катализаторов в конкретной химической реакции во многом определяется архитектурой и пористой структурой катализатора.

Данная работа посвящена получению каталитических покрытий (мембранных катализаторов) на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и Mo_2C и установлению влияния условий нанесения на их основные характеристики.

Получение покрытий осуществлялось с использованием зольей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и молибденовых синей методом погружения (dip coating). В качестве подложки использовалась микрофильтрационная мембрана на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На основе перечисленных зольей были приготовлены композиции с различным значением pH дисперсионной среды, концентрацией дисперсной фазы, содержанием полимеров. При создании покрытий варьировалось время контакта, скорость погружения/извлечения подложки. Проводилась оценка предварительной модификации исходной подложки для предотвращения инфильтрации частиц золя в поры подложки. Полученные образцы мембранных катализаторов были охарактеризованы с точки зрения морфологии слоя, его толщины, глубины проникновения частиц зольей, также пористых характеристик.

Было установлено, что для каталитического слоя Mo_2C (10 мкм) на внешней поверхности подложки, необходима предварительная модификация подложки с использованием ПЭГ. Для формирования слоя частиц на подложке необходимо, чтобы контакт с золем составлял от 3 до 10 с. Для получения бездефектного покрытия достаточно 2-кратного повторения цикла «нанесение-сушка-термообработка». Концентрация зольей молибденовых синей должна составлять не менее 5 мас. %. Для получения каталитического слоя $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ внешней поверхности подложки, также необходима предварительная модификация подложки, в данном случае оптимальным вариантом является создание промежуточного слоя из Al_2O_3 .

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

СМАЧИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ, РАБОТА АДГЕЗИИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НЕИОННЫХ СУРФАКТАНТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ С-ТОЧКАМИ На Поверхностях

Галеева А.И.^а, Хуснутдинова Р.И.^а, Крупин А.С.^а, Галяметдинов Ю.Г.^{а,б}

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, ул. К. Маркса 68,

^бКазанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН,
420029, Казань, ул. Сибирский тракт 10/7
e-mail: galeeva-alija@mail.ru

Лиомезофазы являются перспективными средами для различных биомедицинских приложений¹. В этом аспекте необходимыми являются реологические характеристики лиотропных сред и их адгезионные свойства. В данной работе представлены результаты оценки смачивания модельных поверхностей, с различной свободной поверхностной энергией гибридными лиотропными жидкокристаллическими средами на основе неионных ПАВ: монодецилового эфира тетраэтиленгликоля ($C_{12}EO_4$) и декаэтиленгликоля ($C_{12}EO_{10}$), допированных С-точками в водно-деканольных средах, формирующих лиомезофазы и гелеобразные структуры. Определено поверхностное натяжение исследуемых образцов и произведен расчет работы адгезии систем к подложкам. В качестве примера на рисунке 1 представлены оценка угла смачивания лиомезофазы на стекле, нейлоне и полидиметилсилоксане (ПДМС).

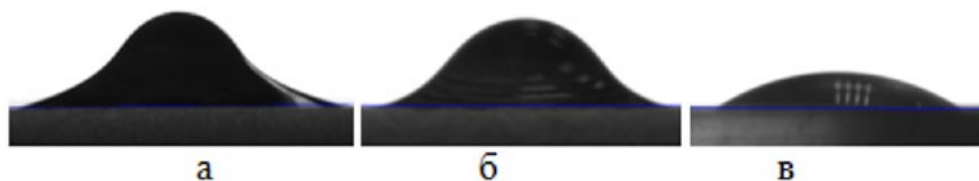


Рисунок 1. Фотографии ЛЖК на основе $C_{12}EO_4$, полученные на приборе Kruss Easy Drop DSA 20E на поверхности стекла (а), нейлона (б), ПДМС (в).

Исследованием смачивания и адгезионного взаимодействия гибридных систем с гидрофобными поверхностями установлено влияние ведения в ЛЖК-систему углеродных точек и показана возможность управления данными характеристиками лиомезофаз и гелей путем варьирования состава и типа С-точек, что позволит прогнозировать механизм доставки лекарств транспортными ЛЖК системами.

Литература

1. Galeeva A.I., Selivanova N.M., Galyametdinov Yu.G. Wetting and adhesive properties of biopolymer-based organized condensed phases as drug delivery systems. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (4), 38–48.

Работа выполнена при поддержке Благотворительного фонда Владимира Потанина.

ПОЛУЧЕНИЕ SiO_2 ПОКРЫТИЯ НА ОБРАБОТАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Галлямова Р.Ф., Мусин Ф.Ф.

*Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской Академии Наук,
450054, Уфа, Проспект Октября 69,
e-mail: rida_gallyamova@mail.ru*

Углеродные волокна широко применяются в композитных материалах в качестве армирующего компонента. В композитах с алюминиевой матрицей углеродные волокна вступают в химическую реакцию с образованием карбида алюминия, что приводит к снижению свойств всего материала. Поэтому нанесение оксидного покрытия на волокна позволит не только предотвратить образование Al_4C_3 , но и защитить волокно от деградации¹. Для того, чтобы повысить межфазное взаимодействие на границе волокно/покрытие поверхность углеродного волокна подвергают обработке^{2,3}. В данной работе углеродные волокна обрабатывались 1,1-дигидропероксициклогексаном (ДГПЦ) для формирования функциональных групп на их поверхности. Методом электрохимического осаждения из золь-гель растворов на поверхность волокон наносились SiO_2 покрытия.

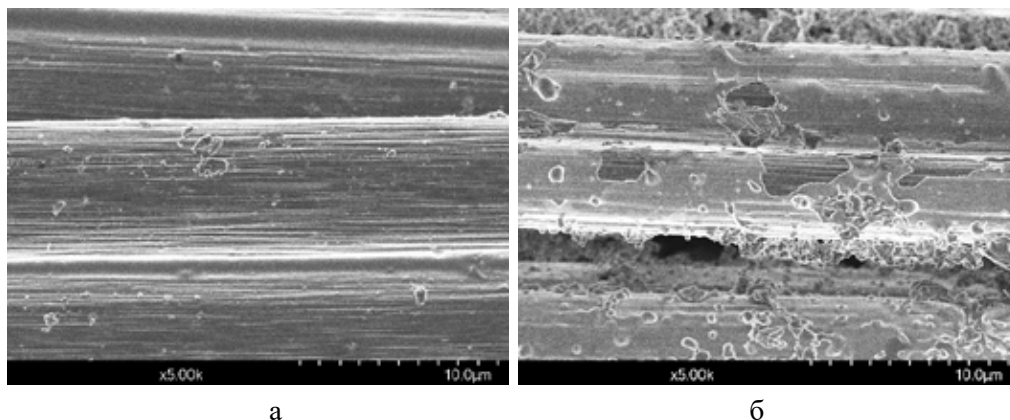


Рисунок 1. СЭМ-изображения поверхности углеродным волокном:
а) после обработки ДГПЦ; б) с SiO_2 покрытием

Литература

1. Теплова, В.А. Галлямова Р.Ф., Зарипов Н.Г. *Сборник тезисов докладов Четырнадцатой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»*, 2022, Троицк, 176-177.
2. Сидорина А.И. *Труды ВИАМ*, 2022, №4, 61-74.
3. Галлямова, Р.Ф., Грабовский С.А., Докичев В.А., Мусин Ф.Ф. *Вестник Томского государственного университета. Химия*, 2023, № 31, 17-28.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СУРФАКТАНТОВ ПРИ ДОПИРОВАНИИ УГЛЕРОДНЫМИ С-ТОЧКАМИ

Галяметдинов Ю.Г.^{а,б}, Галеева А.И.^а, Крупин А.С.^а

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, ул. К. Маркса 68,

^бКазанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН,
420029, Казань, ул. Сибирский тракт 10/7
e-mail: yugal2002@mail.ru

Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) являются перспективными средами для тераностики в области биомедицины^{1,2}. В данной работе представлены результаты исследований структурно-фазовых изменений и люминесцентных свойств в системах на основе неионных и цвиттер-ионного сурфактантов: монододецилового эфира тетраэтиленгликоля ($C_{12}EO_4$), монододецилового эфира декаэтиленгликоля ($C_{12}EO_{10}$), N,N-диметилдодециламиноксида ($C_{12}DMAO$) и С-точками (CD) в водно-деканольных средах, формирующих лиомезофазы и гелеобразные структуры. На Рис. 1 представлены примеры текстуры, наблюдаемых на поляризационном и люминесцентном микроскопах.

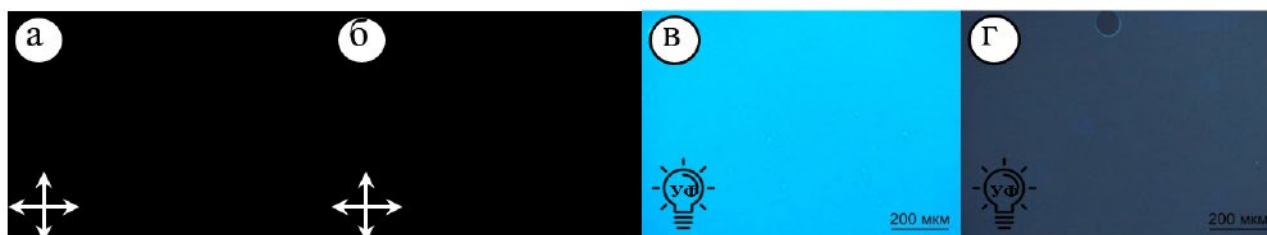


Рисунок 1. Фотографии ЛЖК на основе $C_{12}EO_{10}$, полученные на поляризационном и флуоресцентном микроскопе: а, в – с «синими» CD, б, г – с «желтыми» CD.

Таким образом, ведение в ЛЖК-систему углеродных точек, дает возможность синтезировать гибридные надмолекулярно-организованные оптические среды с выраженными люминесцентными свойствами. Комплекс физико-химических методов показана возможность управления поляризованной люминесценцией лиомезофаз путем варьирования состава и типа С-точек.

Литература

1. Zhang Z., Yang X., Zhao Y., Ye F., Shang L. Liquid crystal materials for biomedical applications. *Adv. Mater.*, 2023, **35** (36), 2300220.
2. Galeeva A.I., Selivanova N.M., Galyametdinov Yu.G. Wetting and adhesive properties of biopolymer-based organized condensed phases as drug delivery systems. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (4), 38–48.

Работа выполнена при поддержке Благотворительного фонда Владимира Потанина.

БИОЦИДНЫЕ ДОБАВКИ В МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Гапанькова Е.И., Латышевич И.А., Козлов Н.Г., Глевицкая Т.А.

*Государственное научное учреждение
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»,
220072, Минск, Сурганова 13,
e-mail: elenagapankova@gmail.com*

Немодифицированные и модифицированные смоляные кислоты являются ценным ресурсом для синтеза имидов, проявляющих биоцидные свойства. В качестве исходного сырья применяли канифоль (ГОСТ 19113) и смолу канифолетерпеномалеиновую (ТУ ВУ 600012243.087-2022) отечественного производства.

Известно, что канифоль, как товарный продукт, состоит из ряда смоляных кислот. Т.к. канифоль является многокомпонентной системой, состав которой изменяется сезонно, то предварительно проведен ее качественный анализ, применяя современные методы исследований – ЯМР-спектроскопия. Установлен количественный состав идентифицированных смоляных кислот использованной канифоли, мол. %: абиетиновая – 44,0; дегидроабиетиновая – 5,2; изопимаровая – 6,3; неоабиетиновая – 13,6; палюстровая – 19,4; пимаровая – 8,4 и сандаракпимаровая – 1,0.

При нагревании канифоли в присутствии maleinového ангидрида абиетиновая, неоабиетиновая и палюстровая кислоты участвуют в процессе изомеризации и превращаются в maleопимаровую кислоту, оставшиеся кислоты в реакцию не вступают. Таким образом, в продуктах реакции максимальное количество образующейся maleопимаровой кислоты может составлять ~ 77%. Однако, не исключаются вторичные процессы, приводящие к уменьшению ее содержания в смеси¹.

Новые биоциды могут быть получены непосредственно из очищенной живицы (терпентина), минуя стадию разгонки на канифоль и скипидар, что позволит снизить их себестоимость и повысить конкурентоспособность.

Синтезированные имиды введены в составы формовочных растворов для получения композиционных мембран для нано- и ультрафильтрации, фильтрации, проявляющих биоцидные свойства по отношению к широкому спектру микроорганизмов.

Литература

1. Гапанькова Е.И., Латышевич И.А., Козлов Н.Г., Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю. *Полимерные материалы и технологии*, 2023, **9-2**, 45–56.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, совместный проект с Узбекистаном X23УЗБ-086.

ВЛИЯНИЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОТРУБОК $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Быстревский И.Д., Гатина Э.Н.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова РАН, Россия,
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2
e-mail: bis-ilja2009@yandex.ru*

Слоистые нанотрубчатые гидросиликаты, обладают активной поверхностью и способностью к изоморфному замещению элементов в октаэдрической подрешетке, что открывает широкий спектр возможностей для их химической модификации. Отдельный интерес представляет модификация никелевого гидросиликата кобальтсодержащими соединениями, так как кобальт-никелевые материалы используются в катализе и ряде других сфер промышленности.

Синтез чистого гидросиликата никеля производился в гидротермальных условиях по известной методике¹. В гидротермальной среде была проведена обработка нанотрубок в растворах хлорида, сульфата и нитрата кобальта при различных температурно-временных параметрах (140-220°C, 2-24 ч.).

Был проведен гидротермальный синтез с добавлением Co-компонентов в виде оксида Co_2O_3 (в растворах NaOH), смешанного гидроксида $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{OH})_2$ (в растворах NaOH и Na_2SO_3), и смешанного метасиликата $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{SiO}_3$. Образцы исследованы методами РФА, СЭМ, ДСК-ТГ.

В ходе гидротермальной обработки нанотрубок раствором нитрата кобальта при температуре 180°C происходит формирование фазы Co_3O_4 с сохранением фазы гидросиликата.

При введении Co *in situ* использование в качестве гидротермальной среды Na_2SO_3 позволяет не допустить его окисления, что подтверждено РФА и методом Ритвельда². Использование смешанного метасиликата $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{SiO}_3$ дает связку Ni-Co-Si, для лучшего формирования нанотрубчатого кобальтсодержащего гидросиликата. Комплексный термический анализ показал что наличие кобальта не влияет на термическую устойчивость нанотрубок.

Литература

1. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н. Физика и химия стекла, 2010, **36**(1), 53-60.
2. Бубнова Р.С. Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. Физика и химия стекла, 2018, **44**(1), 48-60

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 1023032900322-9-1.4.3).

ТИТАНАТЫ МАГНИЯ, КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОТРУБОК $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ С ВНУТРЕННИМ КАНАЛОМ, ЗАПОЛНЕННЫМ ТИТАНОКСИДНЫМ КОМПОНЕНТОМ

Гатина Э.Н.

НИИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2
e-mail: gatina.en@iscras.ru

Целью данной работы являлось изучение процессов твердофазного формирования титанатов магния, как прекурсоров для заполнения титаноксидным компонентом гидросиликатных нанотрубок состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Титанаты магния получали методом твердофазного синтеза. Были использованы смеси из MgO («ч.д.а.») и TiO_2 (анатаз «Aldrich») в мольном соотношении $\text{MgO}:\text{TiO}_2=1:1, 1:2, 2:1$. Помол и смешение реагентов осуществляли в планетарной мельнице (Pulverisette FRITSCH) в течение 30 минут при скорости 450 об/мин. Из смесей прессовали таблетки, которые подвергали многоступенчатому обжигу (850, 1100 и 1250°C) с промежуточным измельчением в мельнице.

Полученные и охарактеризованные реагенты – титанаты магния, использовали для заполнения титаноксидным компонентом внутреннего канала нанотрубок, происходящего в процессе самого синтеза гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила.

Фазовый состав образцов определяли по данным рентгеновской дифрактометрии с использованием программы RietveldToTensor¹. Микроструктурные параметры и состав образцов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии и элементного микроанализа.

Показано, что именно использование полученных титаноксидных веществ позволяет в наибольшем количестве ввести во внутренний канал нанотрубок диоксид титана по сравнению с другими способами введения в него TiO_2 ².

Таким образом, установлена перспективность «реакционного метода» заполнения канала нанотрубок требуемыми компонентами с использованием реагентов соответствующего состава.

Литература

1. Бубнова Р.С. Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. Физика и химия стекла, 2018, **44**(1), 48-60
2. Maslennikova T.P., Korytkova E.N., Gatina E.N., Pivovarova L.N. *Glass Phys. Chem.*, 2016, **42**(6), 627-630.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-13-00445 от 08.05.2024

НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФОТОЛЮМИНОФОРЫ, АКТИВИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ВИСМУТА И ИТТРИЯ, НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ НАНОПОРИСТЫХ МАТРИЦ

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н.,
Анфимова И.Н., Антропова Т.В.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2,
e-mail: girsovama@yandex.ru*

Материалы, активированные ионами висмута и иттрия, могут быть применены для создания широкополосных волоконных усилителей, для светодиодов, для дисплейных приложений, в элементах солнечных батарей^{1,2,3}. Синтезированы висмутсодержащие композиционные материалы (ВКМ) с переменным содержанием оксида иттрия путем пропитки матриц из силикатных пористых стекол (состав по анализу, мас.% $0,30\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 96,45\text{SiO}_2$) в подкисленных водно-солевых растворах $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в присутствии $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с их последующей тепловой обработкой (в диапазоне 650–870 °C)^{4,5}.

В работе представлены результаты комплексного исследования ВКМ методами оптической, инфракрасной и люминесцентной спектроскопии. Установлено, что ВКМ обладают фотолюминесценцией в широком спектральном диапазоне (230–900 нм) благодаря присутствию различных активных центров⁶, вследствие чего могут рассматриваться в качестве новых перспективных твердотельных неорганических фотолюминофоров.

Литература

1. Meng L., Xu W., Zhang Q. *Applied Surface Science*, 2017, **409**, 187.
2. Swart H.C., Kroon R.E. *Optical Materials: X*, 2019, **2**, article 100025, 1.
3. Scarangella A., Fabbri F., Reitano R., Rossi F., Priolo F., Miritello M. *Scientific Reports*, 2017, **7**, article 17325, 1.
4. Girsova M.A., Golovina G.F., Anfimova I.N., Kurilenko L.N., Antropova T.V. *Glass Physics and Chemistry*, 2022, **48** (5), 384.
5. Girsova M.A., Golovina G.F., Kurilenko L.N. *Glass Physics and Chemistry*, 2022, **48** (6), 588.
6. Girsova M.A., Golovina G.F., Kurilenko L.N., Anfimova I.N. *Glass Physics and Chemistry*, 2023, **49** (6), 625.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004) и 1023032900385-8-1.4.3 (Тематика 3)).

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ХАММЕРСА ДЛЯ СИНТЕЗА ОКСИДА ГРАФЕНА (GO) И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (rGO)

Глазкова Д.А., Смирнов Е.А.

*Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: E-mail: d.barabuday@gmail.com*

Графен оксид (GO) и его восстановленная форма (rGO) представляют собой перспективные двумерные слоистые наноматериалы толщиной в 1 атом. Оба материала имеют функциональные группы (=O, -OH, -O-, -COOH) на поверхности, благодаря которым хорошо растворимы в воде, что делает их уникальными для биомедицинских, электронных и энергетических^[2] применений.^[1]

Одним из основных методов получения GO и затем rGO является метод Хаммерса^{[3][4]} с последующим восстановлением. В данной работе предложен процесс модернизации метода путем использования графитового стержня вместо порошка графита для получения максимально крупных хлопьев оксида, а затем его восстановления до (rGO) при помощи NaBH_4 . Полученные образцы GO и rGO были изучены с использованием XRD, инфракрасной спектроскопии (FTIR), термогравиметрии (TG), которые подтвердили формирование GO/rGO, а также атомно силовой микроскопии (AFM), по данным которой размер хлопьев составляет более 10 микрон.

В дальнейшем планируется создать тонкие проводящие маты из полученных образцов, что станет шагом в развитии новых функциональных материалов с улучшенными свойствами в области электрохимии.

Литература

1. Li, J., Li, Y., Chen, P., Sathishkumar, K., Lu, Y., Naraginti, S., Wu, Y., & Wu, H. (2022). Biological mediated synthesis of reduced graphene oxide (rGO) as a potential electron shuttle for facilitated biological denitrification: Insight into the electron transfer process. In Journal of Environmental Chemical Engineering (Vol. 10, Issue 5, p. 108225). Elsevier BV.
2. Islam, T., Hasan, Md. M., Sarker, S., & Ahammad, A. J. S. (2023). Intrinsic Properties of GO/RGO Bilayer Electrodes Dictate Their Inter-/Intralayer Intractability to Modulate Their Capacitance Performance. In ACS Omega (Vol. 8, Issue 15, pp. 14013–14024). American Chemical Society (ACS)
3. Hummers, W. S., Jr., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. In Journal of the American Chemical Society (Vol. 80, Issue 6, pp. 1339–1339). American Chemical Society (ACS)
4. Lavin-Lopez, M. del P., Romero, A., Garrido, J., Sanchez-Silva, L., & Valverde, J. L. (2016). Influence of Different Improved Hummers Method Modifications on the Characteristics of Graphite Oxide in Order to Make a More Easily Scalable Method. In Industrial & Engineering Chemistry Research (Vol. 55, Issue 50, pp. 12836–12847). American Chemical Society (ACS)

СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,2'-БИПИРИДИНА

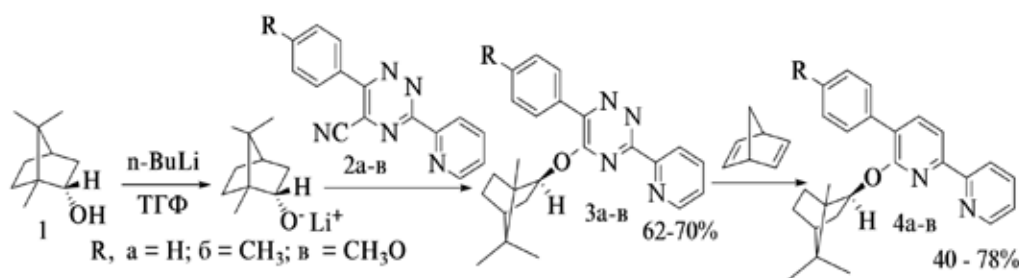
Глебов Н.С.^а Садиева Л.К.^а Ковалев И.С.^а Зырянов Г.В.^{а,б}

^аХимико-технологический институт, Уральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, ул. Мира 28,
e-mail: nsglebov@urfu.ru

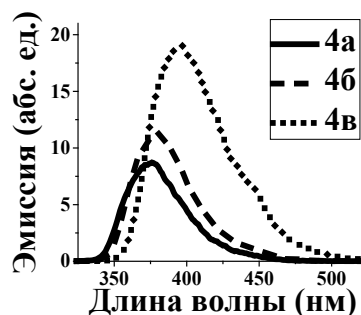
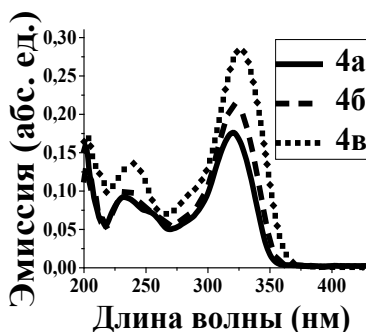
^бИнститут органического синтеза им И.Я. Постовского, УрО РАН,
620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22, ул. Академическая, д. 20

2,2'-Бипиридины широко используются в качестве пуш-пульных флуорофоров и/или хелатных лигандов металлов из-за их высокой окислительно-восстановительной стабильности и простоты функционализации¹. Хиральные соединения на основе 2,2'-бипиридинов могут использоваться как лиганды для асимметрического синтеза. Эффективным подходом к получению 2,2'-бипиридинов является т.н. «1,2,4-триазиновая методология»² ввиду возможности трансформации 1,2,4-триазинов в пиридины.

В рамках работы были синтезированы 2,2'-бипиридины с фрагментами *O*-нуклеофила борнеола как возможные лиганды или флуорофоры. Для функционализации 1,2,4-триазина **2а-в** была проведена реакция S_N^{ipso} с борнеоло **1**. Для получения хиральных 2,2'-бипиридиновых лигандов **4а-в** была осуществлена реакция Богера с норборнадиеном.



На рис. ниже представлены графики абсорбции (слева) и эмиссии (справа). Наибольшую интенсивность эмиссии имеет соединение **4в**.



Литература

1. Kaes C., Katz A. *Chemical reviews*, 2000, 100, 10, 3553.
2. Prokhorov A.M., Kozhevnikov D.N. *Chemistry of heterocyclic compounds*, 2012, 48, 1153

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-23-00539.

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Годзишевская А.А., Лопашина Е.П., Снегирёва А.А., Рябинкин Р.А.,
Черепихина Е.С., Курасова М.Н.

*Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы
117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6
e-mail: kovalevskaya2804@mail.ru*

Материалы на основе природных высокомолекулярных соединений являются интересным объектом для исследований. Включение в состав полимерных матриц катионов элементов платиновой группы обуславливает изменение физико-химических свойств материалов¹.

В работе были получены полимерные плёнки на основе хитозана, агар-агара и желатина с включением в состав катионов Pt(II), Pd(II), Rh(III) и Ir(IV)². Исследованы антиоксидантные свойства, термическая устойчивость, а также морфология поверхности плёнок методом сканирующей электронной микроскопии. Определены зависимости предела кратковременной прочности и максимального растяжения пленок, а также коэффициенты набухания в водных и буферных растворах от состава и возраста образцов.

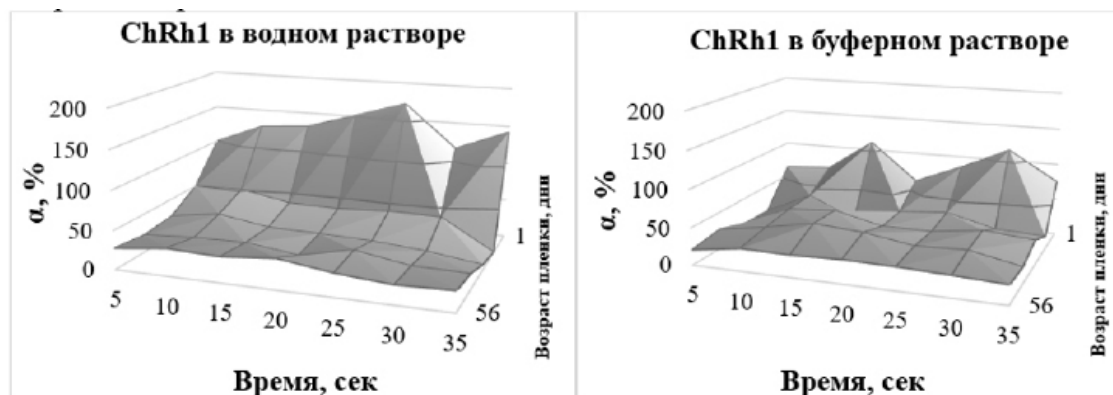


Рисунок 1. Динамика изменения коэффициента набухания плёнки ChRh1

Литература

1. Bastarrachea L., Dhawan S., Sablani S. S. Engineering properties of polymeric-based antimicrobial films for food packaging: a review // Food Engineering Reviews. – 2011. – Т. 3. – С. 79-93.
2. Godzishevskaya A. A. et al. Mechanical, antibacterial and antiproliferative properties of iridium-and rhodium-containing chitosan films // Известия Высших Учебных Заведений. Серия «Химия И Химическая Технология». – 2023. – Т. 66. – №. 8. – С. 92-98.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00022.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СОРБЦИОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПЕНОАКРИЛАМИДНЫХ ГЕЛЕЙ И НАНОСОРБЕНТОВ

Голованов Е.В.¹, Горшенев В.Н.², Колесов В.В.¹, Яковлева М.А.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова Российской академии наук,
125009, Москва, ул. Моховая 11,
e-mail: kasper_96.96@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
119334, Москва, ул. Косыгина 4

Сорбционные композиты на основе полимеров с сорбционными свойствами и сорбентов неорганической и органической природы, которые характеризуются размером макро, микро, мезо пор и высокой удельной поверхностью для проникновения сорбируемых веществ и сорбенты с функциональными группами, с которыми могут взаимодействовать сорбируемые вещества, актуальны для проведения практических работ по очистке загрязненных вод. Сорбционные композиты изготавливали микроволновым нагревом в течение 30-60 секунд суспензий, в состав которых входили компоненты для полимеризации полиакриламидного геля и дисперсионных сред различной природы. Из пеноакриламидных композитов отделяли образцы для определения сорбционных свойств по отношению к модельным растворам солей металлов. Пеноакриламидные композиты с неорганическими веществами: оксидом марганца и графенами исследовали методом КР по изменениям спектральных характеристик сорбционных компонентов от коллоидного до агрегативного состояний. Для применяемых различной природы сорбентов в (СК) определены характерные области функциональных связей, взаимодействующих с сорбируемыми веществами. Из органических соединений были рассмотрены хитозан, пиролизированные и окисленные отходы переработки растительного сырья. Возможность изготовления из (СК) сорбционных конструкций в форме гранул, сетей и других позволяют решать практические задачи по локализации и очистке загрязнённых вод.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер государственной регистрации темы исследования 122041400110-4).

РАЗРАБОТКА МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ ИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ АДсорбЦИИ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ CO₂ В ЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ

Головачева А.А.^{а, б}, Казарина О.В.^{а, б}, Марков А.Н.^а, Маркин З.А.^а

^а Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского (ННГУ),
603022, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина 23,
e-mail: a.golovachiova@yandex.ru

^б Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь 9, стр. 1

Диоксид углерода (CO₂) является одним из основных факторов глобального изменения климата, в тоже время CO₂ является широко распространенным, дешевым и возобновляемым источником углерода C1. Связывание CO₂ с трехчленными кольцевыми соединениями, такими как эпоксиды, посредством реакции циклоприсоединения является одним из наиболее широко изученных путей фиксации, вследствие преодоления термодинамической инертности молекулы CO₂ и 100% экономии атомов.

Пористые органические полимеры на основе ионных жидкостей (ПИЖ) являются многообещающими кандидатами для эффективной адсорбции и каталитического превращения CO₂ в циклические карбонаты. Введение фрагментов ионных жидкостей (ИЖ) в полимерную структуру позволяет объединить их преимущества: большая удельная площадь поверхности и высокая микропористость полимерной структуры эффективны для улавливания CO₂; ИЖ обладают сродством к CO₂, а их анионы являются активными нуклеофилами для раскрытия эпоксидного кольца.

Нами разработаны высокопористые полимерные катализаторы для конверсии CO₂ в циклические карбонаты на основе имидазолия с различными функциональными группами (-COOH, -NH₂, -OH и др.) и противоионами (-Cl, -Br, -I). Катализаторы обладают сшитой полимерной структурой, обладают высокой удельной площадью поверхности (до 750 м²/г) и обильной пористостью. Адсорбционная емкость полученных катализаторов достигает 0,83 моль/г CO₂, а выход целевого продукта более 90% при каталитической реакции в условиях 70 °С и 3 атм CO₂ происходит менее, чем за 5 ч.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации..

СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СЛОИСТОГО ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА СОСТАВА MgNiCo/AlFeY МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ, СОВМЕЩЕННОГО С МИКРОВОЛНОВО-ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКОЙ

Головин С.Н., Япыринцев М.Н., Лебедева О.Е.

*Институт фармации, химии и биологии,
Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия,
e-mail: golovin_s@bsu.edu.ru*

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), также называемые гидроталькитоподобными соединениями – класс природных и синтетических неорганических соединений, объединённых общей формулой $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]^{x-}$. В этой формуле M(II) и M(III) – катионы двух- и трёхвалентных металлов соответственно, а A^{n-} – n-валентный анион. Структура СДГ представляет собой систему из положительно заряженных гидроксидных бруситоподобных октаэдрических слоев, чередующихся с прослойками из анионов и молекул воды. Стабильность структуры обусловлена электростатическим взаимодействием между слоями и межслоевыми анионами. Данные соединения известны рядом полезных, и даже уникальных («эффект памяти») свойств.¹

Композиционная гибкость СДГ делает их перспективными соединениями для получения высокоэнтропийных материалов (ВЭ). На текущий момент главным образом синтезированы двух- и трехкатионные СДГ, в то время как в ВЭ СДГ содержится шесть и более катионных компонентов, однородно распределённых в кристаллической структуре. Предполагается, что при максимизации конфигурационной энтропии удастся стабилизировать систему и придать материалам совокупные свойства, которые ранее не проявлялись каждым элементом системы по отдельности.²

В настоящей работе представлен успешный синтез шестикатионного слоистого двойного гидроксида состава MgNiCo/AlFeY, полученного методом соосаждения, совмещённого с микроволново-гидротермальной обработкой. Синтезированный материал исследован методами рентгенофазового, элементного анализов, ИК-Фурье спектроскопии, а также изучено поведение образца при нагревании.

Список литературы

1. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. *Catalysis Today* 1991, **11**, 173.
2. Knorpp, A.J.; Zawisza, A.; Huangfu, S.; Borzi, A.; Clark, A.H.; Kata, D.; Graule, T.; Stuer, M. *RSC advances* 2022, **12**, 26362.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00182

ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Башлаев Л.А., Непряхина Е.Н., Булатова Д.А.

*Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева,
301650, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы 8,
e-mail: Elena-Golubina@mail.ru*

Разработка новых гидрофобных материалов является актуальной задачей.

В настоящем сообщении представлены данные по новым гидрофобным материалам на основе стеаратов, миристов, ди-(2-этилгексил)фосфатов *d*- и *f*-элементов, полученных методом межфазного синтеза на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Материал межфазных образований (ММО) формируется достаточно быстро. Извлеченный из системы и перенесенный на пластинку (стеклянную, алюминиевую, медную, железную) через 10 мин после приведения фаз в контакт, ММО является гидрофобным.

Установлено, что ММО обладает регулируемой смачиваемостью, которая, в частности, зависит от продолжительности формирования ММО. При увеличении времени синтеза гидрофобность ММО повышается, стремясь к некоторой постоянной величине. В ряду исследуемых органических кислот ММО на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов являются более гидрофобными, величина краевого угла достигает 135°. Исследовано влияние природы металла на краевой угол материала, перенесенного на разные подложки. Если в качестве разбавителя стеариновой кислоты используется 1,2-дихлорэтан, то независимо от природы металла получаемый ММО имеет краевой угол близкий к 90°. В случае толуола и гептана материал является гидрофобным, причем в случае гептана краевой угол больше. ММО на основе солей стеаратов *f*-элементов более гидрофобными, чем в случае *d*-элементов. В ряду *d*-элементов различие в смачиваемости незначительно и величина краевого угла близка к 120°. Более высокие значения краевого угла для ММО с *f*-элементами обусловлены большим количеством соли металла накопившейся в ММО, меньшим содержанием воды в составе материала, большей долей кристалличности, большей шероховатостью поверхности. В течение двух месяцев краевой угол ММО на основе стеарата цинка изменяется незначительно и равен 112°.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/104 от 27.09.2023 г. и Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках научно-го проекта лаборатории «Лаборатория «умных» материалов и технологий» проект № FSSM-2024-0005).

ОСТЕОКОНДУКТИВНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ СКАФФОЛДЫ НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛИРОВАННОГО ПОЛИКАПРОЛАКТОНА ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ

Голубчиков Д.О.^{а,б} Евдокимов П.В.^{а,в} Путляев В.И.^{а,в}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,
119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 73,

^бПервый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Институт
регенеративной медицины,
119048, Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2

^вМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3,
e-mail: golubchikovdo@my.msu.ru

Актуальной проблемой современной регенеративной медицины является создание материалов, которые смогут индуцировать восстановление поврежденной костной ткани, со временем полностью замещаясь на нативную кость. В дополнение к этому, важным параметром является остеокондуктивность имплантата, которая обеспечивается заданной пористой архитектурой. Наиболее перспективным способом формирования трехмерной архитектуры костных имплантатов является 3D печать из фотоотверждаемых материалов.

Композитные материалы, представленные в текущей работе, были получены на основе полимерной матрицы из метакрилированного поликапролактона, наполненного аморфным фосфатом кальция (АФК), который был стабилизирован триполифосфатом натрия¹. Добавка олеиновой кислоты позволила получить равномерное распределение частиц в объеме материала. Добавка АФК приводит к увеличению модуля Юнга и снижению краевого угла смачивания. Дальнейшее увеличение гидрофильности поверхности композита может быть осуществлено благодаря обработке в 1М лимонной кислоте и 0.05М гидроксиде натрия. Печать структуры гироида производилась на 3D принтере Ember Autodesk 3D printer с DLP проектором с максимумом излучения 405 нм. Также было показано, что статирование в среде DMEM не выявило значительного изменения pH, что позволяет провести дальнейшие испытания на клетках.

Литература

1. Zuev, D.M.; Golubchikov, D.O.; Evdokimov, P.V.; Putlyaev, V.I. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022, **67**, 940–951

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00219).

ВИЛЛЕМИТОВОЕ СТЕКЛО, КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Горбунов И.С.

Минерал виллемит нашел широкое применение в оптике и фотонике в качестве излучателя, благодаря своим люминесцентным и оптическим свойствам. Однако использованию природного виллемита в промышленности мешают определённые факторы, такие как отсутствие возможности контролировать длину волны люминесценции, редкость месторождений, а также неоднородность оптических свойств минералов из разных месторождений.

Решением проблемы может стать создание искусственного виллемита с возможностью контроля длины волны люминесценции с помощью полупроводниковых квантовых точек. Квантовые точки являются перспективным материалом в сферах фотоники, оптики, электронике и альтернативной энергетике, благодаря уникальным фотолюминесцентным свойствам, возникающим в следствии квантово-размерного эффекта. Создание такого композита поможет также решить такие проблемы квантовых точек, как наличие поверхностных дефектов, слабая люминесценция в стеклянной матрице без добавок, токсичность, а также коагуляцию и окисление. Данные проблемы решаются путем создания инертной оболочки из диоксида кремния на поверхности нанокристаллов.

В данной работе в качестве матрицы композита было выбрано виллемитовое стекло, так как оно обладает хорошими оптическими свойствами, прочностью и химической инертностью. В качестве наполнителя были выбраны квантовые точки типа ядро-оболочка CdSe@CdS , так как они обладают отличительными фотолюминесцентными свойствами и достаточно высоким квантовым выходом.

Таким образом целью данной работы является получение нанокompозита на основе виллемитового стекла, содержащего полупроводниковые квантовые точки CdSe@CdS .

ЭФФЕКТ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ НЕФТЯНОГО АСФАЛЬТА

Горбунова О.В., Арбузов А.Б., Гуляева Т.И.,
Бакланова О.Н., Лавренев А.В.

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
Нефтезаводская 54, Омск, 644040,
e-mail: oxana_gorbunova@inbox.ru*

Углеродные сорбенты могут быть синтезированы из углеродсодержащих материалов путем пиролиза и активации при повышенных температурах. Химическая активация КОН является одной из самых эффективных в развитии пористой структуры. Однако существуют особенности процесса (избыточное потребление щелочи, сложность равномерного смешения, необходимость стадии отмывки от активирующего агента), которые ограничивают масштаб ее применения. В последнее время предпринято много усилий для поиска быстрых, эффективных и простых технологий получения пористых материалов. В этой области набирает популярность механическая активация (МА).

В результате проведения исследования влияния МА на формирование пористой структуры углеродных материалов, показано, что стадия МА асфальта с КОН приводит к формированию углеродных образцов с более развитой пористой структурой. Обнаружено, что в результате МА происходит измельчение, однородное смешивание реагентов, а также развитие первичной пористости. Показано, что с ростом соотношения КОН/асфальт с 1 до 4 текстурные характеристики закономерно увеличиваются. Установлено, что благодаря МА можно снижать необходимое для эффективной активации соотношение количества КОН и углеродного предшественника до 1-2 и получать микропористые углеродные материалы с высокими значениями текстурных и адсорбционных характеристик. Кроме того, показано, что с уменьшением соотношения КОН/асфальт с 4 до 1-2 происходит снижение среднего размера пор и формирование преимущественно ультрамикропористых образцов, для которых при 0 °С и 1 бар адсорбционная ёмкость по CO_2 и CH_4 составила 5.6-5.9 и 2.2 ммоль/г, соответственно. Полученные результаты демонстрируют высокую адсорбционную способность пористых материалов из нефтяного асфальта. Таким образом, результаты работы имеют прямое отношение к решению проблемы загрязнения окружающей среды и расширяют существующие подходы к синтезу новых углеродных материалов для хранения энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и Высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

SiC ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОСИЛАНОВ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Городецкая А.В., Жигалов Д.В., Прохорцев В.В., Воробьев А.А., Драчев А.И.,
Блохина М.Х., Щербакова Г.И., Стороженко П.А.

*ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений»,
105118 Москва, ш. Энтузиастов 38.
e-mail: gorodetskaia@eos.su*

Бескерновые SiC волокна применяются в различных отраслях промышленности, таких как атомная энергетика, аэрокосмическая, автомобильная и др. Они обладают низкой плотностью, химической и коррозионной стойкостью, теплостойкостью.

В ГНИИХТЭОС получены волокна β -SiC на основе поликарбосиланов (ПКС). ПКС обладают высоким керамическим выходом и способностью к хорошему волокнообразованию^{1,2,3}. Методом расплавленного формования из ПКС были получены волокна, отверждение которых проводили при нагревании до 200°C на воздухе. Керамизацию волокон осуществляли в инертной атмосфере при нагревании в интервале температур 1100 – 1900°C.

Полученные волокна были исследованы методами СЭМ и рентгенофазового анализа. Установлено, что при температурной обработке до 1100°C образцы остаются рентгеноаморфными, а при дальнейшей обработке волокон до 1500°C по результатам порошковой рентгеновской дифракции установлено наличие фазы β -SiC.

Самую высокую прочность при растяжении показали β -SiC волокна термообработанные в вакууме до температуры 1500°C. Их прочность составила около 2000 МПа при диаметре волокна 10-25 мкм. При температуре 1700°C наблюдалось заметное разупрочнение волокон, что согласно СЭМ, связано с ростом зерен карбида кремния. При обработке до 1800 - 1900°C волокна β -SiC начинали спекаться.

Литература

1. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Музафаров А.М., Озерин А.Н., Воронина Н.В., Митрофанов М.Ю., Сидоров Д.В., Жигалов Д.В., Блохина М.Х., Гизуллина Э.М., Кузнецова М.Г., Полякова М.В., Юрков Г.Ю. Нанотехника, 2009, 4 (20), 7.
2. Flores O., Bordia R., Nestler D., Krenkel W., Motz G. Adv. Eng. Mater., 2014, 16. 6, 621
3. Joo Y.J., Joo S.H., Lee H. J., Shim Y.J., Shin D.G., Cho K.Y. Nanomaterials, 2021, 11, 2933

ДЕФЕКТЫ, ТЕРМОДИНАМИКА И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ РАДДЛСДЕНА-ПОППЕРА

Гробовой И.С., Сунцов А.Ю., Кожевников В.Л.

*Институт Химии Твердого Тела Уральского отделения Российской Академии Наук,
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская 91,
e-mail: grobovoy.vanya@yandex.ru*

Слоевые ферро-манганиты Раддлсдена-Поппера рассматривают в ряду перспективных кандидатов для термохимических накопителей энергии, кислородных мембран, а также в качестве термоэлектрических материалов. Для более полного понимания потенциала практического применения этих соединений требуется исследование их термодинамических свойств, а также особенностей электронного строения. В частности, знания о химии дефектов и зонной структуре оксидов являются базой для целенаправленной модификации их состава и получения материалов с желаемыми характеристиками.

В настоящей работе исследован ряд оксидов $\text{Sr}_4\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{10-\delta}$ ($x = 0, 0.5$ и 1). Образцы были синтезированы глицин-нитратным методом и аттестованы с помощью метода рентгеновской дифракции. Сочетанием методов термогравиметрии и йодометрического титрования было определено абсолютное содержание кислорода в образцах. Кулонометрическое титрование было применено для определения равновесных зависимостей относительной кислородной нестехиометрии $\delta = f(p(\text{O}_2), T)$. Расчет электронного спектра и термодинамических функций процессов формирования кислородных вакансий был осуществлен в рамках метода функционала электронной плотности (DFT).

На основе полученных экспериментальных данных и результатов первопринципных расчетов разработана и верифицирована модель равновесия дефектов. Рассчитаны теоретические спектры плотности состояний. Установлено, что образцы $\text{Sr}_4\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{10-\delta}$ обладают широкой областью кислородной нестехиометрии. При этом, наибольшей стабильностью и кислородной ёмкостью в исследуемом диапазоне $p(\text{O}_2)$ обладает фаза $\text{Sr}_4\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$. С использованием полученных зависимостей $\delta = f(p(\text{O}_2), T)$ рассчитаны парциальные мольные функции кислорода в $\text{Sr}_4\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{10-\delta}$ и оценены тепловые эффекты кислородного обмена.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда в рамках реализации гранта №22-19-00129

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СИЛОВОЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Грунин А.А., Сидоров Д.В., Курбаткина Е.И.

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов»
национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
Государственный научный центр Российской Федерации
(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ),
105005, Российская Федерация, г. Москва, ул. Радио, д. 17,
e-mail: grunin_aa@mail.ru*

Карбид кремния является перспективным полупроводником для современных силовых устройств за счет уникальных свойств: широкой запрещенной зоной, высокой критической напряженностью электрического поля и высокой скоростью дрейфа насыщения¹. Дополнительно, высокая теплопроводность и термостойкость позволяет устройствам на основе SiC работать на чрезвычайно высоких уровнях мощности, сохраняя при этом способность рассеивать большое количество выделяемого избыточного тепла. Сравнение свойств основных полупроводниковых материалов представлены на рисунке.

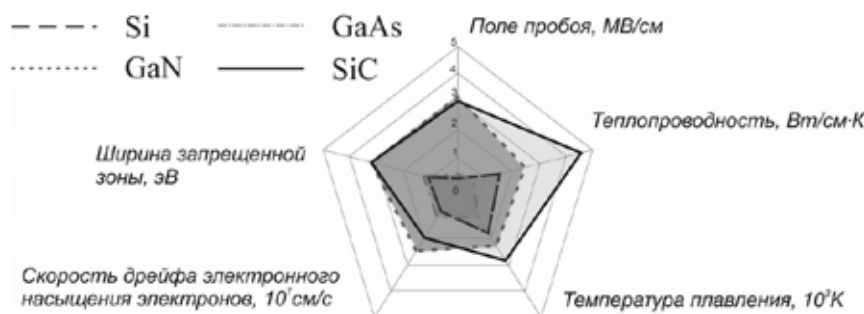


Рисунок 1. Основные физические свойства популярных полупроводников.

Современными способами получения SiC покрытий в микроэлектронике являются: выращивание кристаллов из конгруэнтного расплава или сублимацией; методом химического газофазного осаждения (ХГО). Проведенный анализ литературных данных² показал, что ХГО имеет ряд преимуществ: качество покрытий SiC за счет использования исходных соединений высокой чистоты; постоянное соотношение Si/C благодаря контролируемому содержанию веществ в газовой среде; непрерывная подача газовых смесей стабильного состава в проточных реакторах ХГО.

Устройства на основе SiC нашли применение в двигателях постоянного тока, асинхронных двигателях, синхронных двигателях, а также в гибридных и электрических транспортных средствах, в возобновляемых источниках энергии, импульсных источниках питания.

Литература

1. She X., Huang, A.Q, Lucia, O. et al. Review of Silicon Carbide Power Devices and Their Applications. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2017, **64**, 8193.
2. Сидоров Д.В., Грунин А.А., Шавнев А.А. Реализация технологии химического газофазного осаждения карбида кремния в электронике. Часть 1. Труды ВИАМ, 2024, **3**, 101.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ CsBX_3 ($\text{B} = \text{Pb}, \text{Mn}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Гущина В.А.^а, Сон А.Г.^а, Теплоногова М.А.^а, Егорова А.А.^а, Козюхин С.А.^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31
e-mail: gushchina.va@phystech.edu

За прошедшие годы активное развитие технологий биовизуализации открыло возможность раннего предупреждения различных заболеваний и диагностики с помощью флуоресцентной томографии¹. Одним из перспективных материалов, рассматриваемых для применения в различных биологических приложениях, являются полупроводниковые наночастицы, в частности, со структурой перовскита состава CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$), которые обладают превосходными физическими и оптическими свойствами, такими как высокая подвижность носителей, яркая флуоресценция в видимой области спектра и т.д.².

В данной работе предложена модифицированная методика получения перовскитных наночастиц состава CsBX_3 ($\text{B} = \text{Pb}, \text{Mn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)³. В зависимости от состава перовскитных наночастиц менялись их форма, размеры и значения параметров элементарной ячейки. Таким образом, данное исследование демонстрирует влияние изменения химического состава наночастиц перовскита на оптические свойства материала.

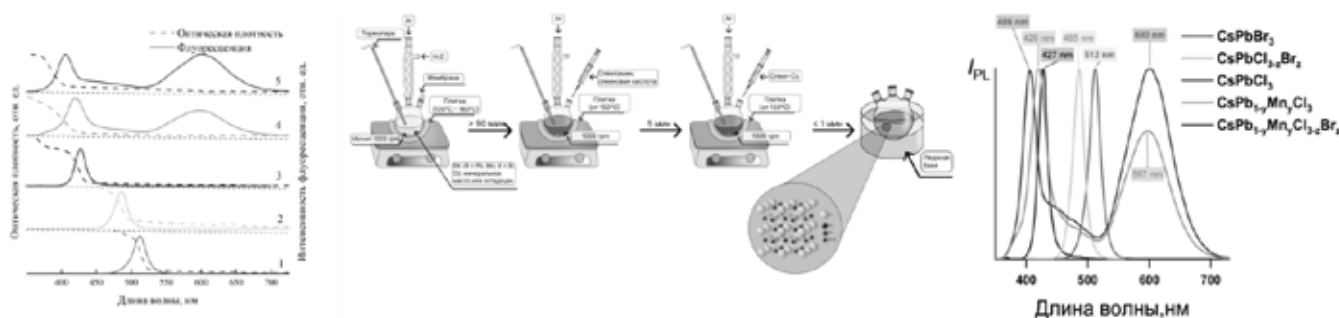


Рисунок 1. Спектры поглощения и эмиссии и схема синтеза методом горячей инъекции

Литература

1. Cheng L., Chi J., Su M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2023. № 11. P. 7970.
2. Pan Y., Zhang Y., Kang W. et al. // Mater. Adv. 2022. V. 3. P. 4053.
3. Gushina V. A., Son A. G., Egorova A. A. et al., Russ. J. Inorg. Chem. 6, 2024.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-19-00884 с помощью оборудования ЦКП ИОНХ РАН, г. Москва, Россия

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ФТОРСУЛЬФАТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОКСАЗОЛА

Даниленко Н.В., Луцук М.О., Плотников Е.В., Хлебников А.И.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия,
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30
e-mail: nadezhda.dani@gmail.com*

Производные бензоксазола являются известными ингибиторами ферментов, а также проявляют различные виды биологической активности –противоопухолевую, противовирусную, противовосзвенную, антигистаминную и другие [1]. Производные бензоксазола с заместителями в положении 2 также используются в медицине, в основном в качестве противоопухолевых препаратов. Эти факты позволяют предположить наличие биологической активности у фторсульфатных производных бензоксазола, полученных с использованием SuFEx реакции (рисунок 1) [2].

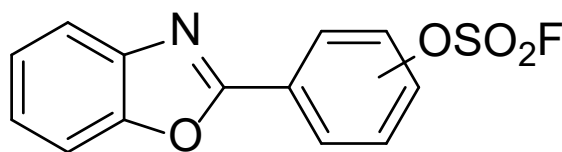


Рисунок 1. Фторсульфатные производные бензоксазола

Методом молекулярного докинга было исследовано ингибирующее действие производных на некоторые ферменты: ALK (киназа анапластической лимфомы R1275Q), sEH (растворимая эпоксидгидролаза), Rsk2 (N-терминальная киназа). Показано, что фторсульфатные производные бензоксазола располагаются в сайтах связывания перечисленных биомолекул благоприятно для проявления ингибирующих свойств.

Цитотоксичность полученных соединений проверялась нами экспериментально на нескольких линиях раковых клеток. Анализ чувствительности клеточных линий выявил значительно большую восприимчивость клеток рака молочной железы разных видов (MCF-7 и BT-474) к воздействию всех изученных соединений. Клетки линии PC-3 (рак простаты) оказались значительно более резистентными к воздействию. Исходя из полученных результатов, наиболее активным цитотоксическим агентом следует считать 2-(2-(фторсульфато)фенил)-бензоксазол.

Литература

1. Singh S., Veeraswamy G., Bhattarai D., Goo J.-I., Lee K., Choi Y., Asian J. Org. Chem., 2015, 4, P. 1338–1361.
2. Danilenko N.V., Lutsuk M.O., Patlasova S. E., Korotkova E. I., Khlebnikov A. I., Molbank, 2023, 4, M1746.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00460).

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Дедкова Д.А.

Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского,
241023, Брянск, ул. Бежицкая д.14,
e-mail: darinka.dedkova86@mail.ru

В настоящее время возникает необходимость определения концентрации тяжелых металлов в водных растворах в диапазонах 10^{-9} - 10^{-13} моль/л в различных отраслях, к сожалению большинство методов позволяющих количественно определять тяжелые металлы в указанном диапазоне концентраций отличаются дорогостоящей аппаратурой¹. Наиболее приемлемым является метод анализа основанный на инверсионной вольтамперометрии с применением твердотельных электродов². Конструкция твердотельного электрода показана на рисунке 1.

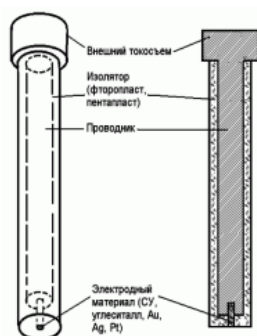


Рисунок 1. Конструкция электрода из твердых инертных материалов

Исходя из вышесказанного, была произведена разработка технологии производства стеклоуглеродного электрода для вольтамперометрического анализа тяжелых металлов в водных растворах, которая позволяет проводить измерения в низких диапазонах концентраций.

Литература

1. Дедкова Д.А., Лукашов С.В. Исследование параметров вольтамперометрического определения тяжелых металлов в водных растворах // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2021. – № 12. – С. 82-87.
2. Инверсионная вольтамперометрия: учебно-методическое пособие / В.И. Кочеров, А.Н. Козицина, А.В. Иванова, Т.С. Митрофанова, А.И. Матерн. Екатеринбург: УрФУ, 2010. 110С.

УЛЬТРАСТАБИЛЬНЫЕ НАНОВОЛОКНИСНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА И ПЕРОВСКИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Демина П.А.,^а Кожевников И.О.,^а Неплох В.В.,^б Сердобинцев А.А.^а

^а*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского,
 410012, Саратов, ул. Астраханская 83,
 e-mail: polina.a.demina@list.ru*

^б*Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет
 имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук,
 194021, Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, корп. 3, лит. А*

Перовскитные нанокристаллы состава CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) имеют выдающиеся характеристики, такие как высокий квантовый выход и узкая спектральная характеристика люминесценции, что делает их потенциально применимыми в качестве светодиодов, лазеров, солнечных элементов, люминесцентных солнечных концентраторов, фотодетекторов, подсветки дисплеев и др. Однако такие структуры крайне восприимчивы к влаге и атмосфере воздуха, их люминесцентные свойства быстро деградируют под их воздействием. Поэтому для сохранения их свойств целесообразна инкапсуляция этих наночастиц в защитные полимерные структуры для интеграции с прикладными источниками света. Следует отметить, что размер нанокристалла (диаметр около 5 – 10 нм) обеспечивает превосходные оптические свойства, причем при агломерации их эффективность теряется, поэтому инкапсулянт должен сохранять монотонную дисперсию массива наночастиц. При этом сопутствующей целью является разработка простой и удобной методики синтеза перовскитных наночастиц, обеспечивающей формирование, собственно, наноразмерных частиц и их одновременную инкапсуляцию.

В данной работе методом электроформования получены люминесцентные материалы на основе фторопласта и наночастиц перовскита состава CsPbBr_3 , сформированные из прекурсоров, вводимых в формовочный раствор. Было показано, что наночастицы CsPbBr_3 эффективно инкапсулируются в волокна диаметром 0.6 ± 0.1 мкм. Было продемонстрирована устойчивость материала к воздействиям внешних факторов: яркая люминесценция на длине волны 508 – 510 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ нм) сохранялась в течение по крайней мере 9 месяцев.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00481, <https://rscf.ru/project/24-23-00481/>.

ФОРМИРОВАНИЕ СЕНСОРНОГО СИГНАЛА В ДИОКСИДЕ ОЛОВА, ПОЛУЧЕННОМ ПЕРОКСИДНЫМ МЕТОДОМ

**Добровольский А.А.^{а,б} Михайлов А.А.^б Платонов В.Б.^а,
Приходченко П.В.^б Румянцева М.Н.^а**

*Химический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1с3*

*^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31,
e-mail: andrالدобр@mail.ru*

Пероксидный метод синтеза функциональных материалов позволяет получать из растворов золь гидропероксостаннатов р-элементов (Sn, Sb, Ge, Te) нанокристаллические оксиды с комплексом микроструктурных характеристик, оптимальных для использования в газовых сенсорах. Использование темплатов позволяет получать функциональные материалы с заданной морфологией и уникальными свойствами.

В рамках исследования пероксидным методом получены образцы SnO_2 с 3D (SnO_2 -3D-i) и квази-2D (SnO_2 -2D-i) (с использованием оксида графена (GO) в качестве «жертвенного темплата») морфологией, а также образцы сравнения прокаливанием $\beta\text{-SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (SnO_2 -ref-i). (i – температура отжига, 300 или 500 °C, время – 24 ч). SnO_2 -2D-500 обладает уникальными характеристиками (величина ОКР, удельная площадь поверхности). Методами КР-спектроскопии и ТПВ H_2 установлено наличие дефицита кислорода в синтезированных при 300 °C без GO образцах SnO_2 . Для SnO_2 -2D-300 не обнаружено дефицита кислорода, образец также не демонстрировал сенсорного отклика к CO (рис. 1, слева). В случае образцов, полученных при 500 °C SnO_2 -2D-500 демонстрировал величину отклика аналогичную 3D и значительно большую по сравнению с референсным образцом. Такие же закономерности получены для NH_3 (рис. 1, центр), в случае ацетона (рис. 1, справа) не наблюдается низкотемпературного максимума отклика для образцов SnO_2 , полученных при 300 °C.

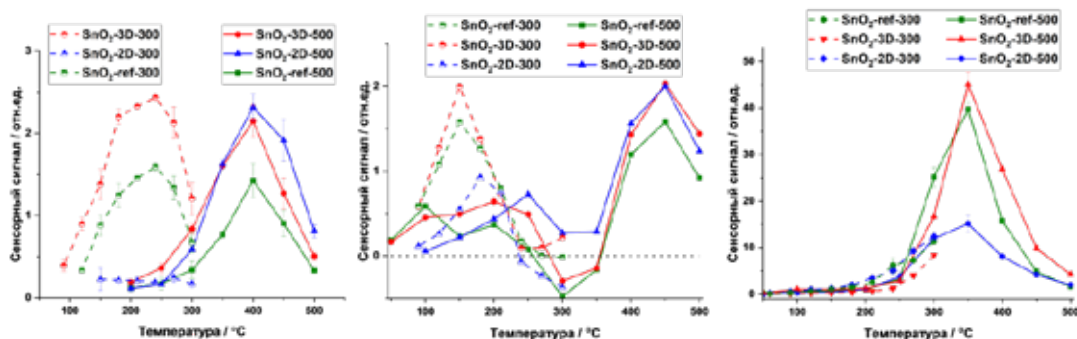


Рисунок 1. Температурные зависимости сенсорного отклика полученных материалов к CO (слева), NH_3 (в центре) и ацетону (справа)

ИННОВАЦИОННЫЙ МЕТОД ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ КАРБИДОВ Fe, Ti, Si, B

Докин Е.С.^а, Марков А.Н.^а, Капинос А.А.^а, Грачев П.П.^а, Воротынцев А.В.^а

*^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского 603022,
г.Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23
e-mail: e-dokin@yandex.ru*

Наночастицы карбидов Fe, Ti, Si, B впервые были получены с применением инновационного метода индукционной-потоковой левитации. Размеры получаемых с помощью технологии лежат в пределах от 3 нм до 1 мкм. Это достигается благодаря варьированию параметров синтеза наночастиц, таких как давление, мощность, тип и скорость потока газа-хладагента и реакционного газа¹. Наночастицы Fe₃C, TiC, SiC, B₄C получали с использованием аргона в качестве газа-хладагента (99,999%). В качестве источника углерода использовались различные газы, такие как метан, ацетилен, монооксид углерода, пары бензола. Морфология полученных наночастиц исследовалась SEM и TEM. Элементный и фазовый анализ изучались методами SEM-EDS, XRD, HRTEM. ICP-MS анализ показал высокую чистоту полученных NPs. Средний размер получен на основании данных SEM, TEM, XRD, DLS и BET. В исследовании показано, что метод ИПЛ позволяет получать наноразмерные порошки состава Fe₃C, TiC, SiC, B₄C с высокой степенью чистоты. Также определена зависимость состава от типа используемого газа-реагента.

Литература

Markov, A.N.; Kapinos, A.N.; Dokin, E., et al. Synthesis of Zinc Nanoparticles by the Gas Condensation Method in a Non-Contact Crucible and Their Physical–Chemical Characterization. *Nanomaterials* 2024, 14, 163. <https://doi.org/10.3390/nano14020163>

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FWSR-2022-008 и РНФ, проект 20-79-10097. Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

НАУЧНЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗГОТОВЛЕНИЮ УГЛЕПЛАСТИКА ВАКУУМНЫМ ФОРМОВАНИЕМ СЕМИПРЕГА

Донецкий К.И.^а, Пузырецкий Е.А.^б, Караваев Р.Ю.^а

^а НИЦ “Курчатовский институт – ВИАМ»,
105005, Москва, ул. Радио, д.17,
e-mail: doneckijki@viam.ru

^б Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева

Использование вакуумного (безавтоклавного) формования семипрегов при изготовлении полимерных композиционных материалов (ПКМ) актуально для решения проблемы упрощения и удешевления их производства. Проведён комплекс исследований углеродной ткани, связующего и семипрега на их основе, построены расчётные модели и проведено моделирование процесса вакуумного формования, выбраны оптимальные режимы изготовления углепластика.

Полученная модель позволяет проводить анализ изменения давления в преформе и определять предельное значение вакуума в углеродном наполнителе. Получена аппроксимация в виде экспоненциальной зависимости для функции зависимости уровня предельного вакуума от длины преформы и в виде степенной функции для зависимости времени вакуумирования от длины преформы. Обе аппроксимирующие функции дают величину достоверности более 96%:

$$P_{\text{предел.вак}} = 96,244e^{-0.015L}, \quad t_{\text{предел.вак}} = 18873L^{0.5111}$$

где $P_{\text{предел.вак}}$ – предельный уровень вакуума в преформе [%], L – длина преформы [м]; $t_{\text{предел.вак}}$ – время достижения предельного уровня вакуума в преформе [с].

Изготовленные по оптимальному режиму образцы углепластиков были исследованы на пористость и коэффициент наполнения. Сопоставление с предварительно выбранными (стандартными) режимами показывает, что оптимальный режим обеспечивает более низкую пористость ПКМ и меньшее время, потребное для его изготовления (таблица 1).

Таблица 1. Результаты исследования образцов углепластиков.

Режим изготовления	Пористость, %	Объёмная доля наполнителя, %	Время изготовления, мин.
Стандартный	0,7	62,5	1770
Оптимальный	0,1	61,8	465

Литература

- Донецкий К.И., Тимошков П.Н., Сафронов А.М., и др. Безавтоклавное формование препрегов. *Конструкции из композиционных материалов*. 2022. № 1. С. 29-34.
- Farhang L., Fernlund G. Experimental study of void evolution in partially impregnated prepregs// *Journal of Composite Materials*, Vol. 54, P. 1511 – 1523, 2019;
- Караваев Р.Ю., Гордилова Н.А., Донецкий К.И. Изготовление полимерных композиционных материалов на основе семипрегов. *Труды ВИАМ*. 2023. № 5. С. 64-74

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ СУСПЕНЗИЙ, СОСТОЯЩИХ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА

**Дорофеев А.А., Фадеев А.А., Самохин А.В., Синайский М.А.,
Калашников Ю.П., Алексеев Н.В., Литвинова И.С.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект, 49,
e-mail: adorofoev@imet.ac.ru*

Получение изделий сложной формы с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками быстроразвивающимися технологиями аддитивного производства невозможно без развития в направлении уменьшения у частиц металлических порошков размера зерна в структуре и повышения её однородности. Одним из возможных способов получения таких материалов является плазменная обработка предварительно гранулированных нанопорошков, полученных в результате плазмохимического синтеза.

Целью данной работы являлось получение механически прочных беспористых нанопорошковых микрогранул различных вольфрамсодержащих систем (W-Ni-Fe, W-Cu и W-C-Co) в диапазоне размеров от 20 до 70 мкм методом распылительной сушки суспензии, состоящей из наночастиц. В качестве исходного сырья в процессе гранулирования использовались нанопорошки указанных систем со средним размером 50-70 нм, полученные на установке плазмохимического синтеза нанопорошков, разработанной в ИМЕТ РАН¹. Экспериментальные исследования процесса распылительной сушки осуществлялись на лабораторной установке Buchi Mini Spray Dryer B-290, оснащенной циркуляционным газовым контуром Buchi B-295.

В процессе экспериментов исследовалось влияние состава суспензии: дисперсной среды, концентрации дисперсной фазы и связующего компонента, а также расхода суспензии, подаваемой в распылительную форсунку. В результате выполненных экспериментов была установлена возможность получения гранул различной формы с выходом фракции частиц с размером от 20 до 70 мкм до 80 %. Показано, что основными параметрами процесса распылительной сушки, определяющими выход целевой фракции, являлись концентрация связующего и расход суспензии.

Литература

1. Патент РФ № 2311225C1. Плазменная установка для получения нанодисперсных порошков. 2007 г.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 22-19-00112.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦИАНИДОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ ЖИДКИХ СРЕД

Драньков А.Н., Балыбина В.А., Савельева Н.Ю., Папынов Е.К.

*Дальневосточный федеральный университет,
690922, Россия, Владивосток, п. Аякс, 10, кампус ДВФУ,
e-mail: Artur.drankov@gmail.com*

В работе проведен синтез композитных материалов на основе смешанных ФЦ К-Со и К-Си в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом. Изучены сорбционные свойства полученных сорбентов по отношению к ^{137}Cs , извлекаемому из модельных растворов. В таблице 1 представлены значения коэффициентов распределения (K_p) ^{137}Cs при сорбции из модельных растворов с использованием различных промышленных сорбентов.

Таблица 1. Значения коэффициента распределения (K_p) ^{137}Cs на различных сорбентах

Наименование образца	Значения K_d ^{137}Cs , см ³ /г при сорбции из раствора		
	0,1 моль/дм ³ NaNO ₃	1,0 моль/дм ³ NaNO ₃	МВ/5
ФОЦ Cu-PE	22600	21800	38000
ФОЦ Co-PE	21800	11200	20800
БГЛ	19000±400	2400±100	-
КЛ(Хол)	1800±100	64± 3	-
NaA	680±20	20± 2	-
ФНС	84000±2500	60000±2000	-

Результаты исследования показывают, что наиболее высокими сорбционными характеристиками по отношению к ^{137}Cs обладает образец ФЦ К-Си-ПЭ, значение K_p для которого превышает значения для промышленно используемых сорбентов (табл. 1). Разработанные сорбционные материалы представляют перспективу для синтеза эффективных и практически востребованных селективных сорбентов, получаемых простым и дешевым способом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-01160.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ МАГНИЯ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ, ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Климашина Е.С.,^{а,б} Рассолова Ю.Р.,^б Бирюков А.С.,^б
Преображенский И.И.,^{а,б} Евдокимов П.В.,^{а,б} Путляев В.И.^{а,б}

^аФГБОУ ВО МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1,
e-mail: klimashina@inorg.chem.msu.ru

^бФГБОУ ВО МГУ имени М.В.Ломоносова, факультет Наук о материалах,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73

Близкие с химической точки зрения физиологические фосфаты представляют значительный фундаментальный интерес для разработки резорбируемых высокопористых материалов для инженерии костной ткани. Для реализации их инновационного потенциала нужно тщательно разрабатывать и/или подбирать методику синтеза новых порошков-аналогов физиологических фосфатов, всесторонне исследовать физико-химические свойства как порошкового, керамического, так и композиционного материала, механические свойства, биосовместимость *in vitro* и *in vivo* биоматериалов на их основе и макропористых каркасов¹. Заявляемый в рамках данного исследования новый вид высокопористых, разлагаемых биоматериалов на основе фосфатов магния (MgP), которые призваны не только восстанавливать поврежденную кость, но и оказывать глубокое терапевтическое воздействие на ремоделирование или терапию кости, получен с помощью 3D-печати впервые.

В материаловедческом аспекте задача связана с дизайном химического и фазового состава имплантатов. Требование резорбируемости предполагает перейти к более растворимым, по сравнению с фосфатами кальция (CaP), MgP материалам. Требование прочности имплантата, с точки зрения механики, предполагает, что такой материал будет обладать повышенной механической прочностью при сжатии как за счет более совершенной микроструктуры, так и за счет более высокой теоретической прочности по сравнению с традиционной CaP-керамикой. Инженерный аспект связан с реализацией остеокондуктивных свойств, которые определяются наличием связанной системы макропор (размером не менее 100 мкм), осуществляемой стереолитографической 3D-печатью.

Литература

1. Преображенский И. И., Филиппов Я. Ю., Евдокимов П. В., Путляев В. И. *Неорганические материалы*, 2023, **59**(5), 521.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 24- 29-00396, <https://rscf.ru/project/24-29-00396/>.

ФОРМИРОВАНИЕ $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ С АЛУНИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Еловигов Д.П.

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС,
199034, Санкт-Петербург, Россия
syncdima@mail.ru

В последние годы наблюдается активное изучение природных минералов и разработка новых функциональных материалов и технологий на основе их синтетических аналогов. Такой интерес, в первую очередь, обусловлен возможностью получения новых соединений с уникальными свойствами¹. Фосфаты надгруппы алунита представляют собой обширный класс неорганических соединений с химической формулой $AB_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, где A – Ce, La, Nb, Sm, Ca, Sr, Pb, Ba, Bi и B – Al, Fe, V, схожих по своим структурным параметрам кристаллической решетки². Актуальность получения и исследования таких фосфатов заключается в перспективе использования их, в частности, в качестве матриц для токсичных и радиоактивных отходов^{3,4}.

Представляют интерес исследования, направленные на изучение формирования соединений $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и определение предела смесимости x_{Fe} в структуре. Анализ научной литературы показал отсутствие данных о получении соединения $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алунитоподобной структурой в лабораторных условиях.

Используя методику синтеза $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях при температуре 200°C, описанную в работе⁵, и адаптируя ее для внедрения в систему железа, был получен ряд твердых растворов $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и определен предел смесимости x_{Fe} . Полученные образцы охарактеризованы методами РФА и СЭМ.

Литература

1. Kotova O. New adsorbent materials on the base of minerals and industrial waste. // Materials Science and Engineering. 2019. V. 613.
2. Bayliss, P. et al. Alunite supergroup: recommended nomenclature. // Mineralogical Magazine. 2010. V. 5. P. 919.
3. Owen D.N. et al. REE-, Sr-, Ca-aluminum-phosphate-sulfate minerals of the alunite supergroup and their role as hosts for radionuclides. // J. Amer. Mineral. 2019. V. 104. №. 12. P. 1806–1819.
4. Kolitsch U., Pring A. Crystal chemistry of the crandallite, beudantite and alunite groups: a review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. // J. Mineralog. And Petrolog. Sci. 2001. V. 96. P. 67.
5. Еловигов Д.П. и др. Формирование соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ со структурой вейлендита в гидротермальных условиях. // ЖНХ. 2022. Т. 67. №. 6. С. 782 – 793.

Автор выражает благодарность О.В. Проскуриной и В.В. Гусарову за помощь в обсуждении полученных результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 24-13-00445).

ОЦЕНКА ДОЛГОВЕЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ С УЧЕТОМ ПРОЦЕССОВ БИОПОВРЕЖДЕНИЯ

Каблов Е.Н.,^а Ерофеев В.Т.,^б Смирнов В.Ф.,^в Светлов Д.А.^г

^а*Российская академия наук,
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 14,
e-mail: info@pran.ru*

^б*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет,
Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26,
e-mail: erofeevvt@bk.ru*

^в*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Россия, 603022, Н.Новгород, проспект Гагарина, 23, Смирнов В.Ф.
e-mail: biodeg@mail.ru*

^г*ООО «Софт Протектор», Россия,
195030, г. Санкт-Петербург, ул. Химиков, д. 28,
e-mail: teflex@list.ru*

Практически все промышленные и строительные материалы могут подвергаться негативному воздействию микроорганизмов. В результате воздействия бактерий, мицелиальных грибов ухудшаются физико-химические свойства материалов и их товарный вид. Ущерб, причиняемый объектам в результате биоповреждений, составляет десятки миллиардов долларов ежегодно. Кроме того, микромицеты вызывают микозы у человека и животных, приводят к порче производимой пищевой продукции. Для повышения долговечности материалов и улучшения экологической ситуации в зданиях необходимо принимать меры, снижающие или исключаящие агрессивное биологическое воздействие.

Наши исследования, проводимые уже более 30 лет инженерами, химиками, биологами, физиками и медиками, охватывают: всестороннее и систематическое изучение биологической коррозии и сопротивления материалов в биологических средах, применяемых в современном строительстве и машиностроении; исследования биохимических процессов взаимодействия материалов и сред с установлением механизма данных реакций и вычленением физических и химических процессов; идентификацию и классификацию биологических сред, оказывающих разрушающее действие с выделением штаммов микроорганизмов; установление математических зависимостей биодеградации материалов с учетом температурных, влажностных, структурных и других факторов и разработка методов оценки и прогнозирования долговечности; изыскание эффективных методов повышения биологического сопротивления материалов, разработка методов биологической защиты зданий и сооружений с учетом ресурса надежности в эксплуатации; подготовку специалистов, способных управлять биохимическими процессами и обеспечивать безопасность зданий и сооружений.

ГЕТЕРОАНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЗЭ С ПЕНТАФТОРБЕНЗОЙНОЙ И 2,4,6-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТАМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

**Ефромеев Л.М.^{1,2}, Шмелев М.А.³, Вараксина Е.А.⁴,
Тайдаков И.В.⁴, Сидоров А.А.¹, Еременко И.Л.¹**

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

² НИУ ВШЭ факультет Химии, Москва, Россия

³Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики
социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН

⁴ Физический институт РАН им. П.Н. Лебедева
e-mail: lmefromeev@edu.hse.ru

Варьирование нековалентных взаимодействий позволяет направленно влиять на строение, химические и физические свойства веществ и материалов. Особенно принципиально их влияние при образовании полимерных структур координационных соединений с ароматическими лигандами [1].

В рамках данной работы исследовано строение и фотолюминесцентные свойства гетероанионных комплексов европия с анионами пентафторбензойной (Hpfb) и 2,4,6-триметилбензойной (H3Mebz) кислот с 1,10-фенантролином (Phen) и 2,2'-бипиридином (2,2'-bipy) в метаноле (MeOH), в этаноле (EtOH) или в смеси метанола с бензолом (C₆H₆). Получен ряд соединений различного состава: [Eu₂(3Mebz)₂(pfb)₄(Phen)₂](MeOH)₂, [Eu₂(3Mebz)₁(pfb)₅(Phen)₂](MeOH)₂, [Eu₂(3Mebz)_{0,8}(pfb)_{5,2}(Phen)₂](MeOH)₂, [Eu₂(3Mebz)₂(pfb)₄(Phen)₂](C₆H₆)₂, [Eu₂(3Mebz)₁(pfb)₅(2,2'-bipy)₂], [Eu₂(pfb)₆(Phen)₂](EtOH)₂. Выявлено, что основными структурообразующими мотивами для всех соединений являются перекрывания систем типа арен-перфторарен и многочисленные Н-Ф водородные связи.

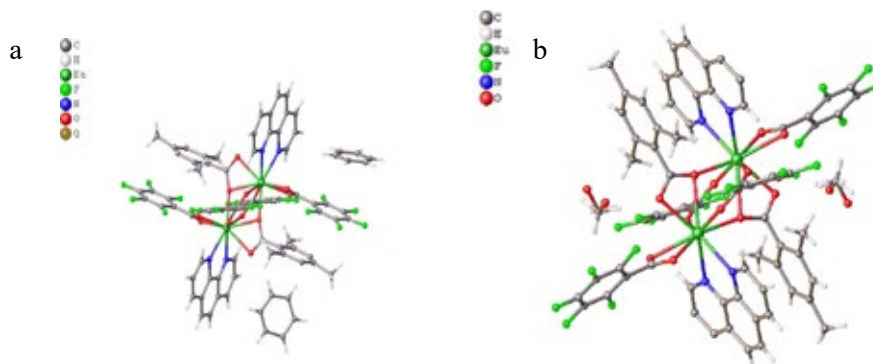


Рисунок 1. Строение соединения [Eu₂(3Mebz)₂(pfb)₄(Phen)₂](MeOH)₂ (a), [Eu₂(3Mebz)₂(pfb)₄(Phen)₂](C₆H₆)₂ (b).

Стоит упомянуть, что в случае использования бензола, меняется геометрия комплекса и наблюдается трёхпалубное $\pi \dots \pi$ взаимодействий. В то время как использование хелатирующего 1,10-фенантролина приводит к образованию комплексов, где анионы 3Mebz⁻ ориентированны относительно 1,10-фенантролина. Были изучены фотолюминесцентные свойства полученных соединений РЗЭ. Наибольший квантовый выход наблюдался для молекулярного комплекса [Eu₂(3Mebz)₂(pfb)₄(Phen)₂](C₆H₆)₂ и составил 38%, что указывает на значительное влияние стабилизации кристаллической упаковки соединения за счёт $\pi \dots \pi$ взаимодействий.

Литература

[1] М.А. Shmelev, et al. – Materials, 2020, 13, 5689

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект номер 22-73-10192)

ПОЛИКАРБОСИЛАНЫ И КОМПОНЕНТЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**Жигалов Д.В., Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Прохорцев В.В.,
Городецкая А.В., Блохина М.Х., Воробьев А.А.**

*ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений»
105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38
e-mail: Zhigalov@eos.su*

Создание новых композиционных материалов на основе карбида кремния, способных длительно работать в окислительной среде при температурах до 1500⁰ С, является важной задачей для создания перспективных авиационных и космических изделий, узлов и агрегатов ядерной техники и автомобилестроения¹.

Поликарбосиланы (ПКС) – предкерамические кремнийорганические поли(олиго)меры, которые используют для получения компонентов (волокна, матрица, связующие, покрытия) для изготовления SiC_f/SiC_m, C_f/SiC_m композиционных материалов (КМ)².

В ГНИИХТЭОС разработаны способы синтеза ПКС² и МПКС модифицированных соединениями тугоплавких металлов (Zr, Hf, Ta)¹, а также соединениями алюминия и иттрия³. Установлено, что полученные ПКС и МПКС можно использовать не только для получения SiC-керамики, они также обладают волокнообразующими свойствами и пригодны для расплавленного формования и получения SiC волокон⁴.

Методом расплавленного формования ПКС и МПКС были переработаны в полимерные волокна, отверждены в атмосфере воздуха при температуре до 220 °С. Последующим пиролизом в вакууме или аргоне при температуре до 1100 – 1900 °С были получены бескварцевые керамические SiC волокна⁴.

SiC волокна исследовали методами СЭМ и РФА. Прочность волокон достигала 3200 МПа, при диаметре волокон 8 – 18 мкм⁵.

Литература

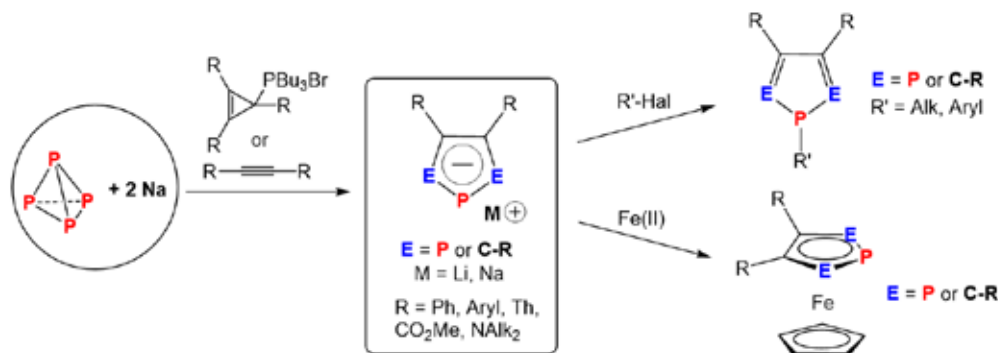
1. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A. et al. Russ Chem Bull, 2020, 69(5), 875–884. doi.org/10.1007/s11172-020-2844-1.
2. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A. et al, J. Inorg. Mater. 2020, 56(3), 304–308. doi:10.1134/S0020168520030188
3. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A. et al. NMPT-5. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 848 (2020) 012081. doi:10.1088/1757-899X/848/1/012081.
4. Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I. 2021 J. Phys.: Conf. Ser. 1758 012039. doi:10.1088/1742-6596/1758/1/012039.
5. Прохорцев В.В., Стороженко П.А. и др. IX Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». 2022, Суздаль, 74-75.

ФОСФАЦИКЛОПЕНТАДИЕНИД АНИОНЫ - СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Загидуллин А.А., Безкишко И.А., Хризанфоров М.Н., Милюков В.А.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, Казань, академика Арбузова,
e-mail: zagidullin@iopc.ru*

Фосфациклопентадиенид (фосфолид) анионы представляют собой универсальные строительные блоки для создания фосфорорганических молекулярных материалов с практически полезными каталитическими, оптическими, люминесцентными и магнитными свойствами.¹ Разработка удобных методов синтеза фосфолид анионов и их производных путем функционализации элементарного (белого) фосфора P_4 представляет значительный интерес.²



Разработан атом-эффективный метод получения 1-моно-,³ 1,2-ди-⁴ и 1,2,3-трифосфолид-⁵ анионов из белого фосфора P_4 , щелочных металлов и неперелечных соединений (алкинов и циклопропенильных солей). Взаимодействие с различными алкилгалогенидами приводит к образованию новых P -гетероциклов, а именно 1-моно-, 1,2-ди- и 1,2,3-трифосфолов. Реакция с комплексами железа(II) была использована как удобный способ синтеза ряда новых фосфаферроценов.⁶ Также получены первые результаты по применению производных фосфолидов (фосфолов и их [4+2] циклоаддуктов) для конструирования люминесцентных материалов и гомогенных катализаторов асимметрических реакций.⁷

Литература

1. A. Zagidullin et al. *Russ. Chem. Rev.* 2014, **83**, 555; *Mendeleev Commun.* 2013, 23, 117.
2. A. Zagidullin, A. Petrov, I. Bezkishko et al. *Russ. Chem. Bull.* 2021, **70**, 1260.
3. E. Oshchepkova et al. *Dalton Trans.* 2018, **47**, 11521; *Inorg. Chem. Comm.* 2021, **134**, 108949.
4. A.A. Zagidullin, M.N. Khrizanforov et al. *J. Organomet. Chem.* 2021, **956**, 1221222.
5. I. Bezkishko, A. Zagidullin, A. Petrov et al. *J. Organomet. Chem.* 2017, **844**, 1.
6. A. Zagidullin et al. *Inorg. Chem. Front.* 2022, **9**, 2608; *Chem. Eur. J.* 2022, **28**, e2022030.
7. A. Zagidullin et al. *Dalton Trans.* 2019, **48**, 4677; *Catal. Today* 2017, **279**, 142.

АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МАГНИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БАУ-А И АГ-3

Звеков А.А., Иванов А.В., Каленский А.В.

*Кемеровский государственный университет, 650000,
Кемерово, ул. Красная, 6
e-mail: zvekova@gmail.com*

Разработан способ получения магнитных углеродных материалов, включающий стадии осаждения оксалата железа (II) в присутствии пористой углеродной матрицы и термолиз соли в атмосфере продуктов разложения с образованием магнетита. Формирование магнетита показано методом рентгенофазового анализа. Методика продемонстрирована на примере углеродных матриц в виде активированных углей БАУ-А и АГ-3.

Параметры пористой структуры ($S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность, V_{Σ} – суммарный объем пор, $V_{\text{микро}}$ и $V_{\text{мезо}}$ – объемы микро- и мезопор соответственно, D_{pores} – средний диаметр поры), определенные методом низкотемпературной адсорбции азота, а также удельные адсорбции насыщенных паров бензола ($A_{\text{НПБ}}$) и метиленового синего из водного раствора по ГОСТ 4453-74 ($A_{\text{МС}}$) для исходных (БАУ-А и АГ-3) полученных магнитных материалов (БАУ-А-М и АГ-3-М) представлены в таблице 1:

Таблица 1. Свойства полученных магнитных углеродных материалов

№	Образец	$A_{\text{НПБ}}$, мг/г	$A_{\text{МС}}$, мг/г	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	D_{pores} , Å
1	БАУ-А	250	100	576	0.280	0.185	0.074	19
2	АГ-3	185	152	621	0.317	0.129	0.067	20
2	БАУ-А-М	230	68	426	0.282	0.132	0.134	26
3	АГ-3-М	136	143	370	0.279	0.068	0.141	30

Получены изотермы адсорбции фенола и нитробензола на исходных и магнитных активированных углях. Сделан вывод, что нанесение магнетита не приводит к ухудшению адсорбционных характеристик активированных углей, в частности активность угля АГ-3 по метиленовому синему практически не снижается, предельная адсорбция фенола на магнитном активированном угле БАУ-А-М меньше на 26% чем на исходном БАУ-А, а предельная адсорбция нитробензола – на 34%.

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ

Зеленцов Д.О., Попов А.В., Теллер Е.В., Краснова О.С., Петрова Ю.Ю.

*Сургутский государственный университет,
628412, Сургут, проспект Ленина, 1
e-mail: zelentsov_do@surgu.ru*

Наночастицы, модифицированные поверхностно-активными веществами (ПАВ), представляют интерес в области исследований, направленных на разработку эффективных реагентов для химических методов увеличения нефтеотдачи. Известно, что наночастицы в присутствии ПАВ образуют стабильные дисперсии и способны адсорбироваться на стенках нефтяного коллектора, изменяя его смачиваемость и тем самым способствуя увеличению нефтеизвлечения.

В работе исследовали ПАВ различной природы: анионный – додецилсульфат натрия (SDS), катионный – цетилтриметиламмония бромид (СТАВ), неионогенный – Tween 80 и амфотерный – кокамидопропил бетаин. Использовали 3 вида наночастиц: Al–O (смесь Al, γ -Al₂O₃ и шпинели) и Ti–O (смесь фаз рутила и Магнелли), полученные плазма динамическим синтезом, а также углеродные наночастицы (C-NPts), полученные плазменной переработкой технического асфальта. Влияние ПАВ на стабильность дисперсий наночастиц изучали методами динамического и электрофоретического светорассеяния путем измерения размеров и дзета-потенциала, соответственно. Концентрацию мицеллообразования и межфазное натяжение на границе с *n*-гексаном исследовали методами кондуктометрии и тензиометрии, соответственно.

Было показано, что для стабилизации наночастиц Al–O и C-NPts в водных дисперсиях перспективны мицеллярные растворы SDS и СТАВ, поскольку они способствуют образованию частиц с дзета-потенциалом $\sim |80|$ мВ. Наночастицы Ti–O образуют стабильные агрегаты размером 270-300 нм в 10-50 мМ СТАВ.

Предполагается, что стабилизация C-NPts в растворах ПАВ определяется гидрофобными взаимодействиями между «хвостами» ПАВ и поверхностью наночастиц, а стабилизация оксидных наночастиц Al–O и Ti–O – собственным зарядом их поверхности. Так при разноименных зарядах поверхности наночастиц и ионогенного ПАВ адсорбция обусловлена электростатическими взаимодействиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-20016.

ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РОДИЯ В КОНЦЕНТРАТ ОТ СОСТАВА ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ (ЦПЗ)

Зелях Я.Д.,^{а,б} Воинков Р.С.,^а Тимофеев К.Л.,^а Мамяченков С.В.^б

^а Уралэлектромедь, 624091, Верхняя Пышма, проспект Успенский 1,
e-mail: zyuad@uralcopper.com

^б Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, улица Мира 19.

Цементат производства золота (ЦПЗ) образуется в цикле гидрохимического аффинажа золота из отработанных растворов с целью минимизации их безвозвратных потерь. ЦПЗ содержит благородные металлы и примеси (таблица 1) и отличается переменным составом^{1,2}.

Таблица 1. Состав ЦПЗ, %

Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Cu	Te	Fe	Se	S
36-58	2,7-4,2	12-22	2,9-5,6	0,9-7,5	0,3-3,5	3,6-5,7	0,2-1,1	0,3-2,4	3,4-8,1

В процессе внедрения новой технологической схемы окислительного обжига цементата для перевода родия в малорастворимую в «царской водке» форму Rh_2O_3 и его селективного выделения в отдельный обогащенный концентрат³, установлено, что в интервале температур 550-850 °С и времени обжига 3-12 часов наибольшая степень окисленности достигается при $T=850$ °С в течение 3 ч. При увеличении содержания родия в ЦПЗ повышается его выход в нерастворимый остаток (Рис.1). При этом отмечено, что при снижении концентрации примесных элементов, вероятно экранирующих родий от окисления, извлечение также растет (Рис.1, оп 5).

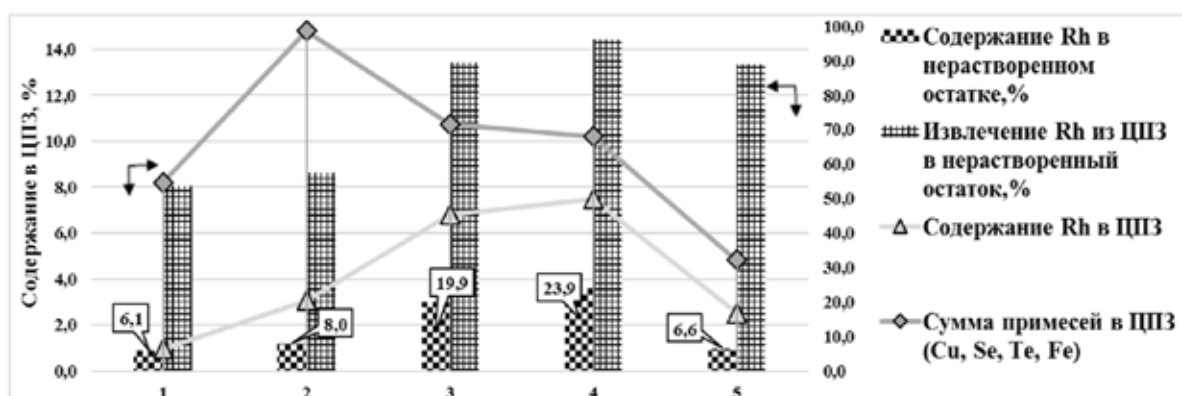


Рис 1. Зависимость извлечения Rh в нерастворимый остаток от содержания в ЦПЗ

Литература

- 1 Лебедь А.Б. Аффинаж золотосеребряных сплавов на ОАО «Уралэлектромедь»: учебное пособие / А.Б. Лебедь, Г.И. Мальцев, С.В. Мамяченков. Екатеринбург: УрФУ, 2015. 160 с.
- 2 Федоров, И. А. Родий / И. А. Федоров. – М.: Наука, 1966. – 276 с.
3. Зелях Я.Д., Воинков Р.С., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И. Получение концентрата родия из цементата золота. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(3):27–37. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-3-27-37>

МАГНЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА В СИСТЕМЕ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Золотова М.О.^а, Никитин П.И.^а, Синолиц А.В.^{а,б}

^а *Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38*

^б *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Косыгина, 19
e-mail: sinolits@geokhi.ru*

Наночастицы магнетита (MNP) рассматриваются в качестве платформы для доставки лекарственных веществ, ввиду их биосовместимости, простоты получения и наличия у них суперпарамагнитных свойств, делающих возможным определение их содержания в различных средах по магнитному сигналу и управления их распределением в организме с помощью магнитных полей. Для получения прочных комплексов с лекарственными веществами MNP модифицируют, при этом изменяются свойства их поверхности и, следовательно, их способность проникать через ткани организма, в частности, через клеточные мембраны. Коэффициент распределения веществ в системе вода-*n*-октанол считается одной из важнейших характеристик гидрофильности/липофильности малых и крупных молекул и применяется для моделирования проникновения вещества через клеточную мембрану, однако по отношению к наночастицам применяется значительно реже ввиду трудности определения наночастиц.

С применением разработанного в лаборатории Биофотоники ИОФ РАН метода MPQ (Magnetic Particle Quantification)¹ нами предлагается способ определения коэффициента распределения MNP в двухфазных системах по магнитному сигналу. В данной работе изучали распределение MNP с различным функциональным составом поверхности в системе вода-неполярное вещество (1,2-дихлорэтан, толуол, гексан, *n*-октанол).

С помощью предлагаемого метода MPQ возможно определять коэффициент распределения MNP в системе несмешивающихся жидкостей по магнитному сигналу, что позволит оценивать степень проникновения MNP через клеточную мембрану или через гематоэнцефалический барьер. Коэффициент распределения MNP зависит от состава поверхности и электрокинетического потенциала суспензии, а также от диэлектрической проницаемости органической фазы.

Литература

1. Zolotova, M.O.; Znoyko, S.L.; Orlov, A.V.; Nikitin, P.I.; Sinolits, A.V. Efficient Chlorostannate Modification of Magnetite Nanoparticles for Their Biofunctionalization. *Materials (Basel)*. **2024**, *17*, 349, doi:10.3390/ma17020349.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ АПКОНВЕРСИОННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-X-Y}\text{Yb}_Y\text{Ho}_X\text{Si}_6\text{O}_{26}$

Зуев М.Г.,^а Васин А.А.,^а Ильвес В.Г.,^б Соковнин С.Ю.^{б, в}

^аИнститут химии твердого тела Уральского отделения

Российской Академии Наук,

620108, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91,

e-mail: e-mail: zuev@ihim.uran.ru

^бИнститут электрофизики УрО РАН,

620016, Екатеринбург, Амундсена, 106

^вУральский федеральный университет,

620002, Екатеринбург, Мира, 19

В докладе рассмотрены новые апконверсионные люминофоры состава $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-X-Y}\text{Yb}_Y\text{Ho}_X\text{Si}_6\text{O}_{26}$ в виде микро- и нанопорошков, полученные нами впервые золь-гель методом, а также путем испарения электронным пучком мишеней из спеченных микрообразцов. Нанопорошки имеют аморфную структуру и средний размер ~26 нм. Спектры Stokes фотолюминесценции показали, что при переходе от микро- к наносостоянию образца $\text{Sr}_2\text{Y}_{7.795}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.005}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ происходит увеличение интенсивности в зеленой области и уменьшение в красной и ИК области. Предположительно, данное явление связано с увеличением заселенности ионов на излучательных уровнях с высокими энергиями. Изучена антистоксовая люминесценция микро- и нанопорошков при различных мощностях накачки лазером с длиной волны 980 нм. Установлено, что этот процесс является двухфотонным и при переходе образца из микро- в наноразмерное состояние происходит увеличение эффективности процесса антистоксовой люминесценции. Цвет свечения становится зеленым.

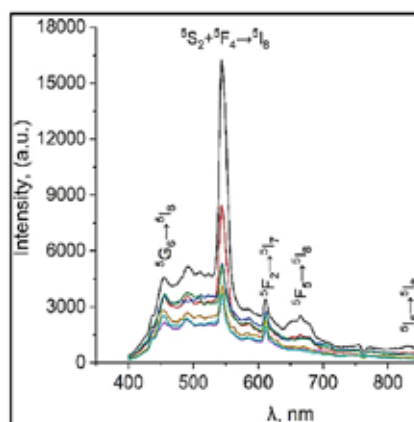


Рисунок 1. Спектр антистоксовой фотолюминесценции наноаморфного люминофора $\text{Sr}_2\text{Y}_{7.74}\text{Yb}_{0.25}\text{Ho}_{0.01}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ при различных мощностях накачки.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием ИХТТ УрО РАН № 124020600004-7 и частично поддержана РНФ, проект 22-19-00239.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО TiO_2 ДОПИРОВАННОГО Mn

Зыков Ф.М., Карташов В.В.

Уральский Федеральный университет, †
620002, Екатеринбург Мира 19,
e-mail: zikov.fm@yahoo.com

Повышение фотокаталитической активности катализаторов на основе диоксида титана является актуальной задачей современного фотокатализа. Один из способов повышения фотоактивности материала является модифицирование структуры различными катионами, например марганцем.

Методика получения наноструктурированных покрытий органическом описана ранее в работе¹. Для получения допированных покрытий были выбраны следующие условия: напряжение - 30 В, время анодирования от 40 до 120 минут, концентрации $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в электролите варьировались от 0 до 1М. Термообработка проводилась при температуре 400°C в течение 1 часа со скоростью нагрева-охлаждения 1°C/мин в воздушной атмосфере.

Полученные образцы были исследованы с использованием сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской спектроскопии, а также измерена внешняя квантовая эффективность (ВКЭ). На рисунке 1 показаны результаты измерения ВКЭ, свойства покрытий подтверждаются исследованиями².

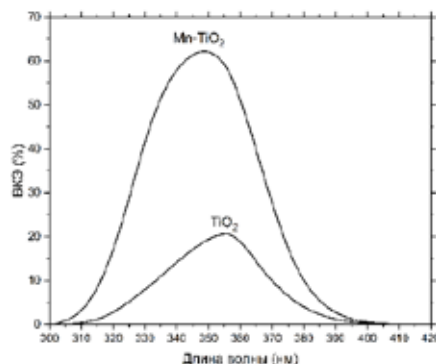


Рисунок 1. Внешняя квантовая эффективность допированного и недопированного наноструктурированного оксида титана

Литература

1. Y.V. Yuferov et.al Applied Surface Science, 2022, 573, 151366.
2. Michalska-Domanska et.al Materials, 2023, 16, 2707.

Работа выполнена в рамках соглашения с Министерством науки и высшего образования № 075-03-2023-006 от 16.01.2023 (номер темы FEUZ-2023-0014)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОСИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВАЖНЫХ (АЗА)ГЕТЕРОЦИКЛОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аль-Итхави В.К.А.,^{а,б} Аль-Саммаррайи И.Ш.А.,^{а,б} Никонов И.Л.,^{а,в,г} Ковалёв И.С.,^а Копчук Д.С.^{а,в}, Сантра С.,^а Зырянов Г.В.,^{а,в} Рану Б.Ч.^{а,д}

^а Уральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, Мира 19

^б Технологический университет Ирака, г. Багдад, Ирак
^в Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург, 620137, Екатеринбург, Софьи Ковалевской 22/20
^г Уральский государственный лесотехнический университет,
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт 37

^д Школа химических наук, Индийская ассоциация развития науки,
Джадавпур, Калькутта, Индия
e-mail: g.v.zyrianov@urfu.ru

Промышленный и лабораторный органический синтез связан высоким потреблением энергоресурсов и с образованием большого количества отходов, состоящих главным образом из растворителей. Внедрение в лабораторную и промышленную практику т.н. «зеленых методов», в том числе процессов механосинтеза,¹⁻³ позволяет осуществлять химические превращения зачастую без использования растворителей, токсичных катализаторов, а также при комнатной температуре и за короткий промежуток времени.

В рамках доклада нами будут представлены некоторые показательные результаты, наработанные нашим коллективом в области синтеза перспективных (аза)гетероциклов (флуорофоров, лигандов и биоактивных молекул), а также некоторых функциональных материалов (полимеров и их пост-модифицированных производных) с использованием механосинтеза.

Литература

1. Al-Ithawi W. K. A., Khasanov A. F., Kovalev I. S., Nikonov I. L., Kopchuk D. S., Platonov V. A., Santra S., Zyryanov G.V., Ranu B.C. *Polymers*, 2023, Article № 1853
2. Krusenbaum A., Grätz S., Tigineh G. T., Borchardt L., Kim, J. G. *Chemical Society Reviews*, 2022, **51**, 2873.
3. Cuccu A., De Luca L., Delogu F., Colacino E., Solin N., Mocci R., Porcheddu A. *ChemSusChem*, 2022, Article e202200362.

Работа выполнена в рамках Мегагранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-1118 от 29 июня 2022 г.).

ГИДРОФОБНЫЕ МАГНИТНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ ИЗ ЖИДКИХ СРЕД

**Иванов Н.П., Расторгуев В.Л., Мармаза П.А., Сероштан А.И.,
Шичалин О.О., Драньков А.Н., Папынов Е.К.**

*Институт наукоёмких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет,
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10
e-mail: ivanov.np@dvfu.ru*

Загрязнение нефтью морских акваторий в регионах интенсивной добычи ископаемых видов топлива несет серьезную угрозу для безопасности водных экосистем. Нефтесорбенты для ликвидации нефтяных загрязнений должны обладать свойствами селективности, высокой емкости и возможности быстрого сбора с поверхности воды.

В данной работе предложен сорбционный материал на основе меланина, модифицированного композитным покрытием из магнитных частиц Fe_3O_4 в матрице слоистого двойного гидроксида Zn-Al-СДГ, интеркалированного различными органическими лигандами (дифрактограммы приведены на Рис 1а). Интеркаляция Zn-Al-СДГ стеаратом натрия позволяет добиться требуемого свойства гидрофобности (Рис. 1б). В процессе модификации материала сохраняются высокие значения сорбционной емкости по отношению к нефти ВСТО (Рис. 1в). Материалы перспективны для дальнейшего применения в качестве нефтесорбентов ввиду высокой емкости, гидрофобности и магнитной восприимчивости.



Рисунок 1. Дифрактограммы модифицированных материалов (а), контактные углы поверхности губчатого материала и воды (б), и значения емкости поглощения различных абсорбтивов модифицированными материалами (в)

Работа поддержана грантом ПАО НК «Роснефть» в рамках проекта «Химическая инженерия селективных магнитных сорбционных материалов для ликвидации нефтяных разливов и контроля экологического загрязнения окружающей среды».

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОАКТИВНЫХ (Е)-(4-АРИЛБУТ-1-ЕН-3-ИН-1-ИЛ)-о-КАРБОРАНОВ

**Идрисов Т.А.,^а Мосеев Т.Д.,^а Вараксин М.В.,^{а,б}
Цмокалюк А.Н.,^а Чупахин О.Н.,^{а,б} Чарушин В.Н.^{а,б}**

^а Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, 620002 Екатеринбург, Россия

^б Институт органического синтеза им. Постовского УрО РАН,

ул. С. Ковалевской, 22, 620990 Екатеринбург, Россия

e-mail: timofey.moseev@urfu.ru

Направленный синтез π -сопряженных органических производных *C*-замещенного *орто*-карборана – перспективное направление в разработке люминесцентных материалов с настраиваемыми эмиссионными свойствами. Например, для (Е)-(4-арилбут-1-ен-3-ин-1-ил)-*о*-карборанов **1–4** (рисунок 1), получаемых по ранее разработанному Cu(I)-катализируемому сочетанию винилацетиленового производного *о*-карборана с арилбороновыми кислотами, характерен полихромизм люминесценции (рисунок 2).

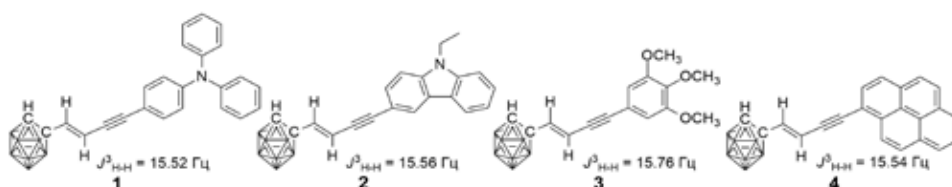


Рисунок 1. (Е)-(4-арилбут-1-ен-3-ин-1-ил)-*о*-карбораны

В настоящей работе квантово-химическими расчетами были установлены электронные переходы, обуславливающие эмиссионные картины соединений **1–4**, в т. ч. триплетные состояния (таблица 1).

Таблица 1. Результаты расчетов TD-DFT для **1**

Электронные переходы	Вклад	Характеристики
$S_0 \rightarrow S_1$	ВЗМО \rightarrow НСМО	85% $E = 3.3241$ эВ
	ВЗМО \rightarrow НСМО+4	5% $\lambda = 373$ нм $f = 1.4384$
$S_0 \rightarrow S_2$	ВЗМО \rightarrow НСМО+1	75% $E = 4.1238$ эВ
	ВЗМО \rightarrow НСМО+2	4% $\lambda = 300$ нм $f = 0.0170$
$S_0 \rightarrow S_3$	ВЗМО-1 \rightarrow НСМО+3	9% $E = 4.4154$ эВ
	ВЗМО \rightarrow НСМО+4	79% $\lambda = 280$ нм $f = 0.2145$
$S_0 \rightarrow T_1$	ВЗМО-1 \rightarrow НСМО+1	28% $E = 1.8202$ эВ
	ВЗМО \rightarrow НСМО	64% $\lambda = 680$ нм $f = 0.00$
$S_0 \rightarrow T_2$	ВЗМО-7 \rightarrow НСМО+4	15% $E = 3.0284$ эВ
	ВЗМО-1 \rightarrow НСМО	23% $\lambda = 409$ нм $f = 0.00$
	ВЗМО \rightarrow НСМО+4	32%
$S_0 \rightarrow T_3$	ВЗМО-1 \rightarrow НСМО+3	16% $E = 3.269$ эВ
	ВЗМО \rightarrow НСМО+3	48% $\lambda = 379$ нм $f = 0.00$

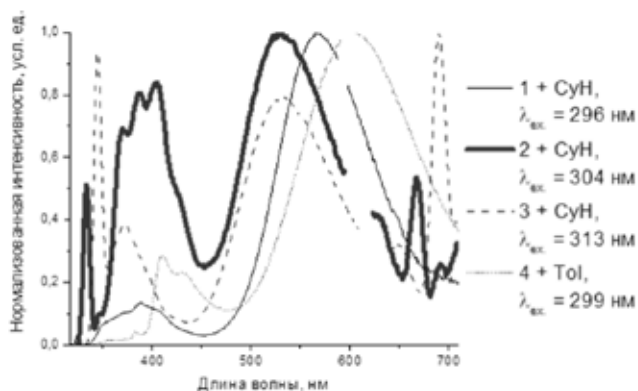


Рисунок 2. Спектры эмиссии растворов соединений **1–4** ($C = 10^{-5}$ М; 25 °С)

Таким образом, разработанный синтетический подход позволяет получать перспективные фосфоресцентные люминофоры фотофункциональных материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-20023, <https://rscf.ru/project/24-13-20023/>.

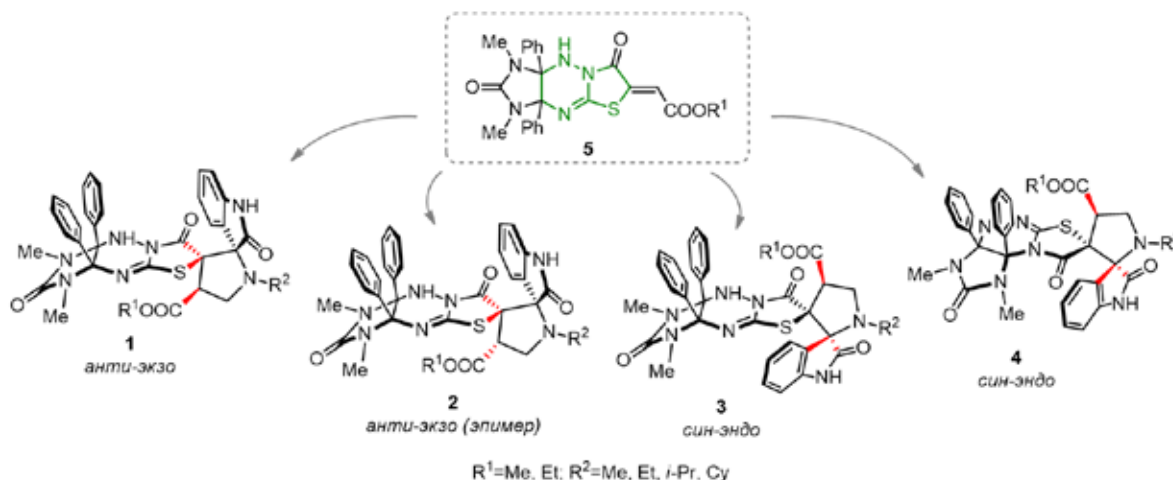
СИНТЕЗ НОВЫХ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСИНДОЛА И ПУТИ ИХ НАПРАВЛЕННОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ В ОСНОВНЫХ СРЕДАХ

Измest'ев А.Н., Газиева Г.А.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: nebeli@mail.ru*

Спиросочлененные с пирролидиновым циклом оксиндолы — ценный класс гетероциклических соединений, ставший популярным с начала XXI века с момента обнаружения ценных фармакологических свойств у ряда природных алкалоидов¹. За два десятка лет появились синтетические спиропирролидиноксиндолы, обладающие выраженными антипролиферативными и иммуномодулирующими свойствами.

Нами разработаны эффективные подходы к направленному получению четырех серий изомерных диспироциклических имидазотиазолотриазин-пирролидин-оксиндолов **1–4** на основе реакции [3+2]-циклоприсоединения азометиновых илидов к функционализированным имидазотиазолотриазинам **5** и различных перегруппировках и трансформаций получаемых циклоаддуктов в новые изомеры².



Изменение условий проведения реакций, а также порядок проведения отдельных стадий позволяют направленно получать каждый из изомеров **1–4** в индивидуальном виде.

Литература

1. Zhao Y., Bernard D., Wang, S. *BioDiscovery*, 2013, **8**, e8950.
2. Izmet'ev A. N., Vinogradov D. B., Kravchenko A. N., Kolotyckina N. G., Gazieva G. A. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, 24(22), 16359.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-01252.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА CaCl_2

Иншакова К.А., Бродский В.А., Рудаковская Е.Г., Малькова Ю.О.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: inshakova.k.a@muctr.ru*

На производстве хлорида кальция¹ путем растворения карбонатной породы в соляной кислоте побочными продуктами являются хлориды Fe^{3+} , Al^{3+} и Mg^{2+} . Целью работы является определение наиболее эффективного типа высокомолекулярных веществ для использования в процессе электрофлотационного (ЭФ) и фильтрационного (Ф) выделения загрязняющих примесей Fe^{3+} , Al^{3+} и Mg^{2+} в виде малорастворимых соединений из технологического раствора CaCl_2 . pH среды модельных растворов в диапазоне pH 6,5 – 7,0. Эффективность извлечения (α , %) представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Раствор, г/л: CaCl_2 – 300; Примесь, мг/л: Fe^{3+} – 50; Al^{3+} – 10; Mg^{2+} – 10	α , % (ЭФ)			α , % (ЭФ и Ф)			С(ост.), мг/л (ЭФ и Ф)		
	Fe^{3+}	Al^{3+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Mg^{2+}
Без добавок	74	20	0	99,9	97	1	0,05	0,3	0,1
Superfloc C-454 (К)	77	94	18	91	93	47	4,50	0,70	5,30
Praestol 2540 (А)	81	87	41	99,7	99,9	18	0,15	0,01	8,20
Praestol 2500 (Н)	38	71	5	96	93	6	2	0,7	9,4
Септапав (К)	4	6	12	95	99	12	2,5	0,1	8,8
NaDDS (А)	7	4	4	95	53	7	2,5	4,7	9,3
ПЭО-1500 (Н)	6	4	20	99	99	9	0,5	0,1	9,1
Бетапав А1214.30 (Амф.)	77	45	9	98	57	10	1	4,3	9
$i_v = 0,6$ А/л, $t = 30$ мин., С(ПАВ, флок.) = 5 мг/л.									

Наибольшая α для примесей достигается в присутствии флокулянта Praestol 2540 (анионный). Электрофлотационный процесс не эффективен с добавлением ПАВ, так как образуются слишком мелкие частицы дисперсной фазы (менее 50 мкм)². Фильтрация повышает α Fe^{3+} и Al^{3+} до 99% и выше, С(ост.) – 0,15 и 0,01 мг/л соответственно.

Литература

1. Меркушов С.Г., Воробьев Н.Ф. Патент 2601332 РФ, 2016.
2. Brodskiy V.A., Kolesnikov A.V., Malkova Yu. O., Kisilenko P.N., Perfileva A.V. Technological solutions and experience of industrial processing of liquid acid-alkaline waste // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4 P. 34– 42. doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-034-042.

СИНТЕЗ ИМИДАЗОТИАЗОЛОТРИАЗИНОВ И ИХ ТРАНСФОРМАЦИЯ В ИМИДАЗОТИАЗИНОТРИАЗИНЫ

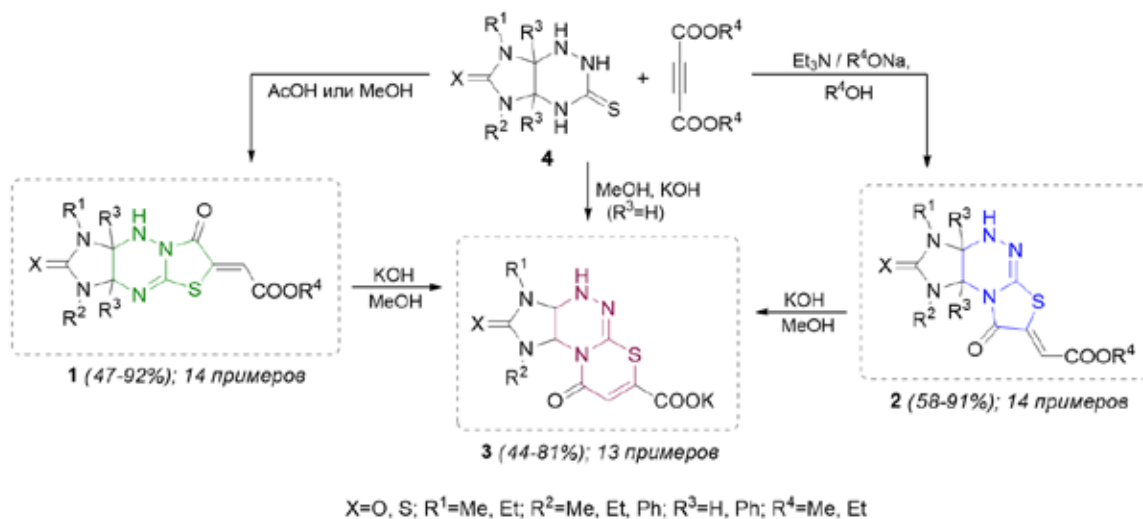
Исаков С.С.,^{а,б} Измestьев А.Н.,^а Газиева Г.А.^а

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9,
e-mail: sergisakoff@yandex.ru

Перегруппировки и трансформации гетероциклических соединений играют важную роль в органической химии и дают широкие возможности в синтезе новых гетероциклических систем¹.

В данной работе предложены эффективные высокоселективные методы получения трех различных гетероциклических систем **1–3** на основе региоселективной циклизации имидазо[4,5-*e*]триазин-3-тионов **4** с эфирами диалкилацетилендикарбоновой кислоты и направленной трансформации получаемых имидазо[4,5-*e*]тиазоло[3,2-*b*]триазинов **1** и имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*]триазины **2** в имидазо[4,5-*e*][1,3]тиазино[2,3-*c*]триазины **3** (схема).



Найденные условия селективного образования исходных имидазотиазолотриазинов **1**, их изомеризации в структуры **2**, а также трансформации в структуры **3** позволили получить широкий ряд соединений каждой гетероциклической системы в индивидуальном виде.

Литература

1. El Ashry E. S. H., Nadeem S., Shah M. R., El Kilany Y. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2010**, 101, 161.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 23-73-01252.

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ ФАЗЫ Ti_3SiC_2 , АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫМИ ВОЛОКНАМИ C/SiC

**Истомин П.В., Истомина Е.И., Надуткин А.В., Беляев И.М.,
Грасс В.Э., Морохина А.О., Баёва О.Г.**

*Институт химии ФИЦ Коми научный центр УрО РАН,
167982, Сыктывкар, Первомайская, 48*

Существует большая потребность в конструкционных керамических материалах для жёстких условий эксплуатации, способных обеспечить высокий эксплуатационный ресурс узлам и агрегатам технических систем в условиях комбинированного действия сильных разрушающих факторов – высоких и ультравысоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. Одним из перспективных кандидатов для такого использования являются кремнийсодержащие МАХ фазы, в частности, Ti_3SiC_2 .

В настоящей работе представлены результаты наших исследований по синтезу керамоматричных композитов на основе МАХ фазы Ti_3SiC_2 , армированных композитными волокнами C/SiC со структурой “сердцевина–оболочка”. Был использован, инновационный подход, основанный на сочетании процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и инфильтрации реакционного расплава, реализующихся в ходе одноосевого горячего прессования образцов при температуре 1350–1400 °С и давлении менее 5 МПа. Главной отличительной особенностью подхода являлось использование реакционных слоевых композиций, составленных из чередующихся листов титановой фольги, полимерной плёнки, наполненной SiC, и армирующей ленты, состоящей из композитных волокон C/SiC (см. рис. 1). Изучено влияние армирующих волокон на микроструктуру и фазовый состав полученных керамических материалов.

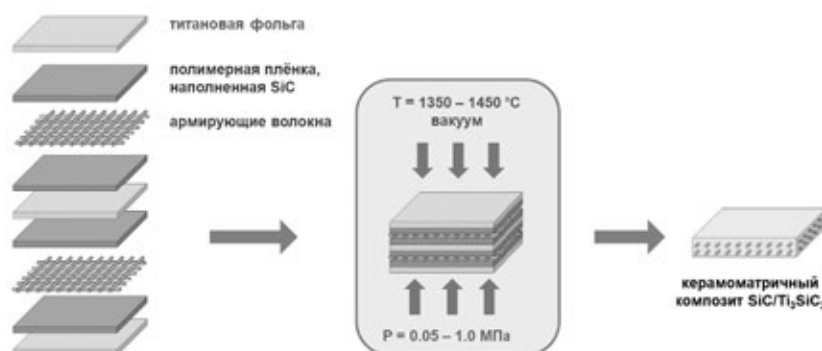


Рисунок 1. Схема получения керамического материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-29-00629 (<https://rscf.ru/en/project/23-29-00629/>).

НАНЕСЕНИЕ ТИТАНОВОГО ПОКРЫТИЯ НА КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА C/SiC С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

**Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Баёва О.Г.,
Морохина А.О., Грасс В.Э., Тарасов В.О.**

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167000, Сыктывкар, ул. Первомайская 48,
e-mail: istomina-ei@yandex.ru*

Керамоматричные композиты с матрицей на основе SiC, армированные непрерывными углеродными волокнами обладают повышенным комплексом прочностных характеристик. Такие материалы считаются одними из наиболее перспективных материалов для жёстких условий эксплуатации, спектр применения которых довольно широк – от теплонагруженных элементов космических летательных аппаратов и ракетных двигателей до фрикционных дисков высокоскоростного железнодорожного транспорта. Несмотря на это, широкое внедрение армированных углеродными волокнами керамоматричных композитов в сферу практического использования сдерживается сложностью их изготовления, которая обусловлена необходимостью формировать однородную и полностью беспористую керамическую матрицу в условиях крайне ограниченного доступа матричного материала в пространство между армирующими волокнами. Ключевая идея данной работы - использовать волоконные армирующие элементы как единственный источник матричного материала, для того чтобы сформировать из него методами спекания под давлением однородную беспористую керамическую матрицу на основе SiC, равномерно распределённую в массиве регулярно ориентированных углеродных волокон без необходимости внесения матричного материала в пространство между волокнами. Для реализации данного подхода в данной работе представлены результаты внесения спекающих добавок путем нанесения титанового покрытия на композитные волокна C/SiC с применением золь-гель технологии. И в частности, золь-гель технология, основанная на использовании в качестве прекурсоров комплексы типа $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-29-00392 (<https://rscf.ru/en/project/23-29-00392/>).

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА – ЦЕННОГО ПРОДУКТА НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Кабанова В.С., Шелия В.О., Курганова Е.А., Фролов А.С.

*Ярославский государственный технический университет,
150023, Ярославль, Московский проспект 88,
e-mail: kabanovavs@ystu.ru*

Метилэтилкетон (МЭК) – ценный, коммерчески важный продукт основного органического и нефтехимического синтеза, широко используемый в полимерной, лакокрасочной, кожевенной, нефтеперерабатывающей промышленности. Существующие технологии^{1,2} получения данного соединения характеризуются низкими выходами и селективностью образования целевого продукта.

В этой связи актуальной задачей является разработка эффективной технологии получения МЭК как альтернативной уже имеющимся и устраняющей их недостатки. Предложен гидропероксидный способ получения МЭК совместно с фенолом, состоящий из трех стадий:

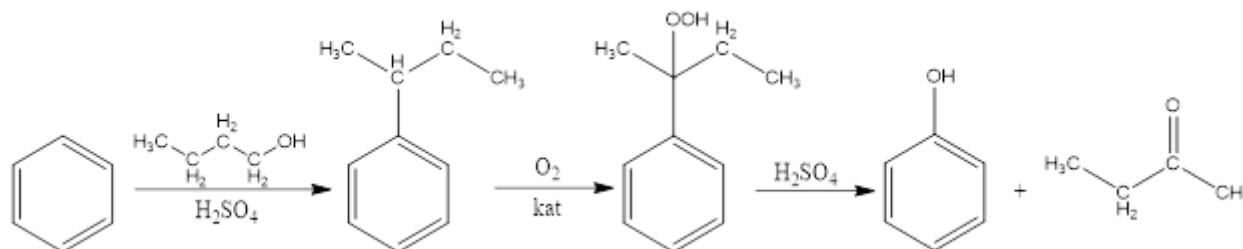


Схема 1.

Исходный *втор*-бутилбензол получен алкилированием бензола *n*-бутанолом с выходом более 90 %. Исследованы закономерности аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола до его гидропероксида в присутствии гидропероксидных инициаторов, органических фталимидных катализаторов, а также в отсутствие каких-либо добавок. Изучено влияние различных технологических параметров на процесс кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола до фенола и МЭК. Целевые продукты выделены из реакционной массы с выходами свыше 80 %. Структуры промежуточных и целевых продуктов подтверждены с использованием современных физико-химических методов анализа. Составлены математические (кинетические) модели процессов окисления *втор*-бутилбензола до гидропероксида и его разложения.

Литература

1. Патент США №4075128. Preparation of methyl ethyl ketone. Оpubл. 21.02.1978.
2. Патент РФ №482434. Способ получения алифатических насыщенных кетонов. Оpubл. 30.08.1975.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ БИОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ УСТРАНЕНИЯ ДЕФЕКТОВ КОСТНОЙ ТКАНИ

Каймонов М.Р., Сафронова Т.В.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1,
e-mail: M.R.Kaimonov@yandex.ru*

Современные тенденции отечественного медицинского материаловедения набирают обороты импортозамещения, обуславливая поиски альтернативных подходов к получению эффективных в применении, качественных и доступных биоматериалов. Силикатная биокерамика представляет высокий интерес благодаря лучшим показателям биоактивности в испытаниях *in vitro/in vivo*, в сравнении с кальцийфосфатной. С другой стороны, керамика, включающая кальцийфосфатную и силикатную составляющие, обладает синергетическим эффектом. Как правило, такие композиционные материалы получают с использованием биостекольных порошков. Применение водного раствора силиката натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ (ВРСН) в качестве связующего при создании биосовместимых керамических материалов на основе порошков синтетических фосфатов кальция (ФК) позволяет достичь уникальных свойств конечного продукта.

В работе был изучен новый подход получения композиционного биосовместимого керамического материала на основе синтетических фосфатов кальция и водного раствора силиката натрия, предназначенного для устранения дефектов костной ткани.

Керамические биоматериалы были получены из подготовленных высококонцентрированных суспензий (ВКС) на основе синтетических ФК: гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП), трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ), пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ПФК).

Керамические материалы после обжига при 1000°C включали натрий кальциевый силикат $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ и в небольшом количестве фазу β -ренанит $\beta\text{-NaCaPO}_4$. Относительная плотность полученных материалов после обжига при 1000°C составила $\approx 28\%$. Установлено, что прочность как на изгиб, так и сжатие соответствует пределу прочности для губчатой кости. Биосовместимость подтверждена в испытаниях *in vitro*.

В ходе работы был предложен новый метод получения композиционной биокерамики на основе синтетических фосфатов кальция и водного раствора силиката натрия, предназначенного для устранения дефектов костной ткани.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Калмахелидзе М.В., Муханова Е.А.

*Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия,
e-mail: kalmahelidze@sfedu.ru*

Металлорганические каркасы (МОК) находят широкое применение для доставки лекарств. Важным параметром для сорбции лекарств в них является размер пор¹ и размерность каналов. В нашем исследовании проведен топологический анализ МОК с целью оценки возможности использования их для некоторых активных молекул, используемых для лечения онкологических заболеваний.

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета («Приоритет 2030»).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ НАПРАВЛЕННОЙ ДОСТАВКИ 5-ФУ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ

Капустина О.В.

*Дальневосточный федеральный университет,
690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10
e-mail: kapustina.ov@dyfu.ru*

Системы направленной доставки (СНД) представляют собой новый способ введения лекарственных препаратов, позволяющих снизить токсичность и повысить эффективность проводимого лечения, ограничить область введения препарата. Такой подход особенно актуален при проведении химиотерапии.

Одним из наиболее используемых препаратов для проведения химиотерапии является 5-фторурацил (5-ФУ). Его применение ассоциировано с миелосупрессией, гепато-, нефро- и кардиотоксичностью, ладонно-подошвенная эритродизестезией.

Снижение токсического эффекта 5-ФУ возможно при использовании систем направленной доставки лекарственных средств. Подход заключается в сорбции биосовместимой матрицей препарата, погружение в полость с последующим медленным воздействием 5-ФУ на опухоль. За счет снижения дозы и локализации воздействия предполагается минимизация негативных последствий¹.

В работе был осуществлен синтез силиката кальция различными методами (микроволновая и гидротермальная обработка). Так же была использована раковина морского ежа в качестве источника кальция. Основные характеристики полученных СНД представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение основных показателей для образцов

	МВ- CaSiO_3 (морск. еж)	МВ- CaSiO_3	ГТ- CaSiO_3
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	3,700	6,392	4, 211
Сорбционная емкость при $\text{pH}=3$, $\text{мг}/\text{г}$	0,651	0,750	0,762
Длительность вымывания препарата	11 дней	0,17 дней	11 дней
Количество вымытого 5-ФУ	40%	14%	41%

Литература

1. A. M. El-Kady, M. M. Farag. Bioactive Glass Nanoparticles as a New Delivery System for Sustained 5-Fluorouracil Release: Characterization and Evaluation of Drug Release Mechanism. Journal of Nanomaterials, 2015. – P. 1-11.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ ФОСФОРА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Караваяев С.Е., Ксенофонов Н.А., Занин А.А., Тарасова Н.П.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., 9,
e-mail: karavaevstas27@gmail.com*

Красный фосфор, представляющий собой полимерную аллотропную модификацию фосфора, имеет значительное промышленное применение [1]. Наиболее широко используется высокотемпературный метод получения красного фосфора, характеризующийся длительностью, потерями тепла, громоздкостью аппаратного оформления, пожароопасностью, а в случае присутствия паров воды сопровождающийся образованием токсичных фосфина и фосфорных кислот [2].

Ранее был исследован радиационно-химический синтез фосфорсодержащих полимеров с помощью γ - и β -излучения, в котором, в зависимости от состава реакционной среды и типа ионизирующего излучения, достигалась конверсия белого фосфора до 87 % [3–5]. Главным недостатком данных процессов является потенциальная опасность радионуклидов, используемых в качестве источника излучения высоких энергий, для человека и окружающей среды. Альтернативным способом инициирования полимеризации элементного фосфора может являться воздействие ускоренных электронов [6].

В ходе работы образцы очищенного элементного (белого) фосфора в водной среде облучали ускоренными электронами с использованием ускорителей LINS-02-500 (ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН) и УЭЛВ-10-10-С-70 (ЗАО «ИНТЕХ»), поглощённая доза составила 150–4000 кГр, конверсия при этом составила 5,4–49,1 %. Необходимо отметить тенденцию к замедлению скорости процесса при значениях поглощённой дозы более 2000 кГр. В перспективе предполагается исследовать влияние параметров реакционной среды на возможность достижения более высоких степеней конверсии.

Литература

1. Шечков Г.Т. *Ползуновский вестник*, 2011, **4-2**, 206.
2. Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Волошина А.Д., Бадеева Е.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г. *XXI век. Техносферная безопасность*, 2019, **4**, 410.
3. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Вилесов А.С., Шевченко В.П., Бяков В.М. *Доклады Академии наук*, 2008, **423**, 767.
4. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Занин А.А. *Доклады Академии наук*, 2013, **449**, 420.
5. Tarasova N.P., Zanin A.A. *Pure and Applied Chemistry*, 2019, **91**, 671.
6. Тарасова Н.П., Костин Е.М., Занин А.А., Кривобородов Е.Г. *Успехи в химии и химической технологии*, 2023, **3**, 39.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ 23-23-00543 «Фундаментальные основы синтеза высокомолекулярных фосфор- и серосодержащих соединений с заданными эксплуатационными свойствами».

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НОВОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО СЛОИСТОГО СУЛЬФИДА-ГИДРОКСИДА ГРУППЫ ВАЛЛЕРИИТА

Карпов Д.В., Борисов Р.В., Лихацкий М.Н., Карачаров А.А.

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИХХТ СО РАН),
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/24
e-mail: denikarp@mail.ru*

В работе представлены результаты изучения структуры нового синтетического сульфида-гидроксида, полученного в гидротермальных условиях, в которых ранее нами были получены синтетические валлерииты и точилиниты¹. На основании данных рентгеновской порошковой дифрактометрии и микродифракции электронов с одиночной частицы установлено, что новая фаза является несоразмерной гибридной структурой и, подобно валлериитам, состоит из чередующихся турбостратно разупорядоченных 2D-слоев гидроксидной LDH-подобной и сульфидной халькозиноподобной подрешеток с общим параметром «с» (рисунок 1).

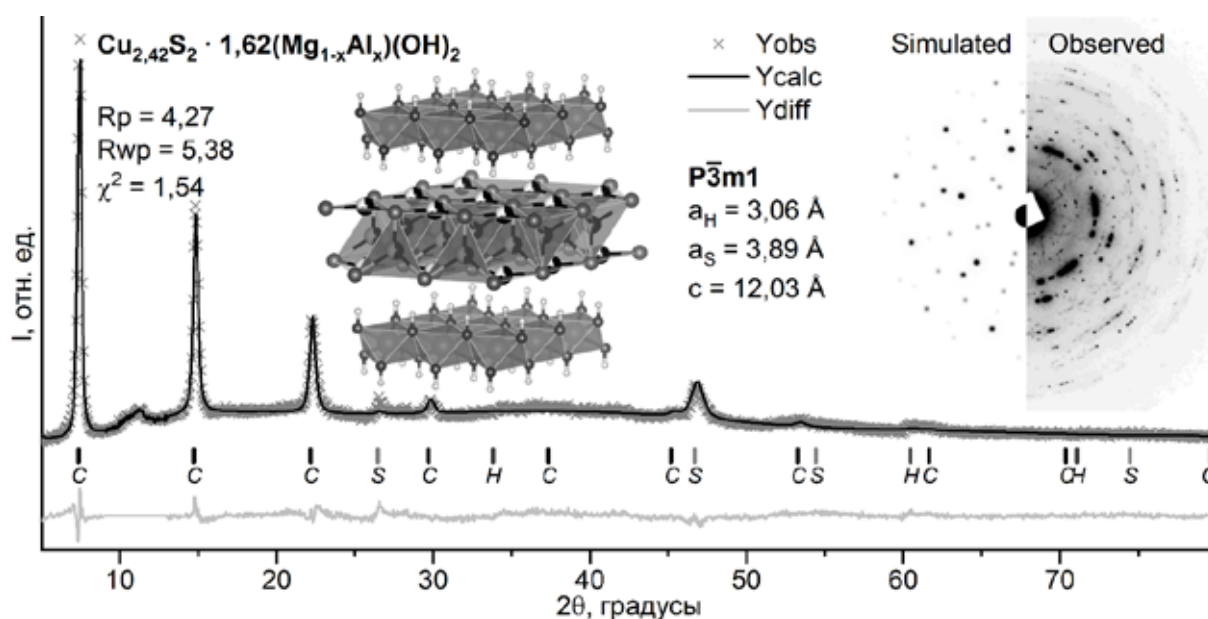


Рисунок 1. Данные порошковой рентгеновской дифрактометрии и микродифракции электронов, а также установленная на их основе структура новой фазы

Литература

1. Mikhlin Yu., Borisov R. Vorobyev S., Tomashevich Ye., Romanchenko A., Likhatskiy M., Karacharov A., Bayukov O., Knyazev Y., Velikanov D., Zharkov S., Krylov A., Krylova S., & Nemtsev I. *J. Mater. Chem. A*, 2022,10, 9621 - 9634.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00321.

ИЗУЧЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГИДРОЗОЛЯХ НАНОЧАСТИЦ МАГГЕМИТА

Карпов Д.В., Воробьев С.А., Карачаров А.А., Сайкова С.В.

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИХХТ СО РАН),
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/24
e-mail: denikarp@mail.ru*

В работе представлены результаты изучения высококонцентрированных (до ~ 30 об.%) гидрозолей наночастиц маггемита, обладающих аномальной агрегативной и седиментационной устойчивостью. Наночастицы и золи охарактеризованы методами РФА, РФЭС, ПЭМ, ИК- и оптической спектроскопии, DLS и МУРР, изучены их реологические и магнитные свойства. Показано, что с ростом концентрации в золях происходит упорядочение частиц за счет сил электростатического отталкивания их ионных атмосфер, обуславливающее появление на кривых МУРР специфических осцилляций (рисунок 1), что также сопровождается значительным ростом их динамической вязкости.

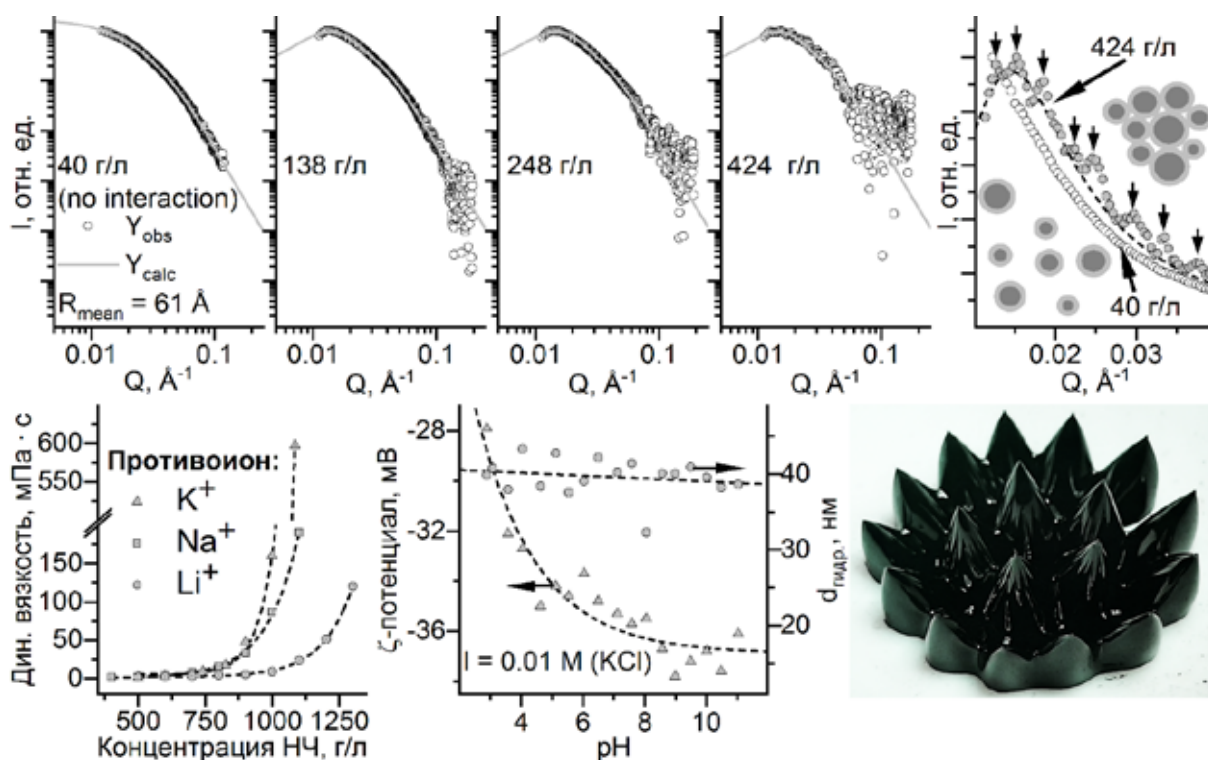


Рисунок 1. Кривые МУРР для зольей разной концентрации, а также концентрационные зависимости вязкости для зольей с разными противоионами и результаты измерений DLS

Работа выполнена в рамках базового проекта ИХХТ СО РАН FWES 2021-0014.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ МОЛИБДЕН-ВАНАДИЕВЫХ СИНЕЙ С МОЛЬНЫМ СООТНОШЕНИЕМ $[Mo]:[V]=90:10$

Касимова Л., Накисько Е.Ю., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва ул. Миусская площадь д. 9
e-mail: 202536@muctr.ru*

Молибден-ванадиевые сини представляют собой кислородсодержащие соединения, в которых металлы находятся в различных степенях окисления (Mo^{+5} , Mo^{+6} , V^{+4} , V^{+5}). Особый интерес представляют такие соединения в виде гидрозолей – устойчивых дисперсий наночастиц ввиду перспективы их использования для синтеза катализаторов, сенсоров, мембран, топливных элементов и материалов, которые участвуют в различных биохимических реакциях.

Целью данной работы является синтез золей молибден-ванадиевых синей состава $[Mo]:[V]=90:10$ и исследование влияния условий синтеза на их основные коллоидно-химические свойства.

Синтез молибден-ванадиевых синей осуществляли восстановлением аскорбиновой кислотой растворов гептамолибдата и метаванадата аммония в кислой среде. При проведении синтезов варьировали содержание восстановителя ($[R]/[Mo+V]$ от 0,2 до 5) и значение pH дисперсионной среды (pH от 1,0 до 2,5). Полученные образцы охарактеризованы с помощью потенциометрии, спектрофотометрического анализа, фотон-корреляционной спектроскопии.

Установлено, что агрегативно устойчивые золи молибден-ванадиевых синей могут быть синтезированы при соотношении $[R]/[Mo+V] \leq 1$ в интервале pH от 1,5 до 2,2. При значениях pH = 1 и менее во всех образцах наблюдается коагуляция, а при pH = 2,5 и более наблюдается растворение частиц (распад кластеров). При повышенном содержании восстановителя ($[R]/[Mo+V] \geq 2$) происходит избыточное восстановление ионов Mo и V, что делает невозможным получение устойчивых дисперсий.

Агрегативно устойчивые гидрозоли молибден-ванадиевых синей содержат частицы/кластеры с преобладающим гидродинамическим радиусом 4 нм. Максимум поглощения находится при 745 нм, что соответствует торообразным частицам семейства Mo_{154-x} . Разработанный способ синтеза позволяет получать дисперсии с исходной концентрацией 1,0 мас. %, которая, при необходимости, может быть повышена до 20 мас. %.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛ ОТ СЖИГАНИЯ МАЗУТА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ

Кашеков Д.Ю., Садыхов Г.Б., Гончаров К.В., Олюнина Т.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект 49.
e-mail: deniskashekov@mail.ru.*

При переработке нефти ванадий и никель накапливаются в мазуте, при сжигании которого образуется значительное количество экологически опасных ванадийсодержащих зол^{1,2}. Данная статья посвящена переработке золошлама Мурманской ТЭЦ – материала из высокотемпературной зоны котлоагрегата со следующим химическим составом, %: 9,62 V_2O_5 , 2,72 NiO, 45,12 Fe_2O_3 , 5,38 P_2O_5 , 2,53 CaO, 2,44 SiO_2 , 1,89 Al_2O_3 , 1,36 MgO, 1,43 др, 27,6 ППП. Установлено, что при прямом выщелачивании водой степень извлечения V_2O_5 и NiO составила 4,4% и 0,6% соответственно, при сернокислотном - до 75,0%. Прокалка золошлама при 900 °С без добавок позволяет извлекать при водном выщелачивании до 40,8%, при сернокислотном выщелачивании - 46,3%. Никель после прокалки практически не извлекается из-за образования феррита никеля. Наилучшие результаты при извлечении V_2O_5 были достигнуты при окислительном обжиге с карбонатом натрия. Экспериментально установлено, что при температуре 900 °С и 24% Na_2CO_3 степень извлечения V_2O_5 в водный раствор составила 92,0%, сернокислотная промывка повышает извлечение до 96,0%. В этих условиях из водного раствора методом осаждения поливанадатов аммония был получен осадок V_2O_5 с чистотой 98,5%. Остаток после выщелачивания и сернокислотной промывки имеет следующий состав, %: 86,68 Fe_2O_3 , 5,58 NiO, 1,15 K_2O , 1,02 SiO_2 , 0,98 Al_2O_3 , 0,85 V_2O_5 , 0,84 MgO, 0,60 SO_3 , 0,58 MnO и др. и может быть переработан на ферроникелевом производстве.

Литература

1. Шпирт М.Я., Хаджиев С.Н. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. – М.: Наука, 2012. – 219 с.
2. Kashekov D. Yu, Goncharov K. V., Sadykhov G. B., Olyunina T. V. Processing of fuel oil ash from thermal power plant with extraction of vanadium and nickel.// Non-ferrous Metals Volume 48, Issue 1, 2020, Pages 3-7.
3. Пат. №2775452 Российская Федерация, МПК C22B 34/22. Способ извлечения ванадия из зол ТЭС от сжигания мазута. / Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы, Гончаров Константин Васильевич, Кашеков Денис Юрьевич: Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, - № 2775452; Заявл 29.12.2021; опубл. 01.07.2022, бюл. №19.

СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЁННОГО ПЭГ-СОДЕРЖАЩЕГО ЛИПИДА

Кербицкая М.Д., Шмендель Е.В., Яковлев О.А., Пучков П.А., Маслов М.А.

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
МИРЭА-Российский технологический университет,
119571, Москва, проспект Вернадского, 86,
e-mail: mariyakerbitskaya2001@mail.ru*

Катионные липосомы являются биосовместимыми, нетоксичными и простыми в химической модификации наночастицами, поэтому нашли широкое применение в качестве перспективных средств доставки терапевтических нуклеиновых кислот (НК) в генной терапии. Однако под действием иммунной системы организма катионные липосомы подвержены быстрому клиренсу, что приводит к низкой эффективности трансфекции НК¹.

Указанную проблему можно решить путём введения полиэтиленгликоль (ПЭГ)-содержащих липидов в структуру катионных липосом. За счёт атомов кислорода ПЭГ, направленных наружу, вокруг катионных липосомы формируется экранирующая гидратная оболочка, которая не позволяет белкам плазмы крови адсорбироваться на их поверхности и активировать иммунный ответ.

Ранее для модификации катионных липосом были использованы липиды с линейными ПЭГ. Замена линейных ПЭГ на разветвлённые ПЭГ приводила к образованию плотной гидрофильной оболочки. Кроме того, разветвлённые ПЭГ-липиды, в отличие от линейных, не вызывали иммунного ответа организма при повторном введении².

Целью нашей работы стал синтез разветвлённого ПЭГ-содержащего липида. Для этого в качестве исходного соединения был выбран диглицерид, который необходим для встраивания в катионные липосомы. Синтез включал в себя последовательные стадии активации диглицерида, введения в качестве спейсера линейного ПЭГ со свободными аминогруппами, присоединения линкеров и, на заключительной стадии, разветвлённого ПЭГ.

Литература

1. Михеев А.А., Шмендель Е.В., Жестовская Е.С., Назаров Г.В., Маслов М.А. *Тонкие химические технологии*, 2020, **15**, 1, 7.
2. Liu M., Zhao D., Yan N., Li J., Zhang H., Liu M., Tang X., Liu X., Deng Y., Song Y., Zhao X. *International Journal of Pharmaceutics*, 2022, **61**, 121365.

Работа выполнена за счет гранта РФФИ № 23-73-10168, <https://rscf.ru/project/23-73-10168/>

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С АНТИБИОТИКОМ ДАУНОМИЦИНОМ И ЭРИТРОМИЦИНОМ И БИОПОЛИМЕРОМ ДЕКСТРАНОМ

Киппер А.И., Гаркушина И.С.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004, Россия, г. Санкт-Петербург, Большой просп. В.О., д. 31
e-mail: kipper@imc.macro.ru*

Один из подходов в повышении эффективности действия антибиотиков дауномицина (DM) и эритромицина (ЕМ) и снижения их токсичности - комплексообразование антибиотиков с наночастицами серебра (НЧ Ag) и биосовместимым полимером декстраном (Dex) в качестве стабилизатора.

НЧ Ag. были получены в результате реакции восстановления нитрата серебра боргидридом натрия. В качестве стабилизаторов НЧ Ag использовали декстран с ММ 15000, 40000, 70000 и 110000.

Комплексы стабилизированных декстраном НЧ-Ag с антибиотиками получали двумя способами:

1-й способ: проводили реакцию синтеза НЧ серебра в присутствии смеси декстрана и антибиотика;

2-й способ: проводили реакцию синтеза НЧ серебра в присутствии декстрана, а антибиотик добавляли на следующие сутки после синтеза НЧ Ag.

Зависимости гидродинамических размеров от ММ Dex комплексов Ag:Dex:ЕМ, синтезированных 1 и 2 способом, имеют сходный характер, т.е. присутствие ЕМ не влияло кардинально на процесс стабилизации НЧ Ag макромолекулами Dex. Зависимость $R_h = f(MM_{Dex})$ для системы с DM повторяла зависимость для системы с ЕМ (способ 2), что свидетельствует о сходстве механизмов стабилизации в этих случаях.

НАНОКОМПЛЕКСЫ АНТРАЦИКЛИНОВОГО АНТИБИОТИКА ДАУНОМИЦИНА И ДОКСОРУБИЦИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ

Киппер А.И., Гаркушина И.С.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004, Россия, г. Санкт-Петербург, Большой просп. В.О., д. 31
e-mail: kipper@imc.macro.ru*

Один из подходов модификации антибиотиков - получение комплексов на основе противоопухолевых антибиотиков, наночастиц биогенных элементов и биосовместимых полимеров. Особенно интересен селен (Se), поскольку он сам обладает противоопухолевой активностью, однако, наночастицы Se гидрофобны и не образуют устойчивых водных растворов. Было показано, что в водном растворе эффективным стабилизатором наночастиц Se является ПВП.

Наночастицы Se синтезировали по реакции между селенистой (H_2SeO_3) и аскорбиновой ($C_6H_8O_6$) кислотами.

Полученные наночастицы были седиментационно нестабильны и выпадали в осадок через 5-10 часов. Для получения наноконплекса с ДМ или ДОКС был разработан способ синтеза с предварительной стабилизацией наночастиц селена ПВП с последующим введением антибиотика, при атмосферном давлении и температуре 20°C.

Установлено, что ОН-группа, присутствующая в молекулярной структуре ДОКС, не оказывала влияния на размеры тройных наноконплексов (ПВП-Se)-ДОКС по сравнению с наноконплексами (ПВП-Se)-ДМ. При этом наноконплексы формировались достаточно малого размера: с R_g от 40 до 60 нм и R_h от 20 до 70 нм.

Наличие ОН-группы в агликоне молекулы ДОКС, способствующей гидрофилизации этой части молекулы, приводило к формированию наноконплексов (ПВП-Se)-ДОКС с более рыхлой, протекаемой оболочкой по сравнению с наноконплексами (ПВП-Se)-ДМ. При этом ширина оболочки наноконплексов (ПВП-Se)-ДОКС увеличивалась с ростом концентрации Se.

Полученные данные могут послужить основой для дальнейшей разработки метода синтеза наноконплексов с целью создания лекарственных препаратов на основе модифицированных наночастицами антрациклиновых антибиотиков, обладающих низкой токсичностью по сравнению с исходными антибиотиками, с сохранением их биологической активности.

Литература

1. Киппер А.И., Боровикова Л.Н, Яковлев И.В., Писарев О.А. Синтез и свойства органо-неорганических композитов на основе дауномицина, поливинилпирролидона и наночастиц селена // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 1. С. 131-136.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРИРОВАННОГО ПОРФИРИНАТА ОЛОВА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА

Китушина Е.В.,^{а,б} Холлингсворс Т.Д.,^б Лобанов А.В.^{а,б}

^а*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
119334, Москва, ул. Косыгина, 4
e-mail: ekat_kit@mail.ru*

^б*Московский педагогический государственный университет,
119991, Москва, улица Малая Пироговская, 1/1*

Металлические наночастицы (НЧ) обладают уникальными физико-химическими и оптическими свойствами, что делает их привлекательными объектами для широкого спектра приложений в различных областях науки и технологиях. Например, металлические наночастицы имеют высокую поверхностную активность и способны катализировать реакции, изменять оптические свойства материалов, а также могут быть использованы в сенсорах, биомедицине и других областях. Наноматериалы обладают большой удельной поверхностью, что делает их эффективными адсорбентами и платформами с уникальными свойствами¹.

Порфирины – макрогетероциклические соединения, которые способны образовывать комплексы с металлами. В настоящей работе был выбран комплекс олова с тетрафенилпорфирином, имеющий два хлоридных экстралиганда ($\text{SnCl}_2\text{ТФП}$). Целью работы было установление закономерностей взаимодействия НЧ серебра диаметром 20-30 нм с $\text{SnCl}_2\text{ТФП}$ методом резонансного светорассеяния, что позволило описать спектральные и размерные характеристики модифицированных порфирином наночастиц. Для исследования взаимодействия также использовали методы электронной абсорбционной спектроскопии, спектрофлуориметрии и электронной микроскопии. Электронные спектры поглощения гибридных наночастиц показывают смещение полос по сравнению с полосами индивидуальных наночастиц и порфирина чистой, при этом образование молекулярных агрегатов $\text{SnCl}_2\text{ТФП}$ не наблюдается.

Литература:

1. Панарин А.Ю., Абакшонок А.В., Еремин А.Н., Терехов С.Н. *Оптика и спектроскопия*, 2017, **122**, 933.

Работа выполнена в рамках проекта «Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов» (122122600056-9).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАМОЛИБДЕНОМЕТАЛЛАТОВ АММОНИЯ И ТЕТРАПИРОЛОВ

Китушина Е.В.^{а,б}, Орешкина А.В.^б, Лобанов А.В.^{а,б}

^аИнститут биохимической физики имени Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
119334, Москва, улица Косыгина, 4
e-mail: ekat_kit@mail.ru

^бМосковский педагогический государственный университет, 119991, Москва, улица Малая Пироговская, 1/1

Порфирины – это класс тетрапиррольных соединений, множество из которых встречается в природе, например, хлорин в хлорофилле, коррин в витамине В₁₂ и гем в гемоглобине и миоглобине. Порфирины участвуют во множестве биологических процессов и являются многообещающими соединениями для медицинских приложений¹.

Присутствие в составе молекул порфиринов и их металлокомплексов ряда фрагментов для взаимодействия и связывания, таких как неподеленные электронные пары гетероатомов, электронные вакансии центрального катиона металла, функциональные группы периферических заместителей, предоставляют широкие возможности для образования гибридных структур с участием других молекул, например, с гетерополиметаллатами.

В работе проводилось сравнительно исследование взаимодействия гемина и металлокомплексов (М = Zn, SnCl₂, 2H) производных тетрафенилпорфирина с гетерополисоединениями в водных средах. Образование гибридных органо-неорганических структур в случае гексамолибденометаллатов аммония наблюдали методом электронной абсорбционной спектроскопии. Сравнение спектров индивидуальных соединений и их смесей показывает, что совместное нахождение в растворе органического и неорганического компонентов приводит к образованию гибридных структур со стехиометрическим составом 1:1 и константой связывания 10⁴-10⁶ л/моль.

Литература

1. Fowler G.J., Devonshire R. *J. Photochem. Photobiol. B*, 1992, **14**, 177.

Работа выполнена в рамках проекта «Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов» (122122600056-9).

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ И ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Клименко И.В.^а, Лобанов А.В.^{а,б}, Китушина Е.В.^{а,б}, Орешкина А.В.^б

^аИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
119334, Москва, улица Косыгина, 4

^бМосковский педагогический государственный университет,
119991, Москва, улица Малая Пироговская, 1/1
e-mail: inna@deom.chph.ras.ru

Методами электронной абсорбционной спектроскопии и спектрофлуориметрии рассмотрено взаимодействие гемина (комплекс железа(III) с протопорфирином IX (FeПП)) и Zn(II)-комплекса тетра(4-пиридил)порфирина (ZnТПП) с гексамолибденоникелат-анионами в водно-органической среде. В качестве органического растворителя был использован *N,N*-диметилформамид.

Оценена стабильность полученных гибридных систем на основе величин констант связывания, а также координирующая способность органических и неорганических компонентов системы.

Проведенные исследования позволят значительно расширить спектр применения гибридных органо-неорганических систем на основе порфиринов и гетерополиосоединений за счет их стабилизации в водных средах.

Полученные данные позволяют рассматривать данные гибридные комплексы в качестве перспективных материалов при создании пленочных систем для биомедицинских приложений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 122041400110-4) и проекта “Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов” (122122600056-9).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛ (Al, Zn)-ФТАЛОЦИАНИН – БЕСКИСЛОРОДНЫЙ ГРАФЕН

Клименко И.В.^а, Лобанов А.В.^{а,б}, Трусова Е.А.^в

^аИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
119334, Москва, улица Косыгина, 4

^бМосковский педагогический государственный университет,
119991, Москва, улица Малая Пироговская, 1/1

^вИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 49
e-mail: inna@deom.chph.ras.ru

С помощью методов электронной абсорбционной спектроскопии и спектрофлуориметрии проведено исследование спектральных свойств гибридных систем на основе AlCl₃- и Zn-фталочиаанинов и суспензии бескислородного графена в водно-органической среде. В качестве органического растворителя использовали *N,N*-диметилформамид (ДМФА). Показано, что присутствие бескислородного графена в системе предотвращает агрегацию фталочиаанинов и способствует их стабилизации в мономерной форме.

Предложен механизм взаимодействия фталочиаанинов и графена через циклический комплекс за счет кулоновского притяжения *sp*²-гибридизованных электронных орбиталей атомов углерода графена и протонированных атомов азота ДМФА.

Оценена стабильность полученных гибридных систем, а также связывающая способность компонентов системы.

Полученные результаты позволяют рассматривать данные гибридные комплексы в качестве перспективных материалов при создании платформ для векторной доставки лекарств и ранней диагностики.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 122041400110-4) и проекта “Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов” (122122600056-9).

КЕРНОВЫЕ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫЕ ВОЛОКНА

Клюев А.О., Жигалов Д.В., Драчев А.И., Стороженко П.А., Павлов А.О.

ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт
химии и технологии элементоорганических соединений»
105118 Москва, ш.Энтузиастов 38.
e-mail: kliuev@eos.su

Керновые волокна карбида кремния являются уникальным армирующим наполнителем в современных композиционных материалах. Высокопрочные керновые волокна карбида кремния широко используются как армирующие наполнители для композиционных материалов, которые, в свою очередь, применяются в качестве ответственных деталей для спецтехники. Перспективность использования карбидокремниевых волокон для композиционных материалов объясняется их устойчивостью в агрессивных и окислительных средах при высоких температурах. Кроме того отличительной чертой материалов на основе карбида кремния является их низкая плотность (от 3.0 до 3.2 г/см³) по сравнению со сплавами металлов, что снижает вес отдельных деталей более чем в 3 раза.

Волокна карбида кремния были получены в ГНИИХТЭОС методом CVD из смеси алкилхлорсиланов и водорода на углеродной (SiC/C) и вольфрамовой (SiC/W) подложках.

Были получены волокна SiC/W с нанесенным слоем пироуглерода. Диаметр волокон был от 140 до 144 мкм, прочность при растяжении – до 3500 МПа¹. Волокна были исследованы методом СЭМ с ЭДС. Было показано, что волокно имеет практически стехиометрический состав (C/Si ≈ 1).

Также были получены волокна SiC/C с нанесенным на них слоем пироуглерода. Диаметр волокон был от 140 до 144 мкм, прочность при растяжении – до 3000 МПа². Волокна были исследованы методом СЭМ с ЭДС. Волокно SiC/C также имело практически стехиометрический состав (C/Si ≈ 1).

Полученные волокна SiC/W и SiC/C были исследованы методом РФА. Основная фаза образца схожа с кубическим β- SiC, а область когерентного рассеяния составляла порядка 15 нм.

Литература

1. Travnyanov, A., Petrovskiy, et al. *Int J Adv Manuf Technol* **119**, 1331–1341 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00170-021-08307-52>.
2. Клюев А.О., Стороженко П.А., и др. IX Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». 2022, Суздаль, 65-66.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ ЛЕГИРОВАНИЯ ПРИ АДДИТИВНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Князюк Т.В., Шакиров И.В., Фомина О.В.

*НИИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,
Россия, Санкт-Петербург, Шпалерная 49, 191015,
e-mail: Kniaziuk_Tatyana@crism.ru*

Селективное лазерное сплавление (СЛС) и прямое лазерное выращивание (ПЛВ) могут быть альтернативными технологиями изготовления деталей и узлов в энергетическом машиностроении и судостроении. Основными преимуществами аддитивных методов в сравнении с литьем и деформацией являются: скорость изготовления деталей сложной геометрии, высокий коэффициент использования материала за счет снижения затрат на механообработку, сокращение количества сварных соединений, изготовление биметаллов.

Аддитивные методы актуальны для изготовления конструктивных элементов реакторов, в судостроении лазерным синтезом порошков могут изготавливаться двигатели, судовая арматура, бурильные трубы, штоки, детали насосов и других ответственных деталей.

В работе приведены результаты исследования влияния параметров ПЛВ и СЛС на структуру и свойства нержавеющей стали аустенитного класса марок 08X18H10T, азотсодержащей 04X20H6Г11М2АФБ и мартенситной стали марки 08X14НДЛ. Данные стали обладают коррозионной стойкостью, благодаря чему могут эксплуатироваться в морских условиях, а азотсодержащая и мартенситная стали в том числе при высоких нагрузках.

В зависимости от режимов сплавления исследованы макро- и микроструктура, фазовый состав, плотность и механические свойства аддитивных сталей. Показано, что плотность напечатанных образцов возможно контролировать параметрами сплавления и достигать значений, сопоставимых с плотностью стали, изготовленной литьем и деформацией. Установлено, что особенности дендритной и зеренной структур с наноразмерными карбидами и оксидами обуславливают повышенный уровень прочности аддитивных сталей по сравнению с традиционными методами производства.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТАНТАЛА

**Кочанов Г.П., Рогова А.Н., Ковалев И.А.,
Чернявский А.С., Солнцев К.А.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия,
119991 Москва, Ленинский пр., 49
e-mail: vankovalskij@mail.ru*

Карбид тантала является одним из самых тугоплавких соединений, что обуславливает его применение в машиностроении, металлургии, космической и горнорудной промышленности¹. Такая керамика создается путем спекания порошков, что энергозатратно и ограничивает форму конечных изделий. Подход окислительного конструирования позволяет получить керамические материалы сложной формы одностадийным окислением металлов². Синтез карбида тантала осуществляли на установке, обеспечивающей резистивный нагрев образцов в виде лент прохождением электрического тока в атмосфере смеси аргона и этилена. Синтез карбида тантала осуществлялся путем политермического нагрева до 2100°C с отжигом 70 минут. Температуру образца контролировали пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO.

Изображения свободной поверхности и данные локального элементного анализа выявили поликристаллическое строение TaC с размером зерен достигающим 10–15 мкм. Анализ РЭМ-изображений поперечных сколов позволили предположить присутствие трех карбидных фаз в объеме материала, состав которых последовательно изменяется в сторону обогащения по углероду (от центра к поверхности).

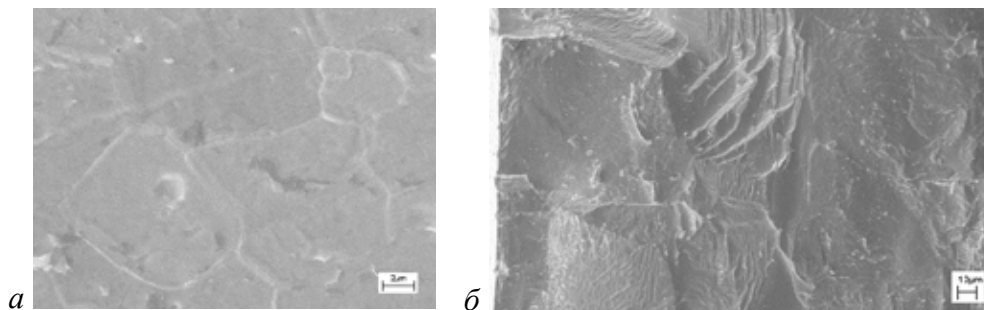


Рисунок 1. РЭМ-изображения карбида тантала:
а – свободная поверхность, *б* – поперечный скол.

Литература

1. Liu X., Dai Y., Wang Z., Wu J. Research progress on tantalum carbide coatings on carbon materials // New Carbon Materials, 2021. Vol. 26. I. 6. P. 1049-1059.
2. Солнцев К. А., Шусторович Е. М., Буслаев Ю. А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Доклады академии наук, 2001. Т. 378. № 4. С. 492–499.

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ АЗОТИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПАРЫ Zr-V

**Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Рогова А.Н., Шокодько А.В.,
Чернявский А.С., Солнцев К.А.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия,
119991 Москва, Ленинский пр., 49
e-mail: vankovalskij@mai.ru*

Контролируемой нитридизацией металлических пар Zr-V синтезированы керамические нитридные образцы заданного состава и формы¹. Установлены кинетические и вольтамперные зависимости взаимодействия металлических пар Zr-V с азотом. Для разных частей пары процесс азотирования характеризуется разными механизмами. Для чистых металлов формирование керамики близкой к стехиометрическому составу происходит через образование трех и двухслойных градиентных структур. Нитридизация области спая, содержащего твердый раствор Zr-V, определяется химическим сродством циркония и ванадия к азоту.

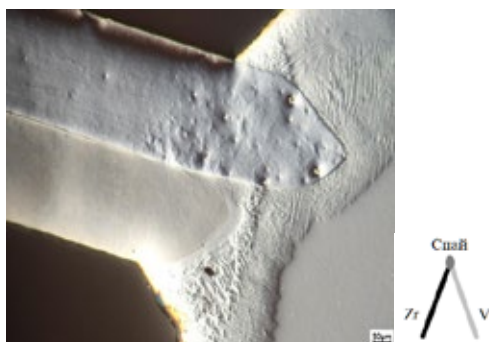


Рисунок 1 – Оптическое изображение поверхности шлифа металлического спая в дифференциально-интерференционном рельефном контрасте.

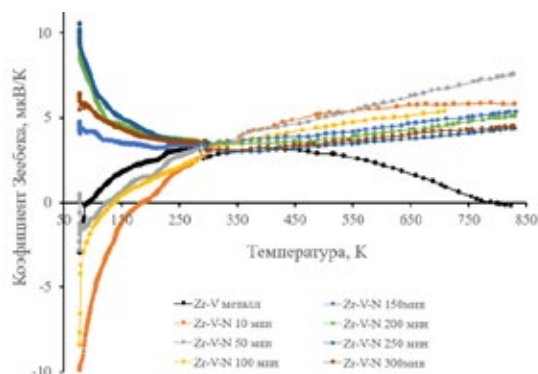


Рисунок 2 – Зависимость величины коэффициента Зеебека от температуры для металлокерамических и керамических пар Zr-V-N для разных значений времени нитридации.

Установлено, что характер изменения коэффициента Зеебека изменяется на противоположный для систем, нитридованных в течение 150-300 минут относительно металлической системы. Это связано с присутствием металлического остатка или твердого раствора азота в индивидуальном металле циркония.

Литература

1. Солнцев К. А., Шусторович Е. М., Буслаев Ю. А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Доклады академии наук, 2001. Т. 378. № 4. С. 492–499.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00324.

МЕХАНОСИНТЕЗ ПОЛИАЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ БИС-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОДАНДОВ – ПРОИЗВОДНЫХ ПАРАЦЕТАМОЛА

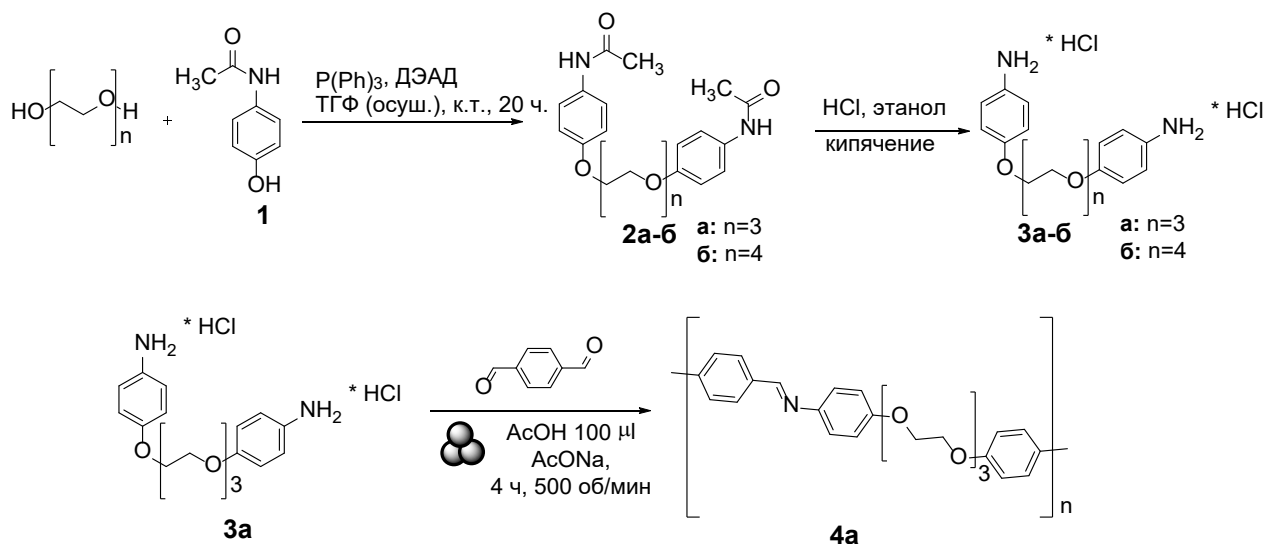
Платонов В.А.,^а Глебов Н.С.,^а Садиева Л.К.,^а Ковалев И.С.,^а Зырянов Г.В.^{а,б}

^а Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;

^б Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 20/22.

Вследствие развития фармацевтической промышленности проблема утилизации просроченных и/или некондиционных фармацевтических субстанций является актуальной. Одним из методов решения данной проблемы является трансформация таких лекарственных субстанций в полезные продукты тонкого органического синтеза. В данной работе представлен способ возможной утилизации лекарственной субстанции препарата “парацетамол”. В качестве основного метода получения бис-арилзамещенных этиленгликолевых подандов было использовано взаимодействие три- и тетраэтиленгликоля с парацетамолом по механизму реакции Мицунобу. Полученные поданды **2a-b** могут быть способны к детектированию катионов металлов.

Реакция поликонденсации поданда **3a** с терефталевым альдегидом в условиях механосинтеза позволила успешно получить полимер **4a**. Сенсорные свойства полученного лиганда **4a** изучаются.



Работа выполнена в рамках Мегагранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-1118 от 29 июня 2022 г.).

РАЗРАБОТКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОЗИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ $\text{TiO}_2\text{-Fe@SiO}_2$

Коваленко А.С., Николаев А.М., Шилова О.А.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова - НИЦ «Курчатовский институт»,
199034, Санкт-Петербург, набережная Макарова 2
e-mail: anastasiya.bychk@yandex.ru*

Нанопорошки (NPs) TiO_2 обладают фотокаталитической активностью (РСА). Для увеличения РСА необходимо, чтобы помимо фазы анатаза в NPs присутствовала фаза рутила^{1,2}. Для расширения диапазона спектра поглощения TiO_2 и повышения его РСА применяется легирование различными элементами, в т.ч. Fe. Обнаружено, что существенный вклад в повышение РСА вносит оболочка SiO_2 , сформированная на поверхности NPs анатаза (с 65 до 90 %)³. В связи с этим целью данной работы являлись синтез NPs анатаза и рутила, одновременно легированных железом, и модифицированных оболочкой SiO_2 , и исследование их фазового состава и РСА. NPs TiO_2 , легированные Fe, получали совместным осаждением из водных растворов TiCl_4 и FeCl_3 , с последующей термообработкой при 500 и 1000 °С. Полученные NPs $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ обрабатывали в кремнезоле, в результате чего на их поверхности сформировалась оболочка SiO_2 . Полученные NPs $\text{TiO}_2\text{-Fe@SiO}_2$ исследовали методами рентгенофазового анализа, ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии с микрозондовым рентгеноспектральным анализом. РСА оценивали по степени деградации раствора метиленового синего. Результаты исследования показали, что при термообработке при 500 °С были получены NPs анатаза. При этом Fe вошло в структуру анатаза, а не кристаллизовалось в виде отдельной фазы (FeO_x). Фазовый состав NPs $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, термообработанных при 1000 °С, отвечал смеси рутила и гематита. Для NPs анатаза при легировании Fe (1-7 ат.%) РСА увеличилась в более, чем 2 раза (с 16 до 35%). Для NPs рутила, наоборот, легирование Fe (1-4 ат.%) снизило РСА в ~4 раза (со 100 до 24 %). Дополнительное нанесение оболочки SiO_2 на поверхность NPs, легированных Fe, для анатаза еще более увеличило РСА (до 70-80 %), а в случае рутила, наоборот, еще больше уменьшило РСА (с 24 до 3-16 %). Таким образом, модифицирование поверхности NPs вкупе с легированием является эффективным способом управления РСА NPs TiO_2 .

Литература

1. Scanlon D.O., Dunnill Ch.W., Buckeridge J. et. al. *Nature Materials*, 2013, **12**, 798.
2. Шилова О.А., Панова Г.Г. и др. *Журнал неорганической химии*, 2021, **66**, **5**, 669.
3. Shilova O.A., Kovalenko A.S., Nikolaev A.M. et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2023. **108**, 263.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ Nb(+5) И Sb(+5)

Коваленко Л.Ю., Карабельникова Е.С., Бурмистров В.А.

*Челябинский государственный университет,
454001, Челябинск, улица Братьев Кашириных, 129,
e-mail: LKovalenko90@mail.ru*

Благодаря высокой термической устойчивости, способности удерживать молекулы воды до 400 °С твердые неорганические кислоты, содержащие ионы Nb(+5) и Sb(+5), имеют перспективы применения как компоненты мембран водород-воздушных топливных элементов¹⁻³. Один из способов изменения величины протонной проводимости данных кислот – создание твердые растворы замещения на их основе.

В связи с этим целью данной работы был синтез твердых растворов замещения на основе ниобиевой кислоты (НК) и полисурьмяной кислоты (ПСК), определение состава, обладающего наибольшим значением проводимости.

Для синтеза ПСК навески $SbCl_3$ растворяли раствором HCl, далее окисляли Sb^{+3} до Sb^{+5} раствором HNO_3 , после чего раствор подвергали гидролизу. Для получения НК проводили гидролиз солянокислого раствора $NbCl_5$. Твердые растворы с различным соотношением Nb/Sb были получены с помощью совместного гидролиза маточных растворов. Выпавшие осадки отмыли до отрицательной реакции на ионы Cl^- , высушили на воздухе.

Согласно рентгенофазовому анализу (Rigaku “Ultima IV”), на основе ПСК формируются твердые растворы со структурой типа пирохлора (пр. гр. симм. $Fd3m$). Крайний твердый раствор на основе ПСК содержит 34 ат. % Nb(+5). Образцы НК рентгеноаморфны. Прокаливание при 500 °С приводит к формированию кристаллической структуры у НК (пр. гр. симм. $Im3$). Твердые растворы на основе НК даже при нагревании до 500 °С остаются рентгеноаморфными.

Наибольшей величиной протонной проводимости обладает твердый раствор замещения на основе ПСК, в котором 34% Nb(+5). При $T=25\text{ °C}$, $RH=58\%$: $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-2}$ См/м. Вероятно, появление октаэдров $[NbO_3]^-$ в структуре типа пирохлора приводит к изменению симметрии водородных связей, что влияет на транспорт протонов.

Литература

1. Slade R.C.T., Hall G.P., Ramanan A., Prince E. *Solid State Ionics*, 1996, 92, 171.
2. Бородин Ю.В. *Журнал технической физики*, 2015, 85, 109.
3. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. *Неорганические материалы*, 2017, 53, 241.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРЕОХИМИИ ОКСИМНОЙ СВЯЗИ ТРИПТАНТРИН-6-ОКСИМА

Коврижина А.Р.,^а Хлебников А.И.,^а Потапов А.С.^б

^аНаучно-образовательный центр Н.М. Кижнера Национального исследовательского Томского политехнического университета,
634050 Томск, пр. Ленина, 30,
e-mail: anaskowry@gmail.com

^бИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3

Триптантрин-6-оксим (Тгр-Ох) – важный аза-гетероцикл, обладающий широким фармакологическим действием. Ранее мы обнаружили, что Тгр-Ох и его *O*-ацил производные являются эффективными ингибиторами с-Jun N-терминальной киназы (JNK)¹.

Несмотря на широкий диапазон потенциальной терапевтической активности, стереохимия двойной связи оксима C=N в Тгр-Ох до сих пор неизвестна. С использованием пяти вычислительных протоколов, известных своей хорошей точностью предсказания химических сдвигов ¹H и ¹³C органических соединений^{2,3}, были рассчитаны константы изотропного магнитного экранирования *E*- и *Z*-изомеров Тгр-Ох, и полученные значения преобразованы в химические сдвиги ЯМР. Гораздо лучшие корреляции расчет-эксперимент наблюдались для *E*-изомеров Тгр-Ох. Проведены расчеты термодинамической стабильности *E*- и *Z*-изомеров Тгр-Ох методом DFT (B2PLYP/def2-SVP, SMD(DMSO)) и переходного состояния *E/Z*-изомеризации (NEB-CI) при учете специфической сольватации одной молекулой ДМСО по ОН-группе. Согласно результатам расчетов, исследуемый оксим имеет термодинамически более стабильный *E*-изомер, что объясняется возможностью образования внутримолекулярной водородной связи СН...О. Этот результат согласуется с данными, полученными методом ЯМР. *E/Z*-изомеризация происходит без вращения вокруг связи C=N и не сопровождается разрывом π-связи. Таким образом, геометрическая структура обнаруженных переходных состояний характеризуется примерно линейным расположением атомной группировки C=N–O.

Литература

1. Schepetkin, I.A.; Kovrizhina, A.R.; Stankevich, K.S.; Khlebnikov, A.I.; Kirpotina, L.N.; Quinn, M.T.; Cook, M.J.. *Front.Pharmacol.* 2022, **13**, 958687.
2. Pierens, G.K. *J. Comput. Chem.* 2014, **35**, 1388–1394.
3. Benassi, E. B. *J. Comput. Chem.* 2017, **38**, 87–92.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-15-00334.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРИРОВАННОГО БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

**Колиев И.А.^а, Зосимов А.В.^б, Зарецкий С.П.^б, Небыков Д.Н.^а,
Ребров Н.В.^а, Ваниев М.А.^а**

*«ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»
400005, г. Волгоград, пр-кт им. В.И. Ленина, д. 28
e-mail: igorkoliev24@gmail.com*

ООО «ГК АвтокомТехнолоджи», г. Волжский, ул. Александрова, д. 58, пом.2, оф.8

Селективное гидрирование бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) является актуальной задачей, стоящей перед отечественной наукой и индустрией. Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки (ГБНК) обладают лучшими физико-механическими свойствами и устойчивостью к старению по сравнению с БНК и используются в таких ключевых отраслях как автомобильной, аэрокосмической.

Данная работа посвящена изучению процесса получения ГБНК гомогенным каталитическим гидрированием в растворе, а также структуры и свойств резин на их основе. Родиевые комплексные катализаторы обладают высокой эффективностью и селективностью по отношению к двойным С=С связям в БНК, однако наличие катализатора в готовом продукте может ускорять термоокислительное старение таких эластомеров. В связи с этим решение проблемы эффективного удаления катализатора также является целью этой работ.

В докладе представлены результаты гидрирования различных марок БНК, проводимого в автоклаве высокого давления при различных начальных условиях: температура варьировалась в пределах 80-130 °С, давление – 3,6-5,6 Мпа, концентрация каучука в растворе 2-метилтетрагидрофурана 2-10 % масс.

Катализатор из ГБНК удаляли при помощи различных методов, включающих промывание этанолом, а также взаимодействие с различными хелатирующими агентами. Эффективность оценивали при помощи рентгенофлуоресцентного анализа.

Остаточное содержание двойных связей в каучуке определяли методами ИК-спектроскопии в соответствии со стандартом ISO 14558:2016(E) и йодного числа в соответствии со стандартом ASTM D5902:05(2023).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0007 на основании Соглашения номер 075-03-2024-126 от 17.01.2024 с изменениями.

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ КАРБИДА МОЛИБДЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЦЕТОНА И ГЕКСАНА В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА УГЛЕРОДА

Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ КНЦ РАН,
184209, Апатиты, Академгородок 26а,
e-mail: v.kolosov@ksc.ru*

В последние десятилетия в качестве возможной замены благородных металлов в катализаторах интенсивно исследуют карбиды и нитриды переходных металлов¹. Среди них одним из наиболее перспективных материалов признан карбид молибдена. Он проявляет каталитическую активность во многих реакциях и часто имеет более высокую устойчивость к сере и азоту, чем благородные металлы. Одним из наиболее распространенных способов получения наноразмерного порошка карбида молибдена являются температурно-программируемые реакции (ТПР). Их недостатком является необходимость использования сжатых горючих взрывоопасных газов. Ранее была показана возможность синтеза карбида тантала и карбида ниобия науглероживанием порошков этих металлов продуктами пиролиза органических жидкостей (ОЖ) – толуола и ацетона^{2,3}. По отношению к синтезу карбидов способом ТПР, способ с использованием в качестве источника углерода ОЖ является более простым и безопасным.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения наноразмерных порошков карбида молибдена с использованием в качестве источника углерода ацетона и гексана.

В интервале температуры 600–850 °С с использованием в качестве источника углерода паров ацетона и гексана, переносимых в зону реакции аргоном, получены порошки карбида молибдена Mo₂C с гексагональной кристаллической структурой *P63/mmc*. Удельная поверхность порошков находится в интервале 12–29 м²/г. Средние размеры кристаллитов карбида, определенные рентгеновским методом, находятся на уровне 8–25 нм. Адсорбционные кривые порошков карбида молибдена соответствуют типу IV по классификации Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC). Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой.

Литература

1. Oyama S. T. *Catal. Today*. 1992, **15**. P. 179–200.
2. Kolosov V.N., Miroshnichenko M.N. *Nanobiotechnol. Reports*. 2022, **17**. P. 507–513.
3. Kolosov V.N., Miroshnichenko M.N. *Nanobiotechnol. Reports*. 2023, **18**. P. S48–S54.

КИНЕТИКА ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССОВ НА ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИТОВ ЛАНТАНА ДОПИРОВАННЫХ КАЛЬЦИЕМ. ПРИЧИНЫ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ И ДЕГРАДАЦИИ ВО ВРЕМЕНИ.

Кольчугин А.А.^а, Пикалова Е.Ю.^{а, б}, Бронин Д.И.^{а, б}

^а*Институт высокотемпературной электрохимии, УрО РАН,
620137, Екатеринбург, ул. Академическая 20,
e-mail: laba50@mail.ru*

^б*Уральский Федеральный Университет,
620002, Екатеринбург, ул. Мира 19*

Данная работа посвящена рассмотрению влияния допирования La_2NiO_4 (LNO) Ca (LCNO) в количестве 0 – 15 мол. % на его электрохимические свойства в течение 1500 часов. Выделены скорость определяющие стадии методами эквивалентных схем (ЕСМ) и анализа функций распределения времен релаксации (DRT).

Установлено, что замещение в позицию лантана приводит к ухудшению электрохимической активности электродов, что возможно связано с потерей междоузельного кислорода, а также с сегрегацией Ca на поверхность частиц. Выявлено соотношение между поверхностной и объемной диффузией. Недопированный LNO показывает долговременную стабильность в отличие от электродов с Ca. Причина такого поведения, как указывалось выше, сегрегация кальция на поверхность оксида, с последующим образованием карбонатов и блокированием адсорбционных центров, что явно подтверждается изменениями времён релаксации (скоростью поверхностного обмена) и интерфейсного сопротивления. Предложены методы оптимизации электродов, позволяющие получить электроды с низким слоевым сопротивлением, стабильные во времени с пониженной температурой припекания. Использование композиционных электродов позволяет значительно снизить поляризационное сопротивление за счет эффекта поверхностного обмена между разными фазами (эффект спилловера).

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН.

СОЗДАНИЕ СВЕРХЛЁГКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Корнеева Н.В.,^а Некрасов И.К.,^б Абдуллин И.Ш.^с

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
11931, Москва, Косыгина, 4,
e-mail: natakorneeva@mail.ru

^бКазанский федеральный университет, 420008, Казань, Кремлёвская, 18
«НПО «Плазма ВСТ»,
420081, Казань, Курская, 27

Создание ультралёгких композиционных материалов (КМ) является приоритетным направлением современного материаловедения, поскольку лёгкие материалы позволяют снизить вес изделий и нагрузку на экологию. Физико-механические свойства высокоориентированных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в расчёте на единицу веса превосходят все известные сегодня волокна и металлы. Молекула СВМПЭ с насыщенными химическими связями обладает низкой поверхностной энергией (33 мДж/м^2), что тормозит взаимодействие волокон с полимерными матрицами (ПМ) при получении КМ. В пучке нанокристаллического СВМПЭ-волокна содержится от ~ 900 до 2000 и более филаментов (мононитей). Благодаря малому диаметру филаментов, волокно имеет огромную межфазную поверхность, основная часть которой находится внутри волокна. Поэтому, усиление межфазного взаимодействия (МФВ) является одной из главных задач при создании КМ.

Волокно активировали неравновесной низкоэнергетической плазмой и применяли для упрочнения КМ полиэтиленпластика. Активация позволяет повысить прочность соединения волокна с матрицей в 2-3 раза, улучшает смачивание и пропитку межфиламентного пространства матрицей. Экспериментально установлен переход от физического взаимодействия к химическому, а также его влияние на свойства КМ. Критериями оценки обработки волокон плазмой были характеристики капиллярности СВМПЭ-волокон, свойства микропластиков при разрыве и сдвиговые характеристики слоистых и намоточных кольцевых образцов КМ. Установлено, что после обработки плазмой нетканого материала из волокон Dyneema®SK-75, прочность КМ при изгибе возрастает в 1,6 раз с 265 до 436 МПа, а при сдвиге - в 1,7 раза с 19 до 33 МПа. Определены свойства более, чем 50 композитных материалов¹.

Литература

1. Кудинов В.В., Корнеева Н.В., Крылов И.К. Влияние компонентов на свойства полимерных композиционных материалов. Монография - справочник. – М.: Наука, 2021. – 136с.

Работа выполнена по ГЗ ФИЦ ХФ РАН (Рег. номер НИОКТР 122040400099-5).

ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СОСТАВА $\text{Cat}_n\{[\text{M}_x\text{Cl}_y](\text{I}_m)\}$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Коробейников Н.А.

*Институт неорганической химии им А.В. Николаева Сибирского Отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3
e-mail: korobeynikov@niic.nsc.ru*

Галогенидные комплексы проявляют ряд физических свойств, интересных с точки зрения потенциального применения. Одной из самых перспективных областей является солнечная энергетика, развитие нового направления которой началось чуть более десятилетия назад изучением фотовольтаических свойств иодида свинца-метиламмония. КПД подобных устройств постепенно достиг 25%, что сравнимо с показателями промышленных образцов на основе кремния. Большое количество исследований по всему миру посвящено поиску новых галогенидных комплексов, в том числе и других элементов (олова, висмута, сурьмы).

Аналогичную тенденцию к ежегодному росту числа публикаций можно проследить и для статей, посвящённых галогенной связи – нековалентному взаимодействию с участием атомов галогенов, определение которой было принято IUPAC сравнительно недавно, в 2013 году. Именно с данным взаимодействием связана способность галогенидных комплексов формировать полигалогенметаллаты – соединения, содержащие в своей структуре полигалогенидные фрагменты. Включение в структуру полигалогенидных фрагментов, чаще всего вовлечённых в нековалентные взаимодействия, приводит к увеличению размерности анионной части (от дискретных комплексов к одномерным полимерам и так далее), что кардинальным образом меняет физико-химические свойства соединений.

До недавнего момента не было известно ни одного соединения, содержащего в составе полииодидные фрагменты и хлорометаллатные анионы (состав $\text{Cat}_n\{[\text{M}_x\text{Cl}_y](\text{I}_m)\}$). Именно поэтому работа посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств новых полигалогенидных комплексов р-элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-10054.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОЙ СТАЛИ ВНС53-М

**Коробейникова Е.В.^а, Гавриленко О.О.^а, Кушнерева Д.С.^б, Борисова Е.М.^а,
Решетников С.М.^{а,в}, Кривилев М.Д.^{а,в}**

*^аУдмуртский государственный университет,
426034, Ижевск, ул. Университетская, 1,
e-mail: kathan02@gmail.com*

*^бОАО «Научно-исследовательский институт металлургической технологии»,
426010, Ижевск, ул. Азина, 2*

*^вУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской Академии Наук,
426067, Ижевск,
ул. им. Татьяны Барамзиной, 34*

В данной работе объектом исследования является экспериментальная высокоазотистая марка стали ВНС53-М, модифицированная ниобием и ванадием. Высокоазотистые стали занимают прочные позиции на промышленном рынке и относятся к классу коррозионностойких. Однако восприимчивость данного вида сталей к локальной коррозии является известной проблемой¹. Высокая коррозионная стойкость такого класса сталей может быть достигнута путем измельчения включений, которые оказывают значительное влияние на образование питтингов, либо выбором направленного режима термической обработки².

В качестве объектов сравнения взяты широко используемая нержавеющая сталь 08X18H10T и исходная сталь ВНС53 без модифицированных добавок. Поскольку исследуемые стали, помимо всего прочего, используются в качестве элементов трубопроводной арматуры, эксплуатируемой, в том числе, при повышенных температурах, то важна хорошая прочность, термостабильность и коррозионная стойкость данного материала. Представляется интерес изучение взаимосвязи между термическим нагревом и механическими и коррозионными свойствами данных марок сталей. Выявлено, что в испытанных электролитах после термообработки не наблюдается существенного изменения коррозионной стойкости сталей.

Литература

1. Костина М.В. Ригина Л.Г., Костина В.С., Кудряшов А.Э., Федорцов Р.С. Обзор исследований коррозионно-стойких сталей на основе Fe – ~ 13% Cr: термическая обработка, коррозионная- и износостойкость. Известия вузов. Черная металлургия, 2023, №66(1), С.8-26.
2. Каспарова О.В., Колотыркин Я.М. Влияние дефектов кристаллической решетки на коррозионно-электрохимическое поведение металлов и сплавов. Итоги науки и техники. Серия коррозия и защита от коррозии, 1981, т.8, С.51-101.

S-ДОПИРОВАННЫЕ Zn-ЗАМЕЩЕННЫЕ НИОБАТЫ ВИСМУТА: СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРОХЛОРОВ

Королева М.С., Пийр И.В.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167000, Сыктывкар, ул. Первомайская 48,
e-mail: marikorolevas@gmail.com

В работе синтезированы Li- и Na-допированные составы Zn-замещенных ниобатов висмута методом сжигания нитрат-органических прекурсоров с последующим высокотемпературным спеканием до 1000 °С, проведена аттестация методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что составы являются висмутдефицитными относительно исходной матрицы $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$; на 7 % в составах $\text{Bi}_{1.4}M_{0.25}\text{Zn}_{0.65}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7.8}$ ($M - \text{Li}, \text{Na}$) и на 14 % в составах $\text{Bi}_{1.3}M_{0.4}\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7.8}$. По результатам полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда установлено распределение катионов Li^+ и Na^+ в A позициях, а катионов Zn^{2+} в B позициях структуры пирохлора $A_2B_2O_6O'$. Как и для пирохлоров на основе висмута, наблюдается смещение катионов $A(96g)$ и $O'(32e)$ относительно своих идеальных позиций¹⁻². По данным дифференциальной сканирующей калориметрии температура плавления образцов на воздухе варьируется в области 1120-1180 °С и уменьшается с увеличением содержания допанта. Полученные соединения являются полупроводниками ($E_g^{\text{np}} = 3.12\text{-}3.22$ эВ). Методом импеданс-спектроскопии (анализатор иммитанса Е7-28, серебряные электроды) исследованы диэлектрические свойства соединений. Вещественная часть диэлектрической константы ϵ' варьируется в области 120-190 (25 °С, 1 МГц) с температурным коэффициентом емкости $\text{ТКЕ} = -545\text{-}(-800)$ ppm/°С (25-280 °С). Тангенс угла диэлектрических потерь составляет 0.0015-0.0030 при 25 °С и 1 МГц. Полученные соединения перспективны в качестве высокочастотных диэлектрических конденсаторов до 280 °С.

Литература

1. Koroleva M.S., Krasnov A.G., Senyshyn A., Schökel A., Shein I.R., Vlasov M.I., Piir I.V. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **858**, 157742.
2. Withers R.L., Wellbery T.R., Larsson A.-K., Liu Y., Norén L., Rundlöf H., Brink F.J. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**, 231-244.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 122040100040-0 и с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ПЕЧАТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИ(АМИНОФЕНИЛБОРНОЙ КИСЛОТОЙ) ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ ЛАКТАТА

Коростелёва Е.Р., Никитина В.Н., Карякин А.А.

*Московский государственный университет, химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, Россия, 119234,
e-mail: elena.korosteleva@chemistry.msu.ru*

Известно, что поли(аминофенилборная кислота) (полиАФБК) может использоваться в качестве чувствительного компонента бесферментных сенсоров на лактат¹.

В ходе работы были исследованы электрохимические характеристики планарных электродов на основе углеродных паст различного производства (Delta и Gwent). Методом вольтамперометрии при различных скоростях развертки определена электроактивная площадь поверхности и электрохимическая константа скорости переноса заряда для печатных электродов. Произведена полимеризация 3-аминофенилборной кислоты на планарных электродах, а также на стеклоуглеродном электроде. Показано, что модификация электродов на основе пасты Delta позволяет получить полимер с высокой проводимостью и улучшить электрохимические характеристики электродов. Для модифицированных полимером электродов были зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния и спектры импеданса. Импедиметрическим методом определены константы связывания лактата с полимером (Табл.1).

Таблица 1. Диапазон полученных констант связывания лактата с полиАФБК ($K_{\text{набл}}$)

Электрод	Диапазон $K_{\text{набл}}$, M^{-1}
Планарный, паста Gwent	100-200
Планарный, паста Delta	900-1200
Стеклоуглеродный	30-50

Таким образом, варьированием материала углеродной пасты удастся достичь увеличения чувствительности импедиметрического лактатного сенсора.

Литература

1. Andreyev E.A, Komkova M.A, Nikitina V.N, et al. *Anal Chem.*, 2014, **86**(23), 11690-11695.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (РНФ), номер гранта 24-23-00250 (<https://rscf.ru/project/24-23-00250/>)

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЛОК-СОПОЛИМЕРА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Кропачева О.И.^а, Николайчикова Е.В.^а, Стайловский Д.А.^а, Жеребцов Д.А.^б

^аЧелябинский государственный университет,
454001, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129,
e-mail: koi@csu.ru

^бЮжно-Уральский государственный национальный исследовательский университет
4540080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76

Последние годы актуальной задачей остается получение неорганических частиц, характеризующихся однородностью по размерам и структуре. В качестве нанореакторов для получения таких частиц путем восстановления металлов из их солей используют мицеллоподобные структуры, образуемые молекулами блок-сополимеров в селективных растворителях.

В данной работе блок-сополимер на основе винилацетата и N-винилпирролидона, синтезированный по механизму контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи¹, использовали для стабилизации золь восстановленных серебра², меди и никеля в водно-органических средах, с последующим нанесением наноразмерных частиц на поверхность терморасширенного графита.

Для серебро- и медьсодержащих композитов установлена фотокаталитическая активность в реакциях окисления органических красителей, для никельсодержащих – ферромагнитные свойства, что делает возможным применение полученных материалов в процессах водоочистки.

Литература

1. Черникова Е.В., Юлусов В.В., Минеева К.О., Голубев В.Б., Гарина Е.С. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, 2011, 53, 1433.
2. Кропачева О.И., Николайчикова Е.В., Жеребцов Д.А., Працкова С.Е. *Журнал прикладной химии*. 2022, **95**, 1244.

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ «Ti-Fe» С ПОВЫШЕННОЙ ВОДОРОДНОЙ ЕМКОСТЬЮ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩИМ СПЕКАНИЕМ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА

Крохалев А.В., Черников Д.Р., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И.

*Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28,
e-mail: kroch58@yandex.ru*

Для получения материалов использовали порошковые смеси Fe и Ti с содержанием последнего, превышающим стехиометрическое для интерметаллида TiFe (50 ат. %). Синтез осуществляли путем взрывного прессования и последующего спекания при 1100°C. В результате спекания исходные компоненты прессовок реагировали друг с другом и спеченные материалы имели структуру, состоящую из интерметаллидов TiFe и Ti₂Fe с незначительным количеством β-Ti. При этом сопутствующие примеси внедрения (O, N и C) оказались связанными в оксикарбонитриды (рисунок 1).

Увеличение содержания Ti с 57,3 до 67,95 ат. % позволило увеличить содержание Ti₂Fe с 17,4 до 73,3 об.% при содержании β-Ti, не превышающем 13,5 об.%, что в соответствии с данными по растворимости водорода в фазах означает возможность повышения водородной емкости материала с 108,0 до 171,2 кг/м³.

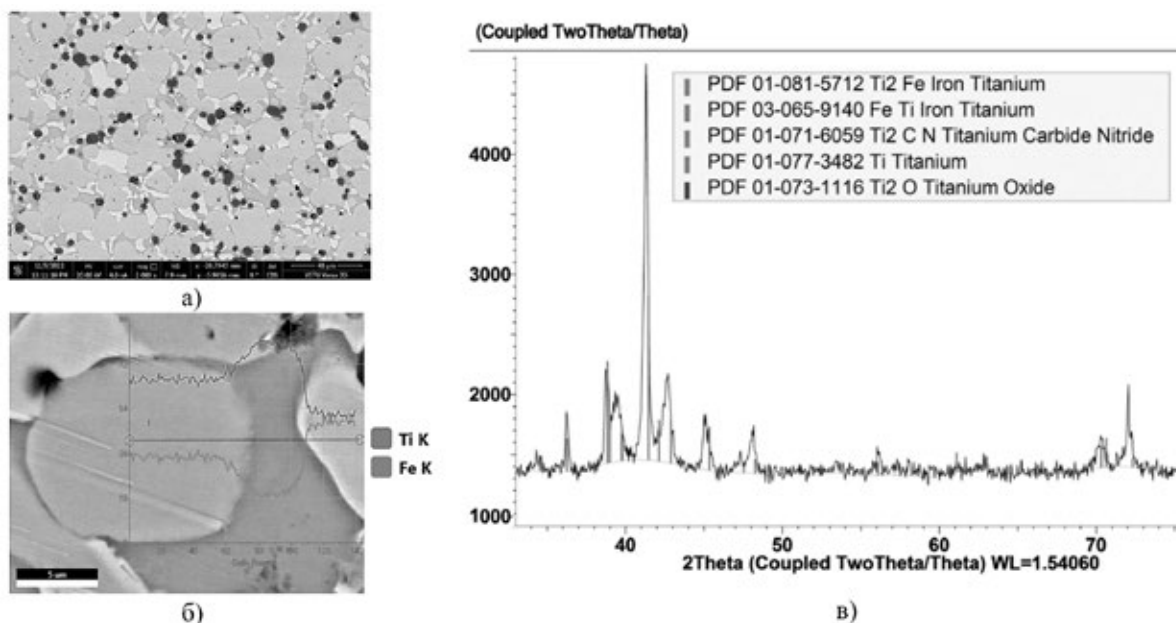


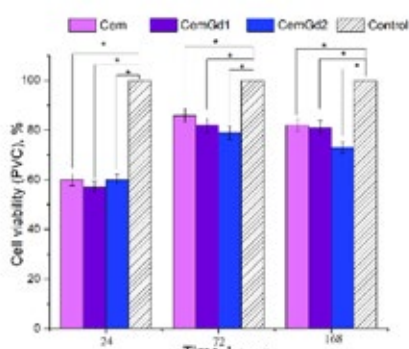
Рисунок 1. Структура (а), фазовый состав (в) и распределение элементов между фазами (б) в материалах системы Ti-Fe, полученных при помощи взрывного прессования и реакционного спекания.

ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ ИНЖЕКТИРУЕМЫХ КАЛЬЦИЙ-МАГНИЙ ФОСФАТНЫХ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЕРТЕБРОПЛАСТИКИ

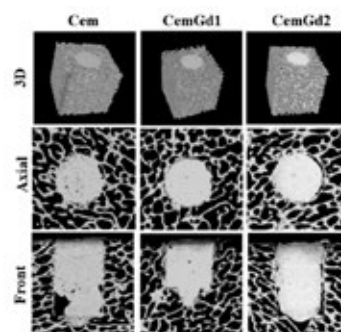
Крохичева П.А., Хайрутдинова Д.Р., Гольдберг М.А., Фомин А.С., Сенцова А.М., Баикин А.С., Барinov С.М., Комлев В.С.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 49;
e-mail: dvdr@list.ru*

Работа посвящена созданию инъектируемых костных цементных материалов на основе кальций-магний фосфатных фаз (МКФЦ), допированных ионами гадолиния. В результате взаимодействия цементных порошков с цементной жидкостью формировалась фаза ньюберита, что привело к увеличению механической прочности до 17 ± 2 МПа при отсутствии термического эффекта. Введение в структуру Gd^{3+} было подтверждено методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и привело к повышению инъектируемости и появлению антибактериальных свойств против бактерий E.Coli. Цементы продемонстрировали цитосовместимость с клеточной линией MG-63 и значительное увеличение контрастности, когда Gd-МСПС помещали в костный дефект и исследовали с помощью компьютерной микротомографии (МикроКТ).



а)



б)

Рисунок 1. Исследование а) цитосовместимости цементов в отношении клеток MG63; б) контрастности изображения на примере костного дефекта

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-63-10056.

ФОТОАНОДЫ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ НАНОТРУБОК TiO_2 ДЛЯ ГИБКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Крупанова Д.А.^а, Текшина Е.В.^а, Степарук А.С.^б, Козюхин С.А.^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31,
e-mail: krupanova.d@gmail.com

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620137, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22/20.

Разработка гибких солнечных элементов (СЭ) является актуальной задачей, поскольку использование полимерных подложек расширяет диапазон применения таких устройств, по сравнению с кремниевыми СЭ¹. Однако в процессе создания гибких СЭ существуют некоторые ограничения, такие как низкая термическая стойкость полимерных подложек, что препятствует получению кристаллического функционального полупроводникового слоя. Например, кристаллизация TiO_2 до фазы анатаз происходит при 450°C, что превышает предельные температуры плавления полимеров, используемых в гибких устройствах².

В рамках исследования было предложено решение – перенос уже закристаллизованных мембран массивов нанотрубок TiO_2 на полимерные подложки без последующей термической обработки. Полученные функциональные слои фотоанодов устойчивы к деформациям, генерируемый фототок 4,5 мА/см² (АМ 1,5), эффективность ~ 3,2%, что указывает на возможность их использования в конструкции гибких СЭ.

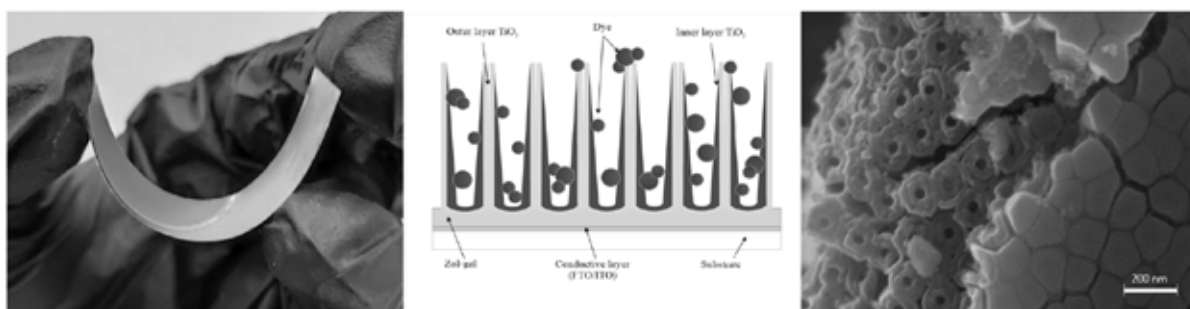


Рисунок 1. Гибкий фотоанод на основе мембраны НТАОТ; схема сенсibilизированного фотоанода; РЭМ-изображение полученной структуры

Литература

1. Cauda V. et al., *Energy*, 2014, 353, 639-646.
2. Baiju K. G. et al., *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2020, **149**, 107817.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00291 (<https://rscf.ru/project/22-73-00291/>).

ПОЛУЧЕНИЕ, АТТЕСТАЦИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СЛОЖНОЗАМЕЩЕННЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ BIMEVOX

Крылов А.А.,^{а,б} Петрова С.А.,^а Емельянова Ю.В.,^б Буянова Е.С.^б

^а*Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук,
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
e-mail: a020294@mail.ru*

^б*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

Одним из важных направлений исследований в области химии материалов является модернизация широко известных составов с целью усовершенствования их свойств, в частности улучшения характеристик и удешевления стоимости производства твердых электролитов. Замещенные ванадаты висмута являются перспективными составами для электролитов ТОТЭ.

Замещенные ванадаты висмута общего состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{11.8}$ (где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ni}$ в различных соотношениях, в том числе в высокоэнтропийном варианте) получены твердофазным методом синтеза. Аттестация порошкообразных образцов проведена при помощи РФА, однофазные составы кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mmm$). Впервые получены высокоэнтропийные составы $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{11.8}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-y}\text{Ca}_{0.25y}\text{Cu}_{0.25y}\text{Ni}_{0.25y}\text{Zn}_{0.25y}\text{O}_{11.8}$. Исследование образцов с помощью рамановской спектроскопии подтвердило образование твердых растворов типа BIMEVOX в исследуемых сериях и наличие в структуре тетраэдрического и октаэдрического окружения ванадия атомами кислорода. Методом электронной микроскопии установлен элементный состав образцов, выявлено его соответствие номинальным формулам, распределение элементов по поверхности и сколу образцов равномерное.

Транспортные характеристики полученных материалов $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{11.8}$ были исследованы методом импедансной спектроскопии в зависимости от температуры в диапазоне 1073–473 К в режиме охлаждения. Оценены параметры импеданса, подобраны эквивалентные схемы ячеек для различных температурных областей. Построены температурные зависимости общей электропроводности образцов, имеющие типичный для BIMEVOX вид с изменением наклона и отвечающие переходам $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ модификаций. Рассчитаны температурные коэффициенты электропроводности образцов.

В результате исследования получен массив данных, позволяющий оценить влияние многокомпонентного замещения на свойства материалов на примере замещенных ванадатов висмута.

НОВЫЙ ТИП АЛМАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ И МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ВНЕДРЕННЫХ В АЛМАЗ ЧАСТИЦ

**Кузнецов С.В.^а, Седов В.С.^а, Мартьянов А.К.^а, Тяжелов И.А.^а,
Пройдакова В.Ю.^а, Ермакова Ю.А.^а, Александров А.А.^а, Воронов В.В.^а,
Батыгов С.Х.^а, Тарала В.А.^б, Тарала Л.В.^б, Кравцов А.А.^б, Князев Ю.В.^б,
Платунов М.С.^г, Семенов С.В.^в, Шестаков Н.П.^в, Коршунов В.М.^д, Тайдаков И.В.^д,
Болдырев К.Н.^е, Макаров С.Н.^ж, Завьялов П.С.^ж, Купер К.Е.^г, Гуда А.А.^з,
Панкин И.А.^з, Конов В.И.^а, Федоров П.П.^а**

^аИнститут общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38
e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

^бСеверо-Кавказский федеральный университет,
355017, Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1

^вИнститут физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
660036, Красноярск, ул. Академгородок, д. 50

^гЦентр коллективного пользования "Сибирский кольцевой источник фотонов" ФИЦ ИК СО РАН
630559, Новосибирская область, р. п. Кольцово, Никольский проспект, д. 1

^дФизический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53

^еИнститут спектроскопии Российской академии наук 108840, Москва, Троицк, ул. Физическая, д. 5

^жКонструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН,
630058, Новосибирск, ул. Русская, д. 41

^зЮжный Федеральный университет,
344006, Ростов-на-Дону, ул. Сладкова, 178/24

Рекордные значения твердости и теплопроводности в сочетании с высокой химической стойкостью обеспечивают постоянный интерес к разработке алмазных материалов. Свойства алмаза могут быть модифицированы путём включения в его кристаллическую решетку гетероатомов, таких как N, B, P, Si, Ge, Sn и др.

В данной работе предложен способ синтеза нового типа алмазных пленочных композитов, заключающийся в заращивании частиц различной химической природы в объем алмаза в процессе его роста методом осаждения из водород-метановой СВЧ плазмы. В результате определены условия заращивания частиц в алмаз и предложено описание протекающих процессов^{1,2}.

При использовании европия в качестве люминесцирующего иона в виде соединений EuF_3 , $\text{SrF}_2\text{:Eu}$, $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Eu}$ зафиксировано восстановление европия ($3+ \rightarrow 2+$) при типичных температурах синтеза алмаза $550\text{--}700^\circ\text{C}$ с вероятным образованием гидридов металлов на поверхности заращиваемых частиц³⁻⁵. При температурах заращивания $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ валентное состояние европия $2+$ не выявлено, так как вероятные соответствующие гидриды подвергаются разложению. Спектры люминесценции композитных образцов после заращивания при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ резко отличаются от спектров исходных веществ и композитов при температурах роста $550\text{--}700^\circ\text{C}$. В них зарегистрирована многократно усиленная по отношению к другим полоса люминесценции европия $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$. Для неё выявлено соблюдение правила аддитивности интенсивности от количества заращенных частиц, а также уменьшение ширины на полувысоте полосы люминесценции (менее 1 нм).

Определены составы и условия заращивания частиц $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$ и $(\text{Gd,Sc})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$ в алмаз⁶⁻⁹. Синтезированные композиты демонстрируют интенсивную широкополосную люминесценцию церия в видимом диапазоне спектра при аналогичном соблюдении правила аддитивности интенсивности от количества зарос-

ценных частиц. При заращивании частиц $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ в монокристаллический алмаз был получен прозрачный композит, который впервые был использован в качестве визуализатора синхротронного излучения.

При заращивании наночастиц оксида железа были синтезированы магнитные композитные алмазы. По данным Мёссбауэровской спектроскопии было определено, что железо, интегрированное в алмаз, находится в высокобарической модификации. Это свидетельствует о том, что вещество внутри алмаза находится под давлением и является статическим аналогом «алмазной наковальни».

Литература

1. Vadim Sedov, Sergei Kuznetsov, Artem Martyanov & Victor Ralchenko. *Functional Diamond*, 2022, **2:1**, 53
2. Artem Martyanov, Ivan Tiazhelov, Sergey Kuznetsov, et al. *Carbon*. 2024, **222**. #118975
3. V.S. Sedov, S.V. Kuznetsov, V.G. Ralchenko et al. *Diamond and Related Materials*. 2017, **72**, 47.
4. Vadim Sedov, Sergei Kuznetsov, Artem Martyanov, et al. *ACS Appl. Nano Mater.* 2020, **3**, 1324
5. S.V. Kuznetsov, Yu.A. Ermakova, K.N. Boldyrev et al. *Ceramics International*. 2023. **49**, 39189
6. V.S. Sedov, S.V. Kuznetsov, I.A. Kamenskikh et al. *Carbon*, 2021, **174**, 52.
7. S.V. Kuznetsov, V.S. Sedov, A.K. Martyanov et al. *Ceramics International*. 2021, **47**, 13922.
8. S.V. Kuznetsov, V.S. Sedov, A.K. Martyanov et al. *Inorganics*. 2022, **10**, 240.
9. S.V. Kuznetsov, V.S. Sedov, A.K. Martyanov et. al. *Ceramics International*. 2022, **48**, 12962.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00401, <https://rscf.ru/project/22-13-00401/>. Работа (научный вклад М.С.П.) выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для ЦКП “СКИФ” ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0040).

БИОВДОХНОВЛЁННЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Кузнецова П.Д., Муханова Е.А., Карденас Родригез К.Я.

*Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов
Южного федерального университета,
344090, Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, 178/24,
e-mail: pkuznecova@sfsedu.ru*

Биосинтез наночастиц с использованием растительных экстрактов и микробных фабрик является актуальной темой. Ранее уже сообщалось о биосинтезе наночастиц ZnS с использованием микроорганизмов и растений.¹ Было замечено, что свойства этих биосинтезированных наночастиц выгодно отличаются от свойств химически синтезированных наночастиц, предлагая преимущества с точки зрения простоты эксплуатации, снижения затрат и экологичности подхода.²

Наночастицы ZnS были синтезированы двумя способами: на проросших семенах *Cucumis sativus* и в микрофлюидном чипе трёх разных видов, имитирующем микроструктуру среза корня *Cucumis sativus*. Полученные частицы изучены методами рентгеновской дифракции, флуоресцентного элементного анализа с картированием, ИК-спектроскопии и пропускающей электронной микроскопии.

Литература

1. Jacob J.M. *Ceramics International*, 2019, **45**, 4857.
2. Zan G., Wu Q. *Advanced Materials*, 2016, **28**, 2099.

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета («Приоритет 2030»).

ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ ЭКВИАТОМНЫЙ СПЛАВ CoCrFeNi: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Куликова Т.В., Быков В.А., Сипатов И.С., Стерхов Е.В.

*Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,
620016, Екатеринбург, улица Амундсена 101,
e-mail: kuliko@gmail.com*

Система CoCrFeNi относится к однофазным концентрированным сплавам твердого раствора и послужила основой для создания Cantor-CoCrFeNiMn сплава¹. Интерес к исследованиям сплавов на основе CoCrFeNi, связан с их структурными особенностями, а именно образованием высокотемпературного стабильного fcc однофазного или fcc + bcc двухфазного твердого раствора в зависимости от добавок Al, Si, Cu и др, а также превосходными механическими и коррозионными свойствами^{2,3,4}.

В данной работе, ключевые теплофизические свойства, необходимые для успешного проектирования и использования эквиатомного сплава CoCrFeNi в теплофизических приложениях, были измерены экспериментально, а результаты сопоставлены с литературными значениями, полученными ранее для коммерческих сплавов Ni-Cr и эквиатомного сплава CoCrFeNi. В частности, коэффициент температуропроводности, коэффициент теплового расширения и удельная теплоемкость литого и гомогенизированного эквиатомного сплава CoCrFeNi были измерены в диапазоне температур, позволяющем рассчитать теплопроводность до 1173 К. Было обнаружено, что теплопроводность и температуропроводность CoCrFeNi сплавов отклоняются от монотонного поведения в диапазоне температур от 773 до 1100 К. Подобное отклонение от монотонного поведения наблюдалось ранее только на температурных кривых КТР и теплоемкости эквиатомного сплава CoCrFeNi. Нелинейное поведение, прежде всего, является результатом, явлений ближнего порядка/беспорядка для гомогенизированных образцов, а для исходных образцов дополнительно неравновесным затвердеванием образца в условиях дуговой плавки.

Литература

1. Cantor B., Chang I., Knight P. *Materials Science and Engineering: A*. 2004, **375**, 213.
2. Wang W-R., Wang W-L., Yeh J-W. *Journal of Alloys and Compound*. 2014, **589**, 143.
3. Liu Q., Zhao P., Zhao F., Zhu J., Yang S., Lin Chen, Zhang Q. *Journal of Colloid Interface Science*. 2023. **644**. 1.
4. Gu X., Yan H-J., Zhang H, Meng Z., Wu L., Cao F., *Journal of Alloys and Compound*. 2003, **944**, 169247.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-22-00137.

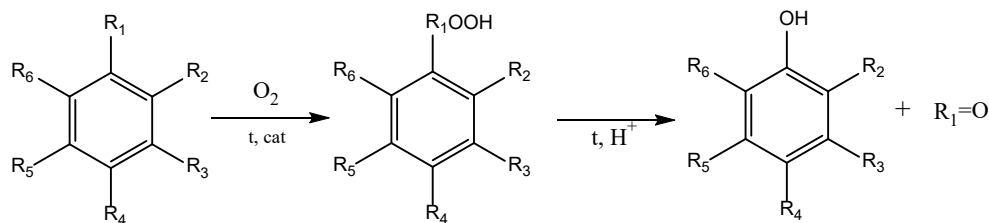
РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА И ЕГО АЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СОВМЕСТНО С КЕТОНАМИ АЛИФАТИЧЕСКОГО И АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА

Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Кабанова В.С., Смурова А.А.

Ярославский государственный технический университет,
150023, Ярославль, Московский проспект, 88,
e-mail: kurganovaea@ystu.ru

Развитие технологии крупнотоннажных нефтехимических производств — одна из важнейших задач современной технологии органических веществ, и развитие совмещенных синтезов как ее часть позволяет в комплексе решать не только проблему самого синтеза, но и его экономическую и экологическую составляющие, которые играют решающую роль в конкурентоспособности продукта в современном быстроразвивающемся мире. К таким технологиям можно отнести синтез различных веществ на основе гидропероксидного окисления алкилароматических углеводородов.

Гидропероксидный подход к получению кислородсодержащих соединений существует уже около 80 лет¹. Подробно изучены и широко реализованы в промышленности кумольный метод получения фенола и ацетона, совместный синтез стирола и оксида пропилена («Халкон-процесс»). Расширить это важное направление получения ценных кислородсодержащих продуктов органического синтеза можно за счёт использования других алкиларенов и их гидропероксидов:



где R₁ — *i*-Pr, *sec*-Bu, Cy, Et; R₂, R₃, R₅, R₆ — none, Me; R₄ — none, Me, *t*-Bu.

В этой связи были разработаны научные и прикладные аспекты получения фенола, крезолов, ксиленолов и *пара-трет*-бутилфенола совместно с кетонами алифатического и алициклического ряда на основе гидропероксидного аэробного окисления соответствующих алкиларенов в присутствии фталимидных катализаторов. Исследованы закономерности протекания основных стадий предлагаемых способов.

Литература

1. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. — М.: Госхимиздат, 1963. — 200с.

ПОРИСТЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОСВИТКОВ ГИДРОСИЛИКАТА НИКЕЛЯ

Кургузкина М.Е.,^{а,б} Гатина Э.Н.^а

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребениčkова Российской Академии Наук,
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2
e-mail: kotovataria715@gmail.com

^бСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина),
197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

Синтетические наносвитки гидросиликата никеля $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ благодаря развитой поверхности и высокой поверхностной энергии могут применяться в качестве катализаторов¹ и сорбентов². Кроме того, гидросиликатные наночастицы обладают высокой термостойкостью³, что дает возможность использования нанотрубок в качестве армирующих добавок в термоустойчивые нанокмпоzиты.

Формирование пористых материалов из наносвитков гидросиликата никеля путем спрессовывания образцов в таблетки с последующей термической обработкой позволяет расширить область возможного применения синтетического гидросиликата. Сжатие образца может повлиять на величину его ζ -потенциала. К существенному изменению ζ -потенциала может приводить термическая обработка гидросиликата никеля, что дает возможность влиять на адсорбционную активность материала.

Таблица 1. Данные об эффективном диаметре частиц и ζ -потенциале

Условия обжига нанотрубок $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Эффективный диаметр агломератов, нм	ζ -потенциал, мВ
Исходные нанотрубки	349	-5.57
100 °C	846	0.31
350 °C	736	-1.94
500 °C	1641	-96.45
605 °C	467	0.05

Литература

1. Bian Z., Li Z., Ashok J., Kawi S. *Chemical Communications*, 2015, **51**. 16324-16326.
2. Krasilin A.A., Ivanov V.K., Yudina E.B., Danilovich D.P., Bruyere S., Ghanbaja J. *Applied Clay Science*, 2019, **173**. 1-11.
3. Khrapova E.K., Ugolkov V.L., Straumal E.A., Lermontov S.A., Lebedev V.A., Kozlov D.A., Kunkel T.S., Nomine A., Bruyere S., Ghanbaja J., Belmonte T., Krasilin A.A. *ChemNanoMat*, 2021, **7**. 251-269.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 1023032900322-9-1.4.3).

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ Al/Al_2O_3 КОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ КОМБИНАЦИЕЙ МЕТОДОВ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Кутжанов М.К., Нарзуллоев У.У., Матвеев А.Т., Штанский Д.В.

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4.
e-mail: kutzhanov.m@misis.ru*

Композиционные материалы на основе алюминия (Al), упрочненные керамическими частицами, широко используются в аэрокосмической, военной и автомобильной промышленности благодаря своим свойствам, таким как высокая прочность, высокая износостойкость и высокая теплопроводность. Частицы оксида алюминия (Al_2O_3) являются наиболее часто используемыми упрочняющими добавками в алюминиевых матричных композитах. Недавние исследования показали, что сочетание высокой прочности и пластичности в Al матрицах может быть достигнуто за счет формирования гетерогенной микроструктуры, в которой крупные зерна Al обеспечивают высокую пластичность, а высокая прочность достигается за счет окружающей композит металлматрицы с мелкими зернами металла и упрочняющими керамическими добавками¹.

В данной работе в качестве упрочняющей добавки использовались субмикронные частицы Al_2O_3 , со средним размером частиц 30-500 нм. Размол смесей порошков Al (80-500 нм) с различным содержанием Al_2O_3 (от 1 до 10 вес.%) проводился на высокоэнергетической шаровой мельнице в атмосфере аргона. После размола смеси порошков обрабатывались в микроволновой Ar-плазме. Консолидация смесей порошков Al/Al_2O_3 проводилось методом искрового плазменного спекания при температуре 630 °C с изотермической выдержкой в течение 10 минут.

В результате исследований механических свойств композиты Al/Al_2O_3 показали превосходное сочетание твердости, сопротивления ударному износу, прочности и удлинения до разрушения. Твердость увеличилась на 90%, а предел прочности при сжатии увеличился на 143% при 25 °C и на 111% при 500 °C, при этом сохранялась высокая деформация до разрушения около 21,5%. По сравнению с композитом $Al-Al_2O_3$, спеченным из порошка без плазменной обработки, предел прочности на сжатие увеличивается на 16% (25 °C) и 33% (500 °C).

Литература

1. Corthay S., Kutzhanov M.K., Matveev A.T., Bondarev A.V., Leybo D.V., Shtansky D.V. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **912**, 165199.

Работа выполнена в рамках Государственного задания FSME-2023-0004.

ОКИСЛЕННЫЕ ФРАКЦИИ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С 4- И 5-АМИНОСАЛИЦИЛОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Кутлугильдина Г.Г., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г.

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»,
450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32
e-mail: moy_mayl@mail.ru

Яблочный пектин (ЯП) обладает способностью снижать холестерин в крови, выводить тяжелые металлы из организма, проявлять противоязвенное действие и т. д. В данной работе предлагается использовать окисленную фракцию яблочного пектина для иммобилизации лекарственных средств с целью повышения их эффективности, увеличения биодоступности, снижения токсичности и пролонгирования действия.

В рамках настоящей работы изучена кинетика озонированного окисления ЯП. Проведено математическое моделирование исследуемого процесса с помощью программного комплекса «ХимКинОптим»¹. Рассчитаны константы скорости ключевых стадий и получены кинетические кривые участников окислительного процесса, что позволило подобрать условия для наработки окисленной фракции ЯП с заданной молекулярной массой.

Исследования, направленные на улучшение характеристик биологически активных соединений путем комплексообразования с полимерными и олигомерными матрицами, давно проводятся на базе нашей кафедры^{2,3}. Взаимодействие окисленной фракции ЯП с 4- и 5-аминосалициловыми кислотами изучено спектрофотометрически. Определены состав, константы и термодинамические параметры комплексообразования. На основании полученных данных разработана методика синтеза комплексов, наработан опытный образец и изучена его фармакологическая активность.

Установлено, что комплекс 5-аминосалициловой кислоты с окисленной фракцией яблочного пектина проявляет более высокую противоязвенную активность по сравнению с исходными веществами⁴.

Литература

1. Кутлугильдина Г.Г., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. *Бутлеровские сообщения*, 2020, **61**, 79-89.
2. Зимин Ю.С., Кутлугильдина Г.Г., Рамазанова З.Ф., Мустафин А.Г. *Журнал физической химии*, 2022, **96**, 1159-1164.
3. Ibrakova, N.F., Kutlugildina, G.G., Zimin, Y.S. *Periodico tche quimica*, 2020, **17(36)**, 302-314.
4. Кутлугильдина Г.Г., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Репина Э.Ф., Кудояров Э.Р. *Химико-фармацевтический журнал*, 2024, **58**, 3-7.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20073, <https://rscf.ru/project/19-73-20073/>.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ И СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Кутумов С.П.,^{а,б} Холодков Д.Н.,^{а,б} Гончарова И.К.,^{а,б} Арзуманян А.В.^{а,б}

^а ИНЭОС РАН,
119991, г. Москва, ул. Вавилова 28,
e-mail: skutumov@yandex.ru

^б Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества», МГТУ им. Н. Э. Баумана,
105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская 5, стр. 1

Химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) представляет собой динамично развивающееся направление, одной из задач которого является получение пористых материалов с широким потенциальным применением – от хранения и разделения газов до доставки лекарственных средств и катализа. МОКП построены на основе полифункциональных органических лигандов – обычно, карбоксилатов и азолатов – и металлических узлов, которые представляют собой ионы или кластеры металлов. Несмотря на то, что их синтез, как правило, ведётся в жёстких сольвотермических условиях, гидролитическая и термическая стабильность таких соединений часто не является удовлетворительной для их промышленного и бытового применения.

Одним из путей для получения гидролитически стойких МОКП является включение в состав лиганда гидрофобного фрагмента, что в свою очередь может оказывать негативное влияние на термическую стабильность. Однако, применение лигандов, в основе которых лежит силоксановый остов, позволяет получать гидрофобные и одновременно термостойкие МОКП. Недавние успехи в функционализации кремнийорганических соединений¹ открывают путь к получению полифункциональных силоксановых лигандов, в том числе и на основе циклосилоксанов.² Последние обладают большей структурной жёсткостью и являются более подходящей основой для синтеза МОКП по сравнению с ациклическими силоксанами.

В рамках данной работы был получен ряд стереорегулярных полифункциональных циклотетрасилоксанов и МОКП на их основе, исследованы их кристаллическое строение, термическая и сольволитическая стабильность.

Литература

1. Goncharova I.K., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, **5**, 2143-2151.
2. Goncharova I.K., Kutumov S.P. *J. Organomet. Chem.*, 2022, **978**, 122482.

НОВЫЙ ПОДХОД К ЛЕЧЕНИЮ РАННЕГО КАРИЕСА ЗУБОВ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛАСТИН С АКТИВНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Кучеряев К.А., Чиканова Е.С., Штанский Д.В.

*Национальный университет науки и технологий МИСиС,
Москва, Ленинский проспект 4,
e-mail: k_kucheryaev@mail.ru*

В связи с высокой распространенностью и стоимостью лечения кариеса растет интерес к использованию более эффективных и малоинвазивных методов зубной терапии. Хорошо зарекомендовавший в биомедицине гидроксиапатит (ГА), часто используется как реминерализующий компонент. Исследования показывают, что ГА способен выступать источником фосфатов и ионов кальция для реминерализации эмали и дентина. Использование ферментов является перспективным методом борьбы с кариесогенными биопленками в полости рта. Низкая устойчивость бактерий к действию ферментов является большим преимуществом данного подхода. В связи с этим, целью настоящей работы является получение новых стоматологических композитных материалов пролонгированного действия на основе ГА, ферментов-деструкторов и биodeградируемых полимеров для раннего лечения кариеса.

Биоматериалы в виде пластин подготавливались путем смешения желатина, синтезированного порошка ГА и подобранных ферментов в водном растворе в заданном соотношении. Выбор желатина в роли полимерной матрицы обусловлен высокой скоростью биodeградации и отличной биосовместимостью с организмом. Глюкоамилаза, декстраназа, лизоцим, бромелайн и папаин были подобраны в качестве ферментов-деструкторов в связи с их способностью расщеплять молекулы полисахаридов и эффективно бороться с микробной биопленкой. После равномерного смешения суспензии заливались в формы, замораживались и подвергались лиофильной сушке при -85°C в течение 9 часов. Структурно-морфологические характеристики полученных биоматериалов анализировались с помощью СЭМ с системой EDS-анализа. Абсорбционная способность и кинетика деградации измерялись в среде PBS при 37°C . Изучение антибактериальных свойств проводилось в отношении нежелательных микроорганизмов, обнаруженных в полости рта человека и ответственных за образование кариеса. В ходе работы были получены новые биоматериалы в виде пластин, которые проявляют активность против патогенной микрофлоры полости рта и оказывают минерализующее действие в процессах восстановления поврежденной эмали и дентина.

1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ – СИНТОНЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ДИНИТРОМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ

Куштаев А.А., Власюк Д.А., Юдин Н.В.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9
e-mail: kushtaeв.a.a@muctr.ru*

1,1-диамино-2,2-динитроэтилен (ДАДНЭ) – перспективное малочувствительное взрывчатое вещество, которое производится в ряде стран, в том числе и в России, в полупромышленном масштабе¹.

В последние годы интерес исследователей в области энергоемких материалов сфокусирован на изучение реакционной способности ДАДНЭ и двух его N-замещенных производных – гидразино (1) и гидроксидино (2). Отечественными и зарубежными авторами синтезировано большое количество гетероциклических систем – ди- и триазолов, ди- и триазинов, оксадиазолов¹⁻⁴, содержащих динитрометильную группу в боковой цепи (схема 1).

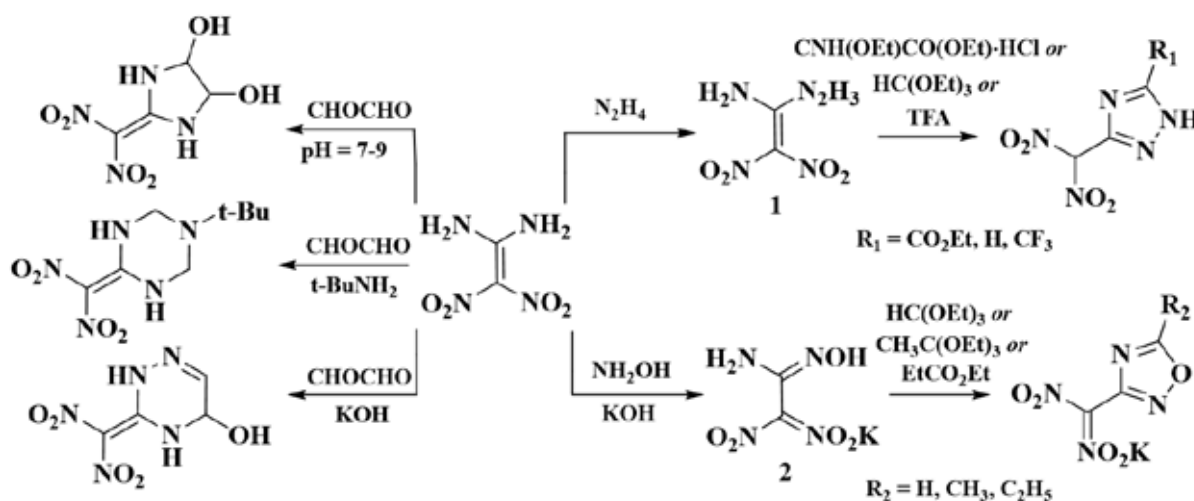


Схема 1. Синтез гетероциклических систем, содержащих динитрометильный фрагмент

Динитрометильная группа, ввиду своей относительной лабильности, не представляет широкого интереса в качестве эксплозифорной, однако она открывает возможность трансформации динитрометильного фрагмента, уже содержащегося в гетероциклической системе, в тринитрометильную и фтординитрометильную группы³.

Литература

1. Sizova E.V., Sizov V.V., Tselinskii I.V. Russ. J. Org. Chem., 2007, **43**, 1232.
2. Yan C. et al. ChemComm, 2018, **54**, 9333.
3. Chinnam A.K., Staples R.J., Shreeve J.M. Org. Lett., 2020, **23**, 1, 76.
4. Frumkin A.E., Suponitsky K.Y., Sheremetev A.B. Russ. Chem. Bull., 2022, **71**, 9, 1012.

ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА N(2)-АРИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-КАРБОКСИЛАТОВ

**Лавринченко И.А.^а Мосеев Т.Д.^а Вараксин М.В.^{а,б*}
Чарушин В.Н.^{а,б} Чупахин О.Н.^{а,б}**

^а Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19,
620002 Екатеринбург, Россия

^б Институт органического синтеза им. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22, 620990 Екатеринбург, Россия
e-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

Соединения, содержащие в своей структуре фрагмент 1,2,3-триазола, применяются в качестве разнообразных биологически активных соединений. Различные молекулы, содержащие в себе данный функциональный блок, обладают антимикробной, противовирусной, антипролиферирующей и др. активностью.

В данной работе был предложен способ получения N(2)-арил-1,2,3-триазолов, которые содержат в своей структуре карбоксильную группу, которая способствует повышению растворимости полученных соединений а так же атомы фтора, которые увеличивают сродству к биологическим системам, а так же облегчают проникновение вещества через клеточные мембраны.

Метод синтеза целевых соединений состоит из двух последовательных стадий. На первом этапе гидразин **1** взаимодействует с нитроацетоуксусным эфиром с образованием промежуточных соединений **2a-b**, которые без дальнейшей очистки циклизируют в присутствии сульфата меди. Дальнейшее добавление соляной кислоты в реакцию приводит к гидролизу и получению целевых молекул с выходами 45-67%.

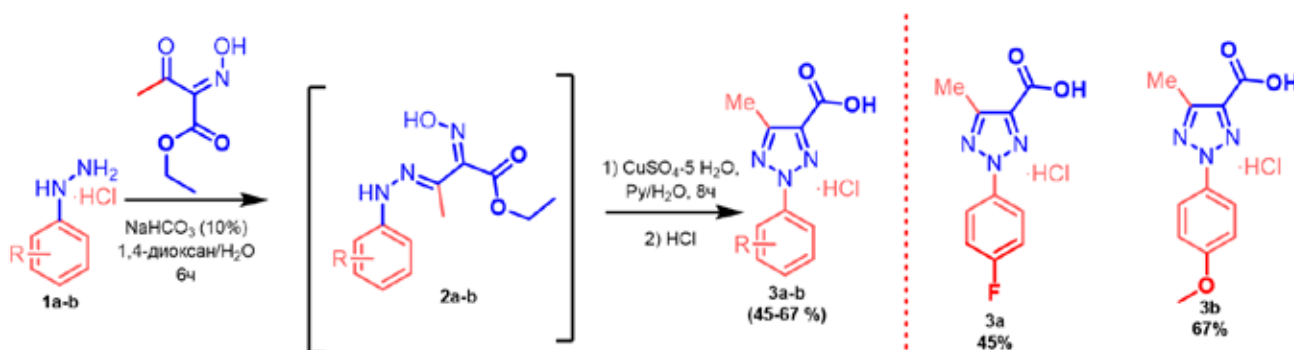


Рисунок 1. Метод синтеза N(2)-арил-1,2,3-триазол-4-карбоксилатов

Исследование токсичности на клетках НЕК-239 показали значение IC_{50} в диапазоне от 600 до 1024 μM что говорит о низкой цитотоксичности данных молекул.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-63-10011, <https://rscf.ru/project/23-63-10011/>.

ФОТОЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Лаппи Т.И., Гайфулин Я.М., Гайфулина В.К., Наумов Н.Г.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 3,
e-mail: tanya.lappi2@gmail.com*

Октаэдрические кластерные комплексы состава $[\{M_6Q_8\}L_6]$ ($M = Re, Mo$; $Q =$ галоген или халькоген, $L =$ галоген, CN и др.) широко используются для создания функциональных материалов^{1,2,3} благодаря своим физико-химическим свойствам, таким как яркая люминесценция в красной и ближней ИК-областях, рентгеноконтрастность и обратимые электрохимические переходы в узком окне потенциалов, сопровождающиеся значительным изменением их оптических свойств. Данные свойства можно варьировать в широком диапазоне за счет изменения лигандного окружения (Q и X) и природы металла в кластерном ядре ($\{M_6Q_8\}$).

Ранее было показано, что кластерный комплекс молибдена состава $Cs_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$, нанесенный на полупроводниковую подложку легированного фтором оксида олова (FTO) принадлежит к редкому классу амбиполярных материалов, что позволяют разрабатывать простые устройства с уменьшенным числом слоев и интерфейсов⁴. Кластерные комплексы $[\{M_6Q_8\}L_6]$ имеют схожее строение и свойства. Таким образом, могут быть получены кластерные полупроводниковые материалы с настраиваемыми свойствами в зависимости от состава.

В данной работе были впервые получены фотоэлектроды на основе соединений с кластерными ядрами $\{Re_6Q_8\}$ и $\{Re_4Mo_2Q_8\}$ ($Q = S, Se$) и полупроводящей подложкой FTO. Установлено, что, в зависимости от состава пленки, электроды могут демонстрировать амбиполярное поведение либо свойства полупроводников p-типа. Наличие полупроводниковых свойств открывает возможности для интеграции их в фотокаталитические и фотогальванические системы.

Литература

1. Nguyen T. K. N., Dumait N., Grasset F., Cordier S., Berthebaud D., Matsui Y., Ohashi N., Uchikoshi T. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 40495–40509.
2. Kirakci K., Nguyen T. K. N., Grasset F., Uchikoshi T., Zelenka J., Kubat P., Ruml T., Lang K. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 52492–52499.
3. Ly, G. T., Choi, J., Kim, Y., Kim, Y., Kim, S., Yang, S.-H., Kim, S.-J. *RSC Adv.*, 2021, **11**, 24580–24587.
4. Renaud A., Jouan P.-Y., Dumait N., Ababou-Girard S., Barreau N., Uchikoshi T., Grasset F., Jobic S., Cordier S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 1347–1354.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10181.

ТЕРМИЧЕСКИЕ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ОЛИГОПЕПТИДОВ

Ларионов Р. А.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет,
420008, Казань, ул. Кремлевская, 29/1,
e-mail: radik.larionov@gmail.com*

В настоящее время на основе олигопептидов с использованием методов термической обработки получают разнообразные биосовместимые наноструктуры, имеющие широкое биомедицинское применение. Вместе с тем в литературе практически отсутствует информация о критических температурах, выше которых процессы самоорганизации олигопептидов, переходят в химические реакции, кроме того остаются практически не изученными термические свойства клатратов олигопептидов с органическими соединениями.

В связи с этим в настоящей работе было проведено изучение термических свойств ряда алифатических и ароматических дипептидов в твердой фазе, а также клатратов трилейцина с органическими соединениями. Были определены температуры начала реакций циклизации дипептидов в твердой фазе. Обнаружено, что с увеличением размера молекул дипептидов, в общем, происходит снижение температуры начала циклизации. В рамках неизотермической кинетики проведено кинетическое исследование этих реакций. Была обнаружена память кристаллов трилейцина к ранее связанным гостям, проявляющаяся в виде термических эффектов на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии в отсутствии потери массы. Различие в самосборке линейных и циклических дипептидов было визуализировано с использованием атомно-силовой микроскопии.

Полученные результаты могут быть полезны для развития методов получения наноматериалов на основе олигопептидов при повышенных температурах, методов синтеза производных 2,5-дикетопиперазинов, а также для молекулярного распознавания паров органических соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00473.

БИОЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ПРЕПРЕГОВ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОИДНОГО СЫРЬЯ

Латышевич И.А., Гапанькова Е.И., Козлов Н.Г., Глевицкая Т.А.

*«Государственное научное учреждение
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»,
220072, Минск, ул. Сурганова 13,
e-mail: irinalatyshevitch@gmail.com*

Проблема повреждения материалов микроорганизмами (биоповреждение) в современном мире актуальна для различных отраслей промышленности. Биоповреждение древесины, которая включена в производство, связано с тем, что целлюлоза – прекрасный органический субстрат, пища для различных групп микроорганизмов, в первую очередь, грибов.

Лыжная индустрия развивается быстрыми темпами и на смену деревянным лыжам пришли пластиковые, одним из составляющих компонентов которых является деревянный клин, подверженный воздействию микроорганизмов. Современные лыжи – это многослойный композит из древесины и пластика, соединенных между собой препрегом, состоящий из армирующего волокна и эпоксидного связующего. Вторичные терпеноидные продукты являются перспективными отвердителями ангидридного типа. При этом доступность исходного терпентина, отсутствие сложных операций в процессе их получения, высокие реакционная способность делают их ценным химическим сырьем [1].

Объектом исследования являлся деревянный клин в следующих вариациях: деревянный клин, деревянный клин с остатками связующего, деревянный клин с препрегом. Биостойкость образцов изучали методом «агаровых блоков». На поверхность испытуемых образцов, помещенных в чашки Петри, наносили по центру блоки питательной среды со сплошным газоном чистой тест-культуры. Чашки Петри инкубировали в термостате при 30°C в течение 28 сут.

Доказано, что использование химически модифицированных терпеноидных продуктов в качестве отвердителя эпоксидного связующего препрегов позволяет защитить деревянный клин от биоповреждения.

Литература

1. Латышевич И. А., Ключев А.Ю., Козлов Н.Г., Прокопчук Н.Р., Огородникова М.М. *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*, 2017, **221**, 294-308.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект № X23УЗБ-086.

НИЗКОЛЕГИРОВАННАЯ БЫСТРОРЕЖУЩАЯ СТАЛЬ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ЖЕЛЕЗНОЙ МАТРИЦЕ, ДИСПЕРСИОННО УПРОЧНЕННАЯ НАНО- И МИКРО- ЭНТРОПИЙНОЙ КЕРАМИКОЙ

**Лембиков А.О.,^а Сахневич В.Н.,^б Писарев С.М.,^а Гниляк Е.А.^а
Буравлев И.Ю.,^а Драньков А.Н.^а**

^а Дальневосточный федеральный университет,
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс 10,
e-mail: lembikov.ao@dvfu.ru

^б Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева,
603155, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24

Быстрорежущие стали ввиду большого содержания углерода не обладают высокими износостойкими свойствами, что связано с выгоранием углерода с поверхности стали, ввиду чего возникает особый интерес к созданию металлических композитов с малым содержанием углерода с аналогичными или лучшими прочностными свойствами.

Представлен оригинальный технологический способ получения композитного материала на основе железной матрицы в составе с упрочняющей добавкой на основе порошка высокотвердой эквимоллярной среднеэнтропийной керамики (СЭК) (W,Ti,Ta,Cr)C. Композит Fe-n(W,Ti,Ta,Cr)C (где n = 0.2, 0.5 и 1.0 ат.%) изготовлен комбинацией методов механической активации (МА) и электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) и последующим закаливанием в атмосфере воздуха.

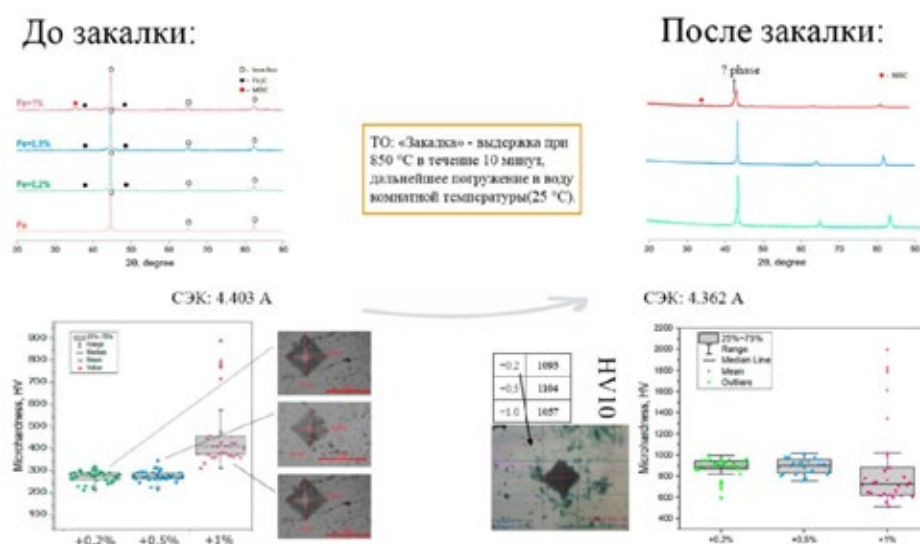


Рисунок 1. Прочностные и структурные характеристики полученных композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, № FZNS-2024-0014.

БИОКЕРАМИКА СО СЛОЖНЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГЛАЗЕРИТОПОДОБНЫХ ФАЗ

Леонтьев Н.В., Евдокимов П.В., Путляев В.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы 1с3,
e-mail: nleontev@inorg.chem.msu.ru

В области разработки биомедицинских материалов регенеративный подход считается одним из перспективных направлений; вместо заполнения дефекта биосовместимым имплантатом он ориентирован на ускорение процессов интеграции, резорбции имплантата с постепенным его замещением нативной костной тканью *de novo*, этому способствуют остеоиндуцирующие свойства материала, выполняющего роль пористого каркаса. Включение дополнительных макро- и микроэлементов помимо основных (кальция, фосфора, кислорода) в состав биокерамического матрикса позволяет а) стабилизировать полиморфные модификации с оптимальным уровнем резорбции, б) обеспечить поступление в организм биоактивных элементов и, тем самым, специфически активировать именно те процессы, которые связаны с регенерацией костной ткани.

Остеокондуктивные функции материала, а именно содействие прорастанию костной ткани внутрь объема имплантата, образованию сети кровеносных сосудов, обеспечиваются благодаря архитектуре взаимосвязанных макропор, заданной с использованием стереолитографической 3D печати.

Таким образом, предложены остеокондуктивные имплантаты со специфической макропористой архитектурой, созданной с использованием технологий 3D печати, на основе материалов по типу высокоэнтропийной керамики состава $\text{Ca}_{7-(a+b+c+d)}\text{Mg}_a\text{Sr}_b\text{Na}_c\text{K}_d(\text{PO}_4)_{2+c+d}(\text{SiO}_4)_{2-(c+d+e)}(\text{GeO}_4)_e$, включающей остеоиндуцирующие элементы. Каждый элемент сложного состава предлагаемого материала имеет четко определенное назначение. Путем быстрого охлаждения от 1500 °С удастся стабилизировать высокотемпературные полиморфы глазерито-подобных структур нагельшмидтита и карнотита. Рост эффективности стабилизации достигается усложнением элементного состава. В системах $\text{CaMPO}_4 - \text{Ca}_2\text{XO}_4$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}; \text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) наблюдаются расширяющиеся поля твердых растворов со структурой глазерита. Керамики на основе высокотемпературных глазеритов показывают улучшенную динамику растворения в модельной среде, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для резорбируемых костных имплантатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-19-00219.

ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА МАКСЕНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГИБКИХ ПОЛИМЕРОВ

Липовка А.А.,^{a*} Гарсия А.,^a Родригес Р.,^a Ванг Р.,^b Сонг З.,^b Шеремет Е.С.^a

^a Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет,
634050, Томск, пр. Ленина 30,
e-mail: anyu@tpu.ru

^b Государственная ключевая лаборатория высокопроизводительной керамики
и сверхтонких микроструктур, Китайская академия наук,
Шанхай, 200050, Китай

Максены применяются в оптоэлектронике и сенсорах, благодаря высокой проводимости и значительной площади поверхности. Ограничением, с которыми сталкиваются максены, является плохая адгезия к подложкам, поскольку они очень хрупкие. Опираясь на наши предыдущие результаты по изготовлению гибких датчиков на основе лазерной обработки наноматериалов,¹ мы ожидаем, что воздействие лазера может и в этом случае решить проблему. В данной работе проведена лазерная обработка $Ti_3C_2T_x$ на полидиметилсилоксане (PDMS) и полиэтилентерефталате (PET).

Обработка в инертной атмосфере приводит к получению стабильных структур $Ti_3C_2T_x$, частично интегрированных в PET (содержание PET после облучения увеличилось на 12%). Материалы остаются электропроводящими даже после воздействия ультразвука. Лазерная обработка максенов на воздухе привела к карбонизации, и открыла перспективы создания гибких композитов максены/полимер при использовании относительно высоких мощностей. Было проведено обширное исследование воздействия лазерного излучения для изготовления гибких и прочных композитов на основе максенов.

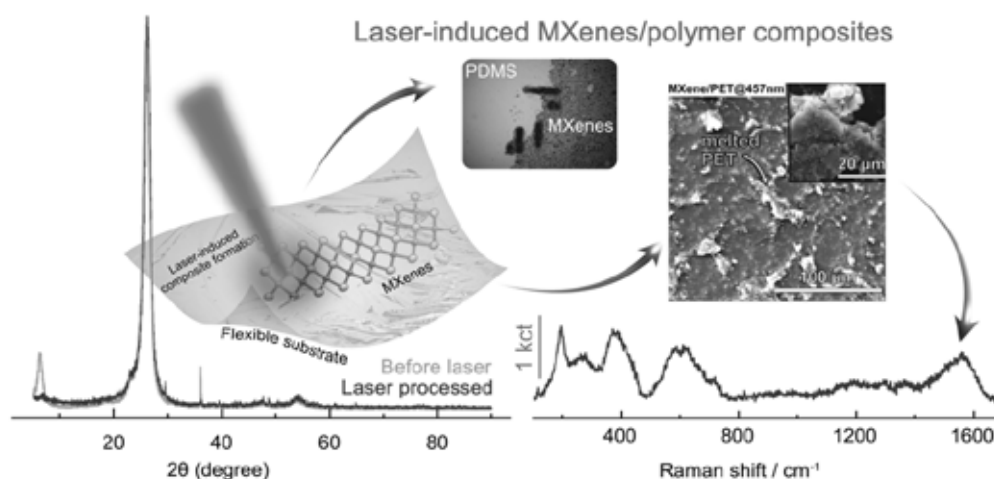


Рисунок 1. Концепция лазерно-индуцированного изготовления композитов на основе максенов и полимеров, и их характеристика

Литература

1. Lipovka, A., Petrov, I., Fatkullin, M., et.al. *Carbon*, 2022, **194**, pp.154-161.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-42-00081 (Российско-китайский грант, NSFC №62261136551)

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$

Ломакин М.С.,^{а,б} Проскурина О.В.^{а,в}

^аФТИ им. А.Ф. Иоффе,

194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

^бСПбГЭТУ «ЛЭТИ»,

197022, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

^вСПбГТИ(ТУ),

190013, Санкт-Петербург, Московский просп., 26

e-mail: lomakinmakariy@gmail.com

Среди активно развивающихся в настоящее время наукоёмких технологий следует отметить достаточно молодое и перспективное направление – спинтронику. Для устойчивого развития спинтроники требуется создание новых функциональных материалов, обладающих возможностью «настройки» их магнитных характеристик, в частности, параметров спин-спинового взаимодействия, путём варьирования химического состава, а также морфологических и размерных параметров частиц и кристаллитов составляющих их оксидных соединений. Сложные оксиды переменного состава со структурой пирохлора, обладая большой изоморфной ёмкостью, являются перспективными кандидатами для создания на их основе широкого круга функциональных материалов, обладающих, в частности, уникальными магнитными характеристиками. Целью работы является определение характера магнитного поведения новых материалов на основе соединений со структурой пирохлора в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ широком интервале температур (от 1.8 до 300 К) в зависимости от степени магнитного разбавления состава соединений.

Синтез порошкообразных материалов проводили гидротермальным методом, а состав соединений со структурой пирохлора находился в пределах атомных соотношений $0.16 < \text{Fe}/\text{W}$, ат. < 0.52, т.е. варьировалась степень его магнитного разбавления.

Установлено, что материалы на основе полученных соединений являются парамагнетиками с преимущественно антиферромагнитным спин-спиновым взаимодействием и относятся к классу геометрически фрустрированных магнетиков. Определены зависимости температуры перехода в состояние спинового стекла, температуры Кюри-Вейса и параметра фрустрации, а также остаточной намагниченности и коэрцитивной силы при 2 К от степени магнитного разбавления состава соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00445.

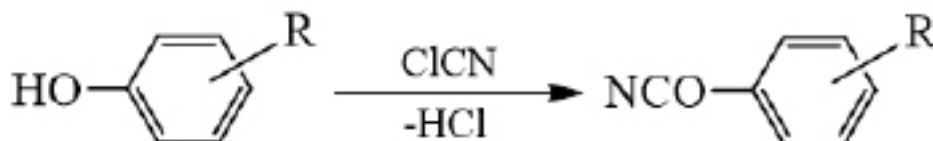
ЦИАНОВЫЕ ЭФИРЫ ФЕНОЛОВ И ТЕРМОСТОЙКИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫЕ ПЛАСТИКИ

Лукин П.М.,^а Ефимов Ю.Т.,^а Батизат Д.В.^б

^аПАО «Химпром»,
429965, г. Новочебоксарск, ул. Промышленная, 101,
e-mail: lukin1954@gmail.com

^бООО НПФ «Техполиком»,
111024, г. Москва, ш. Андроновское, 26

Получение циановых эфиров моно- и бисфенолов в основном сводится к взаимодействию фенолов с хлорцианом в присутствии акцепторов хлористого водорода. В качестве акцептора хлористого водорода используют третичные амины и щелочи.



Использование в качестве акцепторов только щелочей усложняет синтез из-за необходимости получения твердых цианатов щелочных металлов, не содержащих воды.

В связи с этим предложен способ получения циановых эфиров, сочетающих оба варианта получения. При использовании каталитических количеств триалкиламина в процессе синтеза цианатов фенолов возможно использование водных растворов щелочей. Метод получения имеет более универсальный характер. Были получены как моноциановые эфиры фенолов, так и дициановые эфиры бисфенолов.

Характерной чертой моноциановых эфиров фенолов является их малая стабильность при хранении, они легко тримеризуются с образованием замещенных триазинов. Поэтому были проведены исследования по повышению стабильности моноцианатов. Полученные образцы после стабилизации не тримеризуются в течение более чем 6 месяцев.

В настоящее время проводится уточнения параметров цианирования, разрабатывается научно-техническая документация на опытно-промышленные партии цианатов.

Циановые эфиры использовали в качестве мономеров для получения термостойких полимеров. На их основе получены термостойкие высокопрочные пластики¹.

Литература

1. Batizat D. V., Efimov Yu. T., Lukin P. M., Sakharov A. M., Serezhnev A. A., Yarosh A. A. Polymer Science, Series D, 2023, **16**, 63.

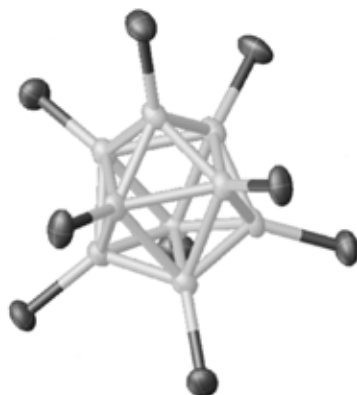
ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПЕРГАЛОГЕНИРОВАННОГО АНИОНА $[B_9Cl_9]^{2-}$

Лукошкова А.А., Голубев А.В., Шуляк А.Т., Кубасов А.С., Селиванов Н.А.,
Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

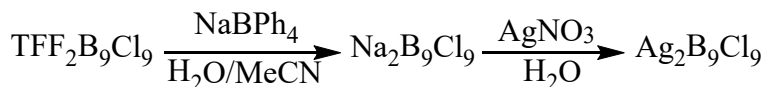
*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31,
e-mail: anya.lukoshkova@yandex.ru*

Пергалогенированные кластерные анионы бора являются слабо-координирующими анионами и могут выступать в качестве стабилизаторов реакционноспособных катионов, например, Et_3Si^+ , Et_2Al^+ и карбокатионов.¹ Производные нонагидро-клозо-нонаборатного аниона вида $[B_9X_9]^{2-}$ (где X = Cl, Br, I), которые были получены еще в 1980 году,² могут рассматриваться в качестве таких стабилизаторов, однако их свойства в настоящее время изучены слабо.

В данной работе были получены соли аниона $[B_9Cl_9]^{2-}$, по известной методике² и впервые установлена его структура с помощью рентгеноструктурного анализа монокристалла. Установлено, что строение аниона аналогично строению аниона $[B_9Br_9]^{2-}$, и представляет собой треугольную призму с тремя вершинами на боковых гранях.



Предложена методика синтеза солей серебра полученного аниона и исследованы их координирующие свойства в различных растворителях с помощью методов рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.



Литература

1. Кнапп С. // *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*. Elsevier Ltd., 2013, **1**, 651–679.
2. Wong E.H., Kabbani R.M. // *Inorganic Chemistry*, 1980, **19**(2), 451–455.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН.

ВЫСОКОЁМКИЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Лучинин Н.Д.,^а Напольский К.С.,^б Федотов С.С.^а

*^аСколковский институт науки и технологий,
Большой Бульвар 30, стр. 1 Москва, 121205, Россия,
e-mail: Nikita.Luchinin@skoltech.ru*

*^бМГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы 1, стр. 3, Москва, 119234, Россия*

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются альтернативой литий-ионным (ЛИИ) с точки зрения доступности натрия. Некоторые элементы, такие как Sn, Pb, Bi, Sb и др., реагируют с натрием с образованием сплавов Na_xM и могут заменить неграфитируемый углерод благодаря низкому рабочему потенциалу относительно Na^+/Na (0.2 – 0.8 В) и значительной удельной емкости (от 385 до 850 мАч/г). Кроме того, для металлов характерны: высокая электропроводность, пластичность и эластичность, что позволяет использовать их в чистом виде без добавления электропроводящей добавки или связующего полимера.¹⁻⁴

В нашей работе мы демонстрируем, что ключевым фактором стабильности циклирования металлических анодов является электролит. Для этого на медной фольге методом электроосаждения были получены пленки Bi, Pb и Sn. Электроды циклировали в полуячейке с натрием и в полной системе с катодным материалом на основе $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ в течение сотен циклов с сохранением значительной части исходной ёмкости.⁵

Впервые показано, что наиболее предпочтительной морфологией металлического слоя является плотный слой металла за счет достижения теоретически возможных удельных характеристик. Кроме того, впервые показано, что гальванические покрытия на основе висмута и свинца могут быть использованы в качестве анодных материалов с практически полной обратимой конверсией активного материала. Электрохимические свойства таких анодных материалов будут подробно рассмотрены в докладе.

Литература

1. Kim Y., Lee K.T., et al, Chem. Eur. J. 2014, 20, 11980 - 11992.
2. Fang L., Jiang Y., et al, Nano Micro Small, 2021, 17, 1 - 38.
3. Ni J.; Li L., et al, Nature Communications, 2020, 11, 1212
4. Zhou L., Ming J., et al, A.C.S. En. Lett. 2020, 5, 766-776.
5. Shraer S.D., Luchinin N.D., Fedotov S.S., et al, Nature Communications, 2022, 13, 4097.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-10125.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛКОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Лясников К.О.¹, Чернышова О.В.¹, Михеев И.А.²

¹МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В.
Ломоносова, 119571, Москва, пр-т Вернадского 86
e-mail: lists77746@gmail.com

²ФГБУН ИОНХ РАН им. Н.С.Курнакова,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31

Развитие науки и техники требует расширения номенклатуры конструкционных и функциональных материалов, используемых в различных областях промышленности, что обуславливает необходимость развития новых подходов для синтеза материалов с заданным комплексом свойств. В нашей работе показано использование алкоксотехнологии для получения прекурсоров в технологии функциональных материалов, в том числе при получении лигатур тугоплавких (Re, Ru, W, Ta) и цветных (Ni, Co) металлов¹⁻³, а также сложнооксидных функциональных материалов на основе Ta₂O₅.

Алкоксиды получали анодным растворением индивидуальных металлов в электролите на основе обезвоженного спирта с содержанием 1% (масс) тетраэтиламмоний бромида в качестве токопроводящей добавки в гальваностатическом режиме при плотности тока 30—60 А/см² с последующим объединением аликвот для получения заданного соотношения элементов.

Полученные системы использовали в качестве металлоорганических прекурсоров как для получения лигатур методом автоклавного восстановления в водороде при 600-700°C, так и ферромагнитных сложных оксидов на основе оксида тантала, имеющих структуру трирутила методом низкотемпературного термолитиза на воздухе.

Полученные соединения охарактеризованы совокупностью методов физико-химического анализа: РЭМ, EDX, AAS, ДТА, РФА, ИК- спектроскопии.

Литература

1. Лясников К.О., Чернышова О.В., Рябов В.В. Электрохимический синтез гетерометаллических алкоксидов на основе никеля. Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 150–153
2. Kulikova, E.S., Chernyshova, O.V., Iordan, D.V. *et al.* Bimetallic Alkoxocomplexes of Rhenium, Cobalt, and Nickel as Precursors for Alloys Production. *Russ J Electrochem* **58**, 131–135 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1023193522020057>
3. Kulikova E.S., Chernyshova O.V., Nosikova L.A. *et al.* Alcoxotechnology for obtaining heat-resistant materials based on rhenium and ruthenium. *Fine Chemical Technologies*. 2020;15(6):67-76. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-67-76>

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА

**Мазурин М.О., Цветков Д.С., Серeda В.В., Малышкин Д.А.,
Иванов И.Л., Зувев А.Ю.**

*Уральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, Мира 19
e-mail: maksim.mazurin@urfu.ru*

Тернарные галогениды состава $APbX_3$ (где А — катион металла или органического аммония, Х — галогенид-анион), кристаллизующиеся в структуре классического перовскита $CaTiO_3$ на сегодняшний день представляют собой обширный класс соединений, имеющих потенциал к применению в различных областях науки и техники. Основной проблемой, препятствующей коммерциализации устройств на основе данных материалов является отсутствие долгосрочной стабильности их работы, обусловленное сравнительно быстрой деградацией перовскитоподобных галогенидов в реальных операционных условиях. Использование в устройствах различных твердых растворов замещения на основе индивидуальных галогенидов позволяет увеличить срок службы таких устройств. Однако на сегодняшний день остается неясным, какую природу имеет данная «стабилизация» — термодинамическую или кинетическую. Ответить на этот вопрос можно при помощи аппарата химической термодинамики.

Настоящая работа посвящена экспериментальному получению и анализу термодинамических характеристик твердых растворов замещения составов $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ и $CH_3NH_3Pb(Cl_{1-x}Br_x)_3$. Методами калориметрии растворения были получены теплоты растворения индивидуальных соединений и твердых растворов, рассчитаны и проанализированы концентрационные зависимости энтальпии смешения в данных системах. Показано значительное различие в характерах данных зависимостей: для системы $CH_3NH_3Pb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ зависимость энтальпии смешения положительна во всем диапазоне концентраций, но имеет сложный немономонотонный характер; для системы $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ энтальпия смешения представляет собой небольшую, околонулевую величину. Для данных систем твердых растворов были оценены температуры Дебая по результатам рентгеноструктурного анализа и на основании данных величин рассчитаны концентрационные зависимости колебательной энтропии смешения в данных системах. Рассчитаны концентрационные зависимости энергии Гиббса образования данных твердых растворов. Согласно полученным результатам, обе системы твердых растворов являются термодинамически стабильными в стандартных условиях.

Работы выполнены при финансовой поддержке РФФ, проект №24-23-00492

АМОРФНЫЙ СПЛАВ СИСТЕМЫ Sc-Gd-Co-Al

Майорова А.В., Котенков П.В.

*Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101,
e-mail: imeturoan@mail.ru*

Экспериментальный поиск концентрационных интервалов стеклования в четырехкомпонентных системах требует изучения нескольких тысяч составов. Для снижения материальных затрат важно разработать надежные теоретические методы прогнозирования области формирования металлических стекол.

Новая модель прогнозирования состава аморфных металлических стекол применена к системе Sc-Gd-Co-Al. Предложенные параметры модели $\Theta_{(x-y)}(x)$, $\Theta_{(x-y)}(y)$ позволяют прогнозировать расположение стеклообразующих составов путем нахождения минимума умножения параметра P_{HSS} на геометрический коэффициент $\Gamma(x)$, $\Gamma(y)$.

Сплав состава $Sc_{33}Gd_{32}Co_{19}Al_{16}$ был успешно предсказан и затем отлит в виде стеклянного стержня размером 3 мм. По результатам рентгеноструктурного (Рисунок 1) и термического анализа образец $Sc_{33}Gd_{32}Co_{19}Al_{16}$ представляет собой аморфный материал с наименьшим значением показателя кристалличности 4 %.

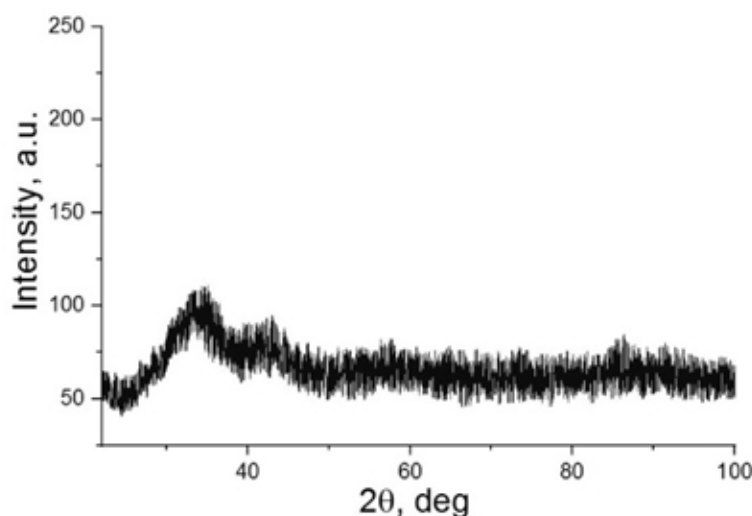


Рисунок 1. Рентгенограмма образца $Sc_{33}Gd_{32}Co_{19}Al_{16}$

Предложенный подход может быть использован в качестве прогнозной модели для определения стеклообразующих составов в различных четырехкомпонентных металлических системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-23-00100.

МЕЖФАЗНЫЙ СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Максимова В.В., Моходоева О.Б., Шкинев В.М.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина 19,
e-mail: valeriyamaksimova6@gmail.com*

Межфазный синтез малоизучен и не является «классическим» жидкофазным методом. Процессы зародышеобразования и роста частиц происходят на неплоской поверхности в микроэмульсии или плоской поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей. Разнообразие материалов для создания дисперсных систем и тщательное изучение параметров реакционной среды дает возможность получать различные наночастицы, пленки и 3D-материалы.

В работе предложен метод синтеза магнитных наночастиц (МНЧ) в двухфазной водно-полимерной системе с добавлением функционализирующих агентов – ионных жидкостей (ИЖ) и глубоких эвтектических растворителей (ГЭР). Оптимальные параметры реакционной среды (молекулярную массу ПЭГ и концентрацию прекурсоров) определяли с помощью методологии отклика поверхности. Проведен статический анализ и определены закономерности изменения размеров наночастиц. Морфология и структура МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭГ}@\text{ИЖ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭГ}@\text{ГЭР}$ охарактеризованы методами СЭМ, ПЭМ, ТГА, РФА и ИК-спектроскопии. С помощью магнитометрии установлена суперпарамагнитная структура полученных МНЧ и определена остаточная намагниченность.

В докладе представлены сравнительные данные по исследованию сорбционных свойств функционализированных МНЧ по отношению к различным биоорганическим соединениям и ионам металлов в зависимости от состава наночастиц и условий их синтеза. Приведены примеры использования синтезируемых МНЧ в методах разделения и концентрирования¹⁻³.

Литература

1. Mokhodoeva O., Shkinev V., Maksimova V., Dzhenloda R., Spivakov B. *Separation and Purification Technology*, 2020, **248**, 117049.
2. Kuznetsova O., Mokhodoeva O., Maksimova V., Dzhenloda R., Jarosz M., Shkinev V., Timerbaev A. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2020, **189**, 113479.
3. Shkinev V., Maksimova V., Mokhodoeva O., Larichev V., Spivakov B., Osmolovskaya O., Egorova A., Smirnova I., Dzhenloda R. *Materials Letters*, 2022, **323**, 132535.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ АЛЮМИНИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСИДНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК: ВОДНЫЕ И БЕЗВОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Рабаданов М.Х., Абдулагатов А.И.

*Дагестанский государственный университет,
367000, Махачкала,
ул. М. Гаджиева 43-а,
e-mail: abay.maksumova2016@yandex.ru*

Смешанные оксиды алюминия и молибдена $Al_xMo_yO_z$, их наноламинаты Al_2O_3 - MoO_x , молибдат алюминия ($Al_2(MoO_4)_3$) могут использоваться в качестве твердофазных электролитов, катализаторов, фотоэлектрических элементов, сухих смазок и т.д. В этой работе атомно-слоевое осаждение (АСО) тонких пленок $Al_xMo_yO_z$ проводили с использованием воды в качестве сореагента и без ее использования (безводные процессы). АСО $Al_xMo_yO_z$ с использованием H_2O проводилось в комбинации с триметиалюминием ($Al(CH_3)_3$, ТМА) и диоксидхлоридом молибдена (MoO_2Cl_2)¹. Безводный процесс проводился с использованием только ТМА и MoO_2Cl_2 ². Процессы АСО исследовали при температуре от 120 до 180 °С с использованием *in situ* кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ) и *ex situ* с использованием ряда спектроскопических методов, таких как рентгеновская рефлекто- и дифрактометрия (РР и РДА), рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и спектроскопическая эллипсометрия (СЭ). КПМ анализ показал линейный рост пленки с числом АСО циклов и самоограничивающееся поведение поверхностных реакций. Постоянная роста пленки, определенная методом РР, варьировала от 3.5 до 5.5 Å/суперцикл, а плотность от 3.4 до 3.7 г/см³ в зависимости от используемой химии поверхности. Полученные пленки имели аморфную структуру. Данные РФЭС показали, что пленки содержали некоторое количество примесей углерода и хлора (2-4 ат.%), а Мо в пленках имел степени окисления +6, +5 и +4. Данное исследование показало, что тонкие пленки $Al_xMo_yO_z$ могут быть получены методом АСО как за счет реакций гидролиза при использовании воды в качестве сореагента, так и за счет окислительно-восстановительных реакций.

Литература

1. Максумова А.М., Бодалев И.С., Сулейманов С.И., Алиханов Н.М., Абдулагатов И.М., Рабаданов М.Х., Абдулагатов А.И. *Неорганические Материалы*, 2023, **59**, 384.
2. Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И. *Патент 2808961 C1 РФ*, 2023.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, Государственное Задание FZNZ-2020-0002.

УВЕЛИЧЕНИИ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ЭФИРОВ N-АЦИЛЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ ЗА СЧЕТ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С БИОМЕТАЛЛАМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОТИВОВИРУСНЫХ ПРЕПАРАТОВ

**Малинина Е.А.^а Гараев Т.М.,^б Юдин И.И.,^б Бреслав Н.В.,^б Гребенникова Т.В.,^б
Гоева Л.В.,^а Авдеева В.В.,^а Никифорова С.Е.,^а Кузнецов Н.Т.^а**

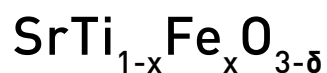
^а *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31*

^б *Национальный научный центр эпидемиологии и микробиологии имени Н.Ф. Гамалеи Министерства
здравоохранения Российской Федерации, Москва,
123098 Россия*

Производные на основе пиазин-2-карбоновой кислоты нашли применение в качестве фармацевтических молекул для лечения различных заболеваний. Идея предлагаемой работы заключается в изучении новых производных пиазин-2-карбоновой кислоты с аминокислотными эфирами в качестве противовирусных агентов. Успешно синтезированы производные пиазин-2-карбоновой кислоты с эфирами аминокислот, содержащими ароматическую и алифатическую боковую группу (Ser-OMe, Thr-OMe, His-OMe, Trp-OMe). В биологических экспериментах *in vitro* целевые соединения использовались в качестве комплексов с хлоридом железа(II), которые образуются *in situ* при соотношении $Fe : L = 1 : 2$ с образованием прозрачных бесцветных водных растворов. Изучена противовирусная активность *in vitro* соединений в отношении вирусов гриппа A/H1N1 и SARS-CoV-2. На культуре клеток MDCK было показано, что только одно из представленных производных аминокислот с 2-пиазинкарбоновой кислотой (а именно Trp-OMe) обладает способностью подавлять репликацию пандемического штамма вируса гриппа А. Цитотоксичность соединений составила около 190 ммоль для монослоя клеток Vero-E6 и около 247 ммоль для клеток MDCK, т.е. эти соединения являются умеренно токсичными. Предложенный метод присоединения функциональных групп к молекулам гетероциклических карбоновых кислот и создания хелатных соединений на основе этих лигандов позволяет получать биодоступные формы противовирусных препаратов. Предложенные соединения аминокислот с гетероциклическими карбоновыми кислотами, благодаря своей значительной активности и низкой токсичности, могут рассматриваться в качестве модели для создания на их основе новых противовирусных препаратов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-23-00142 (Россия).

ХИМИЯ ДЕФЕКТОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ



Малышкин Д.А., Серeda В.В., Иванов И.Л., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.

Уральский Федеральный Университет,
620002, Екатеринбург,
улица Мира 19,
e-mail: dmitry.malyshkin@urfu.ru

Перовскитоподобные оксиды со смешанной электронной и кислород-ионной проводимостью являются перспективными функциональными материалами для высокотемпературных электрохимических устройств, таких как твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), кислородные мембраны и датчики. Оксиды $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ привлекают повышенное внимание со стороны исследователей как потенциальный материал для данных приложений. Они способны к обмену кислородом с окружающей атмосферой, что приводит к сильной зависимости содержания кислорода в них от температуры (T) и парциального давления кислорода ($p\text{O}_2$), а также к сильному изменению других свойств, включая термодинамические. Таким образом, детальное понимание химии дефектов этих материалов имеет большое значение для понимания их свойств. Однако эти данные для оксидов $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ на сегодняшний день очень ограничены. Поэтому основной целью данной работы было детальное изучение взаимосвязи между термодинамикой дефектообразования в оксидах $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ и их различными свойствами, такими как кислородная нестехиометрия, энтальпия окисления, теплоемкость, общая проводимость, коэффициент Зеебека и т. д.

Порошкообразные образцы $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3-0.7$) были синтезированы с использованием стандартной керамической и спрей-пиролизной методик. Фазовая чистота образцов была подтверждена методом рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре 7000S (Shimadzu, Япония) в $\text{Cu K}\alpha$ излучении.

Были исследованы кислородная нестехиометрия, общая проводимость, коэффициент Зеебека, энтальпия окисления, термическое и химическое расширение перовскитоподобных оксидов $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3-0.7$) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Выполнен модельный анализ дефектной структуры, что позволило получить самосогласованный набор параметров, описывающих изменение различных измеренных свойств оксидов $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от T и $p\text{O}_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект No. 24-23-00487).

СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ ОКСИДНОКРЕМНИВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ РОЛЬ В ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

**Мамонтов Г.В.,^а Евдокимова Е.В.,^а Золотухина А.И.,^а
Мацкан П.А.,^а Савельева А.С.,^а Мазов И.Н.,^б Князев А.С.^{а,б}**

*^аТомский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина 36
e-mail: GrigoriyMamontov@mail.ru*

*^бООО «Инжиниринговый химико-технологический центр»,
634050, Томск, ул. Алексея Беленца 9/1, 251*

Пористые материалы на основе оксида кремния (силикагель, SiO_2) играют важную роль во многих отраслях промышленности. Это не только сорбент и осушитель в газовой и нефтехимической промышленности, но и носитель для катализаторов, наполнитель для функциональных композитных наноматериалов, а также сорбент, широко используемый в быту. Российские производители закрывают лишь часть потребностей внутреннего рынка, в связи с чем в условиях санкционного давления многие секторы экономики испытывают острую потребность в импортных марках SiO_2 . Разработка отечественных технологий получения SiO_2 с характеристиками, не уступающими импортным аналогам, является весьма востребованной.

Разрабатывается технология получения SiO_2 для зубных паст и косметических средств (объем рынка более 3 000 тонн в год). Роль SiO_2 в зубных пастах состоит в предании пасте необходимой вязкой консистенции и очищающих свойств. Технология основана на осаждении жидкого стекла (силикат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) минеральными кислотами. Тонкий контроль режима осаждения и последующих обработок позволяет получать дисперсный SiO_2 с требуемой химической чистотой и функциональными свойствами.

Ещё более огромным сектором рынка являются SiO_2 наполнители для шин. Добавление SiO_2 в шины (20-40 %) позволяет повысить экологический класс шин и улучшить эксплуатационные характеристики, такие как сцепление с мокрым асфальтом и зимней дорогой. Требования к этому типу SiO_2 также очень высокие, поскольку необходимо, чтобы он равномерно распределялся в резине, химически связывался с ней, обеспечивал необходимые механические свойства.

Таким образом, разработка технологий получения SiO_2 материалов является весьма востребованной для отечественного рынка. Только кооперация научных и научно-образовательных организаций с предприятиями реального сектора экономики при непосредственной государственной поддержке может обеспечить относительно быстрый выход разрабатываемых технологий до промышленной реализации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С КРАУН-ЭФИРАМИ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА

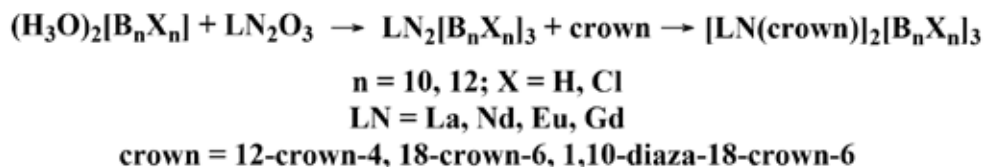
Манцирева В.А.^{а,б}, Голубев А.В.^б, Жижин К.Ю.^б, Кузнецов Н.Т.^б

^а *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, 9,
e-mail: mantsireva@icloud.com*

^б *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31*

Благодаря уникальной совокупности свойств, таких как оптические, люминесцентные, флуоресцентные, магнитные свойства, данные соединения находят широкое применение, например, в медицине, например, эффективные контрастные вещества для улучшения картины МРТ, для визуализации клеток или определения лекарств в пищевых продуктах¹. Среди координационных соединений особый интерес представляют комплексы с краун-эфирами. Такие соединения представляют собой одномолекулярные магниты, что делает их многообещающими кандидатами для применения в системах хранения информации высокой плотности, квантовых вычислениях и молекулярной электронике^{2,3}.

В настоящей работе осуществлен синтез новых комплексных соединений лантаноидов с краун-эфирами на основе высших полиэдрических анионов бора. Полученные соединения охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа.



Литература

1. Tamanna, Vishal Mutreja, *Biomedical applications of lanthanide complexes*, Materials Today: Proceedings, 2022.
2. Maxwell, L., Amoza, M., Ruiz, E. *Mononuclear Lanthanide Complexes with 18-Crown-6 Ether: Synthesis, Characterization, Magnetic Properties, and Theoretical Studies*, Inorganic Chemistry, 2018, 57(21), 13225–13234.
3. Wada, H., Ooka, S., Yamamura, T., & Kajiwara, T. *Light Lanthanide Complexes with Crown Ether and Its Aza Derivative Which Show Slow Magnetic Relaxation Behaviors*. Inorganic Chemistry, 2016, 56(1), 147–155.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова в области фундаментальных научных исследований.

ВЛИЯНИЕ ТЕЛЛУРА НА КОРРОЗИЮ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ HASTELLOY В-3 И VDM ALLOY 59 В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ FLiNaK

**Маркелов В.И., Абрамов А.В., Трубченинова А.И., Половов И.Б.,
Алимгулов Р.Р., Золотарев Д.А., Ребрин О.И.**

*ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
620002, Екатеринбург, ул. Мира 19
e-mail: WladisM@mail.ru*

Теллур является одним из типичных продуктов деления, в том числе включая процессы дожигания акти- нидов в жидкосолевом реакторе. Взаимодействие теллура с компонентами металлических конструкционных материалов вызывает межкристаллитное разрушение сплава по границам зерен (теллуговое охрупчивание). Это приводит к изменению структуры сплава и ухудшению его механических свойств.

С целью исследования влияния теллура на коррозионную стойкость конструкционных материалов были проведены тесты никель-молибденового сплава Hastelloy В-3 в расплаве солей FLiNaK-UF₄-NdF₃-CeF₃-Te при разных массовых соотношениях теллура к соли при температурах 550 и 650 °С, а также проведены эксперименты по изучению коррозионной стойкости хром-никель-молибденового сплава VDM Alloy 59 при 650 °С в расплавах FLiNaK-UF₄ и FLiNaK-UF₄-Te при массовом соотношении теллура к соли 1:20. Все эксперименты были проведены в течение 100 часов под атмосферой аргона высокой чистоты, фиксируя при этом убыль массы образцов. Плав солей после опытов анализировали с целью определения количества продукты коррозии методом РФСА. Результаты расчетов скорости коррозии сплавов гравиметрическим и аналитическим методами приведены в таблицах 1, 2. Полученные данные однозначно указывают на влияние присутствия теллура на ход коррозионных процессов в расплавленных солях.

Таблица 1. Скорости коррозии сплава Hastelloy В-3 системе FLiNaK-UF₄-NdF₃-CeF₃-Te с различным содержанием теллура при температуре 650 °С после выдержки в течение 100 ч

Соотношение Te : расплавленная соль	Скорость коррозии, мм/год	
	гравиметрический метод	аналитический метод
1:10000	< 0,01	0,03
1:1000	0,28	0,14
1:100	1,69	1,49

Таблица 2. Результаты исследования коррозионной стойкости сплава VDM Alloy 59 после выдержки во фторидных расплавах в течение 100 ч при температуре 650°С

Расплав	Скорость коррозии, мм/год	
	гравиметрический метод	аналитический метод
FLiNaK-UF ₄	1,33	1,48
(FLiNaK -UF ₄) - Te (1:20)	12,5	4,4

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ И СТРУКТУРУ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ САМАРИЯ

Маркин Н.С., Рогачев К.А, Саповский И.М., Огнев А.В., Самардак А.С.

*Дальневосточный федеральный университет,
690922, Владивосток, п. Аякс, 10
e-mail: markkin.ns@gmail.com*

Разработка подходов к синтезу наноматериалов с управляемым размером и формой является одной из ключевых проблем современных науки и техники. Особый интерес привлекают наноматериалы на основе соединений редкоземельных элементов, обладающих уникальными свойствами и высоким потенциалом применимости. Одним из таких материалов является оксид самария (Sm_2O_3). Наноматериалы на его основе – многообещающие системы для нужд энергетики, нанoeлектроники и ядерной медицины^{1,2}.

В ходе настоящего исследования изучено влияние параметров гомогенного и гетерогенного осаждения (длительности осаждения, температуры растворов и концентрации реагентов) на морфологию и кристаллическую структуру наноматериалов на основе Sm^{3+} . В случае гомогенного осаждения для изменения pH водных растворов $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ использовали реакцию гидролиза мочевины, для гетерогенного осаждения коррекцию pH выполняли концентрированным раствором NH_4 .

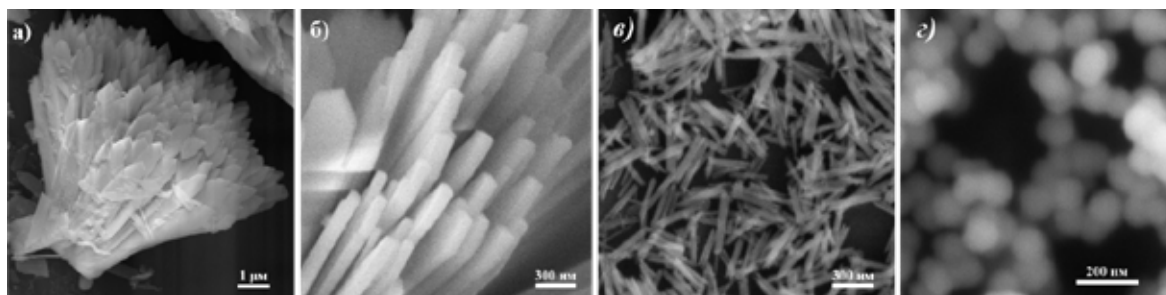


Рисунок 1. Морфология полученных наноматериалов: а), б) микрочастица Sm_2O_3 , состоящая из массива иглоподобных наночастиц; в), г) нанопластины и сферические наночастицы Sm_2O_3 ;

С использованием методов сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа подтверждено, что варьирование условий синтеза приводит к изменению морфологии (Рис. 1) и структуры порошков.

Литература

1. Sun Y. et al. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**, 1509.
2. Trujillo-Benítez D. et al. *Journal of Biomedical Nanotechnology*. 2020. **16**, 689.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FZNS-2023-0012)

ИНДУКЦИОННАЯ ПОТОКОВАЯ ЛЕВИТАЦИЯ КАК НОВЫЙ ПОДХОД ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ МОНОДИСПЕРСНЫХ НАНОЧАСТИЦ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ, «CORE-SHELL» СТРУКТУР, ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Марков А.Н., Воротынцев А.В., Капинос А.А.
Петухов А.Н., Докин Е.С., Грачев П.П.

*Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,
603022, Нижний Новгород, проспект Гагарина 23,
e-mail: markov.art.nik@gmail.com*

Индукционная потоковая левитация является весьма перспективным методом для получения микро- и наноразмерных частиц, который ещё только развивается, но реальные перспективы его применения уже видны как для научной сферы, так и для промышленности. Основные преимущества индукционной потоковой левитации (ИПЛ) заключаются в бесконтактном нагреве в большом диапазоне давлений и температур, с возможностью проведения синтеза в различных газовых средах с различной теплопроводностью. Низкая рабочая температура самой среды позволяет создавать большие температурные градиенты в области формирования наноразмерных частиц и аэрозолей.

Методом ИПЛ получен большой спектр наночастиц с возможностью контроля структурно-поверхностных характеристик, что подтверждается статьями в высокорейтинговых журналах. На этой установке получены Al, Au, Ag, Ba, Ga, Ti, Ni, Fe, Cu, Mg, Zn, Si и некоторые их оксиды. Также проведены экспериментальные исследования по получению структур ядро-оболочка, полупроводников, и веществ для микроэлектроники (гексафторид вольфрама, моносилан, моногерман).

Данная разработка за несколько лет работы продемонстрировала себя как одну из лучших технологий получения широко спектра наночастиц для задач прикладного характера. Полученные на нашей установке наночастицы уже применяются в промышленности: в изготовлении токопроводящих клеев; в качестве катализаторов конверсии CO₂; гексафторид вольфрама для микроэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ФЕРМЕНТОВ

Тихонов Б.Б., Лисичкин Д.Р., Матвеева В.Г., Сульман А.М., Сульман М.Г.

*Тверской государственный технический университет,
170026, Тверь, набережная Афанасия Никитина, 22,
e-mail: valen-matveeva@yandex.ru*

Иммобилизация фермента на магнитоотделяемых частицах позволяет сохранить существенную часть активности свободной формы фермента, при этом синтезированный биокатализатор может полностью отделен от реакционной смеси с помощью магнита и использован повторно практически без потери активности. Был синтезирован носитель на основе наночастиц мезопористого магнетита (более 60% пор диаметром 10-20 нм), поверхность и поры которого функционализированы хитозаном и триполифосфатом натрия. Эффективность иммобилизации проверялась на примере глюкозооксидазы, фермента класса оксидоредуктаз, окисляющего D-глюкозу до D-глюконо- δ -лактона в присутствии пероксида водорода. Перед нанесением на носитель карбоксильные группы фермента активировали с помощью карбодиимида и N-гидроксисукцинимидом.

Магнитные свойства носителя снизились не более чем на 15% после нанесения компонентов на магнетит и сохранялись неизменными при повторном использовании биокатализатора. Методами ИК-Фурье спектроскопии, рентгенфотозлектронной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и электронной микроскопии доказано успешное проведение модификации поверхности носителя тонким слоем хитозана и иммобилизации на ней фермента, а также наличие на поверхности носителя целевых функциональных групп.

Экспериментально определено, что иммобилизация глюкозооксидазы на хитозансодержащих магнитных наночастицах повышает устойчивость фермента к ингибирующим воздействиям (pH, температура, концентрация субстратов и продуктов реакции) на 15-20 %, по сравнению со свободной формой фермента. При многократном использовании в реакции окисления D-глюкозы синтезированный биокатализатор потерял не более 21 % исходной активности за 10 последовательных циклов.

Синтезированный биокатализатор может быть использован для получения глюконовой кислоты и определения концентрации D-глюкозы в биологических жидкостях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект № 075-15-2022-1232.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ДОБАВОК (НАНОАЛМАЗЫ, MgO , Al_2O_3)

Матейшина Ю.Г.,^{а,б} Шивцов Д.М.,^{б,в} Алексеев Д.В.^а

^а*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского Отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе 18,
e-mail: YuliaM@solid.nsc.ru*

^б*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1*

^в*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского Отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5*

Поиск новых электролитов для электрохимических устройств – это актуальная задача ионики твердого тела¹. Переходом к композиционным твердым электролитам типа «ионная соль-гетерогенная добавка» можно влиять на характеристики электролитов, варьируя состав и концентрацию инертной добавки (высокодисперсные оксиды, наноалмазы). В качестве ионной соли предпочтительно использование солей щелочных металлов, что связано с их возможным практическим применением. Нитриты щелочных металлов привлекают внимание относительно высокими значениями ионной проводимости, удовлетворительными термическими свойствами². К оксидным добавкам предъявляются следующие требования: большая удельная поверхность, химическая и термическая устойчивость. Перенос ионов в таких системах происходит через межфазные границы¹.

В настоящей работе предлагается провести сравнительное исследование влияния высокодисперсных оксидных добавок (Al_2O_3 , MgO) и наноалмазов на транспортные свойства нитритов щелочных металлов. Полученные композиты были исследованы комплексом физико-химических методов исследования (РФА, ДСК и спектроскопия электрохимического импеданса).

Литература

1. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. –Н.: Изд. СО РАН, 2008. – 258 с.
2. Mateyshina Y., Uvarov N. *Solid State Ionics*, 2017, **302**, 77.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН, проект № 121032500065-5; государственного задания ИК СО РАН, проект № 121011390054-1.

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНТАФТОРФЕНИЛИРОВАННЫХ 5-ТИЕНИЛ-2Н-ИМИДАЗОЛОВ

**Матюшин Н.О.,^а Лавринченко И.А.,^а Т.Д. Мосеев,^а Вараксин М.В.,^{а,б*}
Чарушин В.Н.,^{а,б} и Чупахин О.Н.^{а,б}**

^а Уральский федеральный университет, ул. Мира,
19, 620002 Екатеринбург, Россия

^б Институт органического синтеза им. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22, 620990 Екатеринбург, Россия
e-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

Фотоактивные соединения находят свое применение в различных областях науки и техники, начиная от молекулярной электроники заканчивая медициной. Наибольший интерес в получении таких молекул представляют соединения, содержащие различные гетероциклы в своей структуре.

Синтез целевых соединений состоит из 5 последовательных стадий. На первой стадии исходный 2-ацетилтиофен **1** реагирует с изопропилнитритом **2** и этоксидом натрия с образованием оксима **3** с выходом 75%. Циклизация полученного субстрата проходит в присутствии ацетата аммония, уксусной кислоты и ацетата аммония с получением 2Н-имидазола **4**. Реакция нуклеофильного замещения водорода дает пентафторфениллированное производное **5** с выходом 85%. Последующее бромирование и реакция Сузуки-Мияура приводит к ряду целевых флуорофоров **7а-е** с выходами 70-90%.

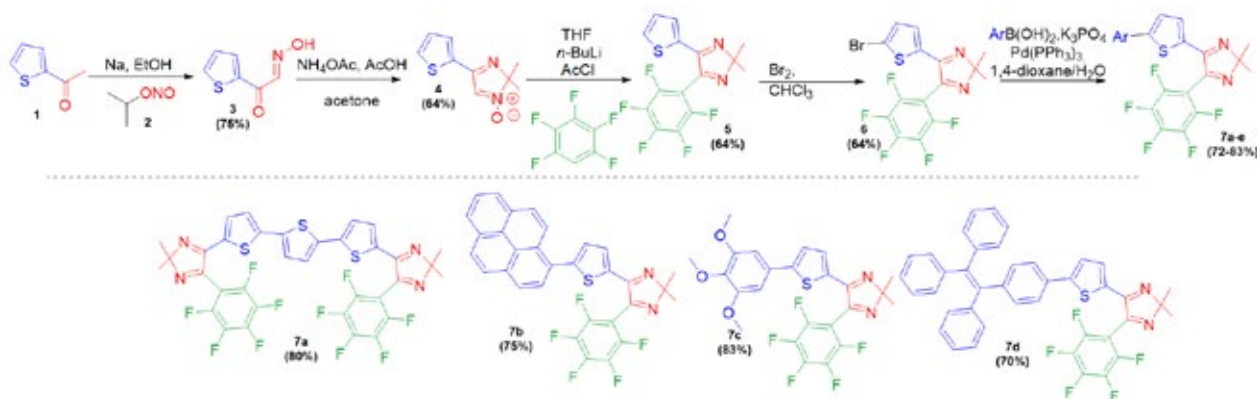


Рисунок 1. Синтез производных 2Н-имидазола, содержащих пентафторфенильный и тиофеновый фрагменты

Полученные флуорофры характеризуются поглощением в области 320-410 нм и эмиссией с максимумами при 490-600 нм что соответствует зелено-красному диапазону видимого спектра. Квантовые выходы для данных флуорофоров варьируются от 10 до 70%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-73-10077, <https://rscf.ru/project/20-73-10077/>.

НОВЫЕ ФОСФИД-ПЛАТИНИДЫ СО СЛОЖНЫМИ АРХИТЕКТУРАМИ В СИСТЕМАХ Eu-Pt-Cu-P И Ca-Pt-Cu-P

Маханёва А.Ю.,^а Захарова Е.Ю.,^а Хрусталёв В.Н.,^б Кузнецов А.Н.^а

*^аХимический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, тер. Ленинские горы, 1, стр.3,
e-mail: nasya.makhaneva@mail.ru*

*^бРоссийский университет дружбы народов,
117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6*

Химия пниктогенов является не только одной из самых сложных, но и одной из самых интересных. Как сами элементы, так и их соединения демонстрируют большое разнообразие составов, структур и проявляемых физических свойств. Особый интерес вызывает химия фосфидов, поскольку на сегодняшний день они представляют собой сравнительно малоизученный класс неорганических соединений. Данная работа посвящена направленному поиску, синтезу и изучению особенностей структуры новых четверных фосфид-платинидов, богатых металлами, в системах Eu-Pt-Cu-P и Ca-Pt-Cu-P.

Методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ с использованием металлических флюсов, таких как свинец и висмут, было получено несколько новых фосфид-платинидов в системах R-Pt-Cu-P (R = Ca, Eu). Так, были получены кристаллы соединения $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{2.98(5)}$, относящегося к достаточно редкому структурному типу $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ (пр. гр. $I4/mmm$), которое построено путем линейного срастания блоков типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2 . Полученное соединение имеет нетривиальную структуру: атомы меди не просто центрируют кубооктаэдр в бинарном блоке, как в прототипе, а полностью замещают одну из позиций платины в структуре, занимая всю экваториальную плоскость кубооктаэдра. Тем самым, в данном фосфид-платиниде блоки типа AuCu_3 заменены на блоки типа AuCu .

Также в системах R-Pt-Cu-P (R = Ca, Eu) были получены новые сложные четверные фосфид-платиниды, кристаллизующиеся в новом структурном типе - гексагональной ячейке с большими метриками (пр. гр. $P\bar{6}2m$): $\text{Ca}_6\text{Pt}_{17}\text{Cu}_4\text{P}_9$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_4\text{Cu}_3\text{P}_3$ ($\text{Eu}_6\text{Pt}_{12}\text{Cu}_9\text{P}_9$). Структурный мотив в этих двух соединениях одинаков. Они построены из каркаса, образованного атомами платины, меди и фосфора, в полостях которого располагаются атомы европия и кальция, соответственно. Однако, в этих фосфид-платинидах различное соотношение Pt:Cu, что приводит к различиям в каркасах, образованных этими атомами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00263.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ СТРАТЕГИЙ СИНТЕЗА ДИМЕРНЫХ ПОЛИКАТИОННЫХ АМФИФИЛОВ С РЕДОКС-ЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Милагина С.В., Пучков П.А., Маслов М.А.

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
МИРЭА – Российский технологический университет,
119571, Москва, проспект Вернадского 86
e-mail: milagina.s.v@yandex.ru*

В настоящее время активно развивается новое направление персонализированной медицины – генная терапия. Это высокоэффективный метод лечения многих заболеваний, в том числе наследственных, который основан на доставке в клетки организма терапевтических нуклеиновых кислот (ТНК). Наиболее безопасными системами для доставки ТНК в клетки являются невирусные системы, такие как катионные липосомы. Их основным компонентом является катионный амфифил. Он может быть различной природы, однако наиболее эффективными являются димерные поликатионные амфифилы (ДПКА)¹. В их состав входит четыре структурные единицы: (поли)катионный домен, спейсер, линкер, гидрофобный домен. Для лучшего высвобождения ТНК внутри клетки, в структуру амфифила можно ввести редокс-чувствительную группу, например дисульфидную. Однако до конца не выявлена зависимость эффективности трансфекции от расположения данной группы в молекуле.

В данной работе были изучены различные подходы к синтезу дисульфидных ДПКА. Стратегия синтеза заключалась в построении крупных блоков, содержащих гидрофобный или поликатионный домен, их конденсации и удалении защитных групп. Для введения дисульфидной группы использовали молекулу цистамина. Структура всех соединений подтверждена физико-химическими методами анализа.

Таким образом, нами были отработаны подходы к синтезу дисульфидных ДПКА, которые позволяют получить семейство таких соединений для исследования влияния расположения редокс-чувствительной группы в структуре ДПКА на эффективность доставки ТНК катионными липосомами.

Литература

1. Puchkov P.A., Maslov M.A. *Pharmaceutics*, 2021, **13**, 920.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, проект № 0706-2023-0004.

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК СОЗДАННЫХ НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ХАЛЬКОГЕНИДОВ РТУТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ СОЗДАНИЯ ПЛЕНОК

Миленкович Т., Шуклов И.А., Хакимов К.Т., Попов В.С.

*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141701, Долгопрудный, Институтский переулок 9,
e-mail: tmilenkovich@phystech.edu*

Коллоидные квантовые точки – нанокристаллические полупроводники, поверхность которых покрыта лигандами. На основе ККТ создаются фоточувствительные пленки простыми методами, что делает их перспективными для использования в микроэлектронике.¹ В силу квантово-размерного эффекта, оптические свойства ККТ зависят от диаметра ядра полупроводника. Цель представленной работы состояла в создании тонких пленок поглощающих в диапазоне 3-5 мкм. В качестве материалов выбраны сульфид, теллурид и селенид ртути. Уникальные характеристики халькогенидов ртути позволяют им быть использованными для разработок фотостроительств и лазеров для ИК-диапазона.^{2,3} Была сделана серия экспериментов по изучению зависимости морфологии пленок от замены лигандов, среды переосаждения синтезируемого раствора, растворителя для нанесения и режима спин-коатинга. Состав лигандной оболочки и ее толщина оказывают влияние на характеристики полученных пленок.^{4,5} Атомно-силовая микроскопия была использована для изучения морфологии поверхности. Так же, были созданы образцы на основании «чернил», т.е. с проведенной заменой лигандов в коллоидном растворе и с помощью кельвин-зондовой микроскопии были изучены электрические свойства пленок полученных на их основе.

Литература

1. Ponomarenko V.P., Popov V.S., Shuklov I.A., Ivanov V.V., Razumov V.F. *Russ. Chem. Rev.*, 2024, **93**, RCR5113.
2. Keuleyan S. [et al.]. *ASC Nano*. 2014, **8** (8), 8676-8682.
3. Chen M. [et al.]. *ASC Nano*. 2017, **11** (6), 5614-5622.
4. Boles, M. [et al.]. *Nature Mater.*, 2016, **15**, 141–153.
5. Shuklov I.A., Razumov V.F. *Russ. Chem. Rev.*, 2020, **89** (3), 379–391.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-03-2022-107/10 от 03.11.2022 (проект № FSMG-2022-0034).

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВАНАДАТОВ ИНДИЯ И ВИСМУТА

Можаров Я.М.,^а Марикуца А.В.^б

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах,
119234, Москва, Ленинские горы, 1с73,
e-mail: yarik.mozh@gmail.com

^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119234, Москва, Ленинские горы, 1, стр.3

Газовые сенсоры имеют большое практическое значение. Полупроводниковые газовые сенсоры обладают преимуществами высокой чувствительности к следовым концентрациям газов, стабильности, дешевизны и простоты эксплуатации. Основная проблема полупроводниковых газовых сенсоров – недостаток селективности определения газов. На данный момент газовая чувствительность многих полупроводниковых сложных оксидов остаётся не изученной. Целью данной работы является определение влияния состава и структуры на газовую чувствительность сложных оксидов на примере InVO_4 и BiVO_4 , по сравнению с простыми оксидами In_2O_3 и V_2O_5 , и определение механизма взаимодействия материалов с исследуемыми газами.

Образцы In_2O_3 и BiVO_4 -СР были получены методом осаждения, а образцы V_2O_5 , InVO_4 и BiVO_4 -НТ – гидротермальным методом. Согласно результатам рентгеновской дифракции, выбор метода синтеза определяет кристаллическую структуру BiVO_4 : образец BiVO_4 -СР представляет собой преимущественно тетрагональную фазу дреерита, а BiVO_4 -НТ – моноклинную фазу клинобисванита.

На основе образцов были изготовлены газовые сенсоры и проведены измерения газовой чувствительности для различных газов-восстановителей и NO_2 в сухой и во влажной среде. Показано, что сенсор на основе InVO_4 обладает высокой селективностью к NO_2 , а BiVO_4 имеет высокую селективность к H_2S .

С помощью ИК-in-situ-спектроскопии был установлен механизм взаимодействия ванадатов с целевыми газами. Показано, что InVO_4 имеет большую газовую чувствительность к NO_2 за счёт большого количества кислородных вакансий в структуре, а синергическое действие катионов висмута и ванадат-ионов обуславливает адсорбцию и окисление H_2S на поверхности BiVO_4 .

СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ФОСФОГИПСА

Монастырский Д.И., Хлиян З.Д., Шабельская Н.П.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132,
e-mail: danya.monastyrskij.95@mail.ru*

Создание безотходных и малоотходных химических технологий выступает одним из важнейших факторов современного мира. Получению сульфида кальция из фосфогипса начали уделять внимания уже во второй половине прошлого века. Одна из возможных сфер применения фосфогипса – использование в качестве сырья для получения люминесцентных материалов путем термического восстановления его до сульфида кальция CaS различными восстановителями¹.

Целью работы было изучение влияния продолжительности термообработки и вида восстановителя на процесс получения люминофора на основе сульфида кальция из фосфогипса.

С целью определения оптимального времени термообработки образцы фосфогипса массой 17,2 г и восстановитель массой 1,2 г, гомогенизировали в смесителе мощностью 0,45 кВт со скоростью 1500 об/мин, после чего помещали в алундовых тиглях в рабочее пространство муфельной печи, где производили их термообработку по следующему режиму: нагрев образцов со скоростью 13 К/мин до температуры 1173 К, по достижении которой отдельные образцы каждые 10 минут перемещали в камеру охлаждения из термоизоляционного материала, где происходило их медленное остывание до комнатной температуры. После этого образцы были повторно взвешены, измельчены в ступке, был измерен относительный световой поток, испускаемый поверхностью образца фиксированной площади.

Восстановленные образцы фосфогипса под действием ультрафиолетового облучения светятся желто-оранжевым светом. Полученные данные свидетельствуют о том, что при заданной температуре выдержка в 60 минут была оптимальной для получения люминесцентного материала. Можно сделать предположение, что меньшего времени выдержки недостаточно для протекания процесса восстановления. Большее же время прокаливании приводит к протеканию обратной реакции окисления полученных в процессе восстановления веществ.

Литература

1. Шабельская Н.П., Медведев Р.П. *Обогащение руд*, 2019, **5**, 36.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания, проект FENN-2024-0006 «Разработка технологии неорганических ультрафиолетовых красителей».

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В АНАЛОГАХ БЕРЛИНСКИХ ЛАЗУРЕЙ КАК КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КАЛИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Морозова П.А., Федотов С.С., Абакумов А.М.

Сколковский институт науки и технологий,
121205, Москва, Большой бульвар д.30, стр.1,
e-mail: p.morozova@skoltech.ru

Среди электрохимических систем хранения энергии, металл-ионные аккумуляторы являются наиболее энергоемкими, универсальными, и обладают большим ресурсом циклирования. При использовании в стационарных устройствах, издержки литий-ионных аккумуляторов значительны, что вызвало исследовательский интерес к пост-литий-ионным системам, в том числе на основе калия¹. Среди катодных материалов для калий-ионных аккумуляторов, аналоги Берлинских лазурей (АБЛ) с составом $K_2M^I[M^2(CN)_6] \cdot nH_2O$ (M^I – 3d переходный металл, $n \geq 0$), благодаря широкой вариативности состава и «настройки» окислительно-восстановительных (ОВ) реакций, вызывают исследовательский интерес. Цель данной работы – изучение механизма ОВ активности в АБЛ составов $K_2Mn_{1-x}M^I[M^2(CN)_6] \cdot nH_2O$ (M^I – внешнесферный катион Fe, Co, Mg, M^2 – внутрисферный катион Fe, Mn, $x=0-1$, $n \geq 0$).

Серии однофазных образцов гексацианоферратов и гексацианоманганатов были синтезированы и изучены. По данным электронной и рентгеновской дифракций в гексацианоферратах, обнаружено, что при увеличении содержания кобальта, при более чем 50_{ат.}% замещении кристаллическая структура меняется с моноклинной на кубическую². В растворах замещения железом как в гексацианоферратах, так и в гексацианоманганатах, идентифицированы уменьшение объема элементарной ячейки без изменения моноклинной сингонии. Были исследованы магнитные, электронные и электрохимические свойства полученных соединений, а также эволюция электронной структуры переходных металлов в составе АБЛ в режимах *ex situ* и *operando* при заряде и разряде методом рентгеновской спектроскопии поглощения. В результате, была выявлена корреляция между составом материалов и их электронными и электрохимическими свойствами, что будет подробно освещено в данном докладе.

Литература

1. Hosaka T. *et al. Chemical Reviews*, 2020, **120** (14), 6358-6466.
2. Morozova P.A. *et al. Chemistry of Materials* 2023, **35** (9), 3570-3581

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ *ОРТО*-КАРБОРАНА

**Мосеев Т.Д.,^{a*} Идрисов Т.А.,^a Вараксин М.В.,^{a,б*} Беляев Н.А.,^a Бакулев В.А.,^a
Чарушин В.Н.^{a,б}, Чупахин О.Н.^{a,б}**

^a Уральский федеральный университет,
ул. Мира, 19, 620002 Екатеринбург, Россия

^б Институт органического синтеза им. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22, 620990 Екатеринбург, Россия
e-mail: timofey.moseev@urfu.ru

Карбораны – это соединения, состоящие из атомов углерода и бора, расположенных в вершинах многогранников с треугольными гранями. Наиболее многочисленными являются *клозо*-карбораны, которые отличаются термической и химической устойчивостью, пространственной, структурной и электронной организацией. Благодаря физическим и химическим свойствам множество соединений на их основе нашли свое применение в качестве светодиодов, органических транзисторов, хемосенсоров и других материалах молекулярной электроники.

Нами были разработаны методы получения π -сопряженных и гетероциклических фотоактивных систем на основе *орто*-карборана. Полученные соединения характеризуются поглощением в области от 300 до 400 нм, эмиссией до 700 нм, квантовыми выходами до 99%, способностью к образованию агрегатов (AIE & AIEE), а также эффекта ригидохроизма.

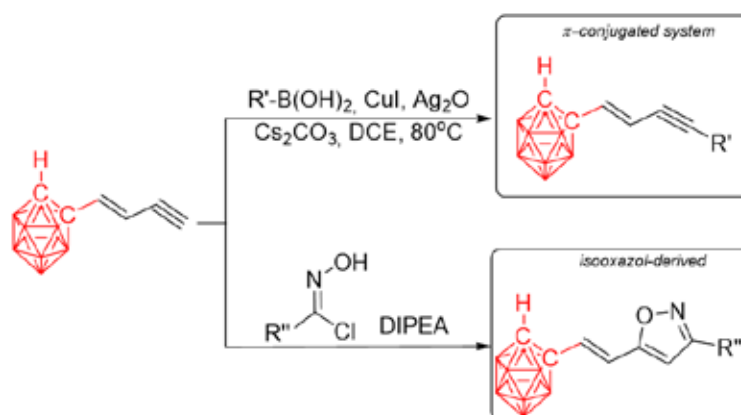


Схема 1. Люминисцентные π -сопряженных и гетероциклические системы на основе *орто*-карборана

Таким образом, полученные *орто*-карборанильные люминофоры могут быть использованы в получении светодиодов, хемосенсоров и других функциональных элементов молекулярной электроники.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-20023, <https://rscf.ru/project/24-13-20023/>.

ВИРТУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Мосидзе А.В., Слюсаренко Е.М.

МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991, Москва, РФ
e-mail: alexander.mosidze@hotmail.com

Развитие теории процессов взаимной диффузии в многокомпонентных системах испытывает значительные трудности в связи с невозможностью экспериментального определения основных фундаментальных параметров - парциальных коэффициентов диффузии (ПКД) атомов. До сих пор не получил однозначного описания эффект «восходящей диффузии» и т.п.. Все эти трудности могут быть преодолены созданием виртуальной модели процесса взаимной диффузии, которая основана на механизме случайных блужданий атомов и парциальных коэффициентах диффузии компонентов. Такая модель представлена в настоящей работе.

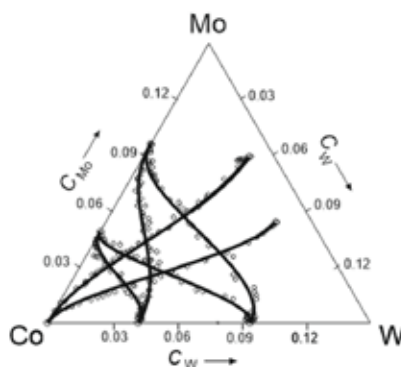


Рис. 1. Сравнение смоделированных и экспериментальных диффузионных путей в диффузионных парах системы Co-Mo-W после отжига при 1100 К. Парциальные коэффициенты диффузии: $D_{Co} = 2.25 \cdot 10^{-15} (м^2/с)$, $D_{Mo} = 1 \cdot 10^{-15} (м^2/с)$, $D_W = 0.43 \cdot 10^{-15} (м^2/с)$

Для оценки работоспособности модели в реальных системах были использованы значения ПКД кобальта, молибдена и вольфрама в кобальтовом угле системы Co-Mo-W при 1375К, которые впервые рассчитаны авторами настоящего исследования с использованием уравнений Даркена по экспериментальным данным из работы¹. Полученные значения ПКД использовались для последующего моделирования экспериментальных диффузионных путей с использованием виртуальной модели взаимной диффузии. Установлено хорошее согласие экспериментальных результатов с теоретическими расчетами (Рисунок 1).

Литература:

1. Xuwen He et al. Interdiffusivities and atomic mobilities in FCC Co-Mo-W alloys. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 49 (2015) 35-40.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ – ПАРЦИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ КОМПОНЕНТОВ – С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЙ ДАРКЕНА

Мосидзе А.В., Слюсаренко Е.М.

МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991, Москва, РФ
e-mail: alexander.mosidze@hotmail.com

С использованием гипотезы Даркена проведен анализ процессов взаимной диффузии в N-компонентной диффузионной паре и для каждого компонента получено уравнение Даркена – уравнение связи N парциальных коэффициентов диффузии (ПКД) D_N с коэффициентом взаимной диффузии \tilde{D}_N , определяемым экспериментально. В диффузионной зоне трехкомпонентной системы A+B+C для любой плоскости может наблюдаться один из трех случаев (таблица 1).

Таблица 1. Типы уравнений Даркена в тройных системах, в зависимости от направления парциальных потоков компонентов

1. $J_A = J_B + J_C$	$\tilde{D}_A = D_A \cdot (1 - C_A) + D_B \cdot C_A \cdot \partial C_B / \partial C_A + D_C \cdot C_A \cdot \partial C_C / \partial C_A$ $\tilde{D}_B = D_B \cdot (1 - C_B) + D_A \cdot C_B \cdot \partial C_A / \partial C_B - D_C \cdot C_B \cdot \partial C_C / \partial C_B$ $\tilde{D}_C = D_C \cdot (1 - C_C) + D_A \cdot C_C \cdot \partial C_A / \partial C_C - D_B \cdot C_C \cdot \partial C_B / \partial C_C$
2. $J_B = J_A + J_C$	$\tilde{D}_A = D_A \cdot (1 - C_A) + D_B \cdot C_A \cdot \partial C_B / \partial C_A - D_C \cdot C_A \cdot \partial C_C / \partial C_A$ $\tilde{D}_B = D_B \cdot (1 - C_B) + D_A \cdot C_B \cdot \partial C_A / \partial C_B + D_C \cdot C_B \cdot \partial C_C / \partial C_B$ $\tilde{D}_C = D_C \cdot (1 - C_C) - D_A \cdot C_C \cdot \partial C_A / \partial C_C + D_B \cdot C_C \cdot \partial C_B / \partial C_C$
3. $J_C = J_A + J_B$	$\tilde{D}_A = D_A \cdot (1 - C_A) - D_B \cdot C_A \cdot \partial C_B / \partial C_A + D_C \cdot C_A \cdot \partial C_C / \partial C_A$ $\tilde{D}_B = D_B \cdot (1 - C_B) - D_A \cdot C_B \cdot \partial C_A / \partial C_B + D_C \cdot C_B \cdot \partial C_C / \partial C_B$ $\tilde{D}_C = D_C \cdot (1 - C_C) + D_A \cdot C_C \cdot \Delta C_A / \Delta C_C + D_B \cdot C_C \cdot \partial C_B / \partial C_C$

Установлено, что:

1. КВД \tilde{D} , определяемые методом Матано-Больцмана из экспериментальных концентрационных кривых, являются служебным параметром, не имеют физического смысла и могут принимать как положительные, так и отрицательные значения.

2. Разработана методика определения коэффициентов взаимной диффузии \tilde{D} на образцах с эффектом «восходящей» диффузии.

3. Полученная система из n уравнений Даркена для любой плоскости в диффузионной зоне совпадает с системой уравнений Онзагера.

Адекватность полученных уравнений диффузионным процессам проверена как на модельных, так и на реальных системах, где впервые экспериментально определены ПКД компонентов в реальных системах.

ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНАЯ БИОМАССА КАК ИСТОЧНИК НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Мотовило Т.А.,^а Лакиенко Г.П.,^{б,в} Бобылёва З.В.,^б Антипов Е.В.^б

^аМосковский государственный университет им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах,
119991, Москва, Ленинские горы 1с73
e-mail: tmotovilo@inbox.ru

^бМосковский государственный университет им.М.В.Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы 1с3

^вСколтех, 121205, Москва, б-р Большой сл

В роли систем запасаения и хранения энергии могут использоваться натрий-ионные аккумуляторы (НИА), которые являются перспективной альтернативой литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). Неграфитизируемый углерод, который используется как анодный материал для металл-ионных аккумуляторов, привлекает большое внимание из-за возможности его получения из дешевых возобновляемых источников, например, различной биомассы. Одним из таких источников может служить лигнин, который является основным компонентом древесины (15-40%) [1].

Данная работа посвящена изучению свойств неграфитизируемого углерода на основе лигнина, электрохимических характеристик, а также поиску оптимальных условий синтеза для улучшения работы в литий и натрий-ионных аккумуляторах. В качестве исходного вещества использовался коммерческий лигносульфонат натрия и крафт-лигни, которые образуются в больших количествах как отход в целлюлозно-бумажной промышленности. Неграфитизируемый углерод был получен несколькими способами: прямой отжиг в инертной атмосфере при 1300°C, отжиг после перерастворения с последующей сушкой и с предварительной замены катионов натрия на протоны для лигносульфоната натрия.

По результатам электрохимических испытаний в натрий-ионной полуячейке можно видеть, что у перерастворенного образца и промытого от натрия кулоновская эффективность на первом цикле достигает 85%, а у образца, полученного прямым отжигом 74%. Разрядная емкость образцов находится в диапазоне 250–300 мАч/г. При перерастворении происходит изменение размера частиц и пористости, что приводит к изменению площади поверхности с 13 м²/г до 6 м²/г. Можно сделать вывод, что именно изменение морфологии при перерастворении влияет на изменение кулоновской эффективности, а содержание натрия в меньшей степени влияет на электрохимические характеристики.

Литература

1. Meister, John J. "Modification of lignin." Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews **42.2** (2002): 235-289.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ФОСФАТНЫХ СОРБЕНТОВ

Мудрук Н.В.^а, Маслова М.В.^б

^а*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
184209, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок 26а, 184209;
e-mail: n.mudruk@ksc.ru*

^б*ГК «Русредмет»,
198320, Россия, Санкт-Петербург, Красное село, Кингисеппское ш., 47Р*

Неорганические, в частности, фосфатные сорбенты способны образовывать минералоподобные соединения хорошо совместимые с матрицами для захоронения радионуклидов¹, что дает им преимущество перед гибридными материалами. Целью настоящей работы является разработка способов синтеза новых композиционных сорбентов на основе фосфатов титана и магния и изучение свойств полученных продуктов. Подобные материалы, в состав которых входит несколько фосфатных фаз, обладают характеристиками, превосходящими свойства отдельных составляющих – за счет синергизма компонентов².

В качестве источника титана в работе использовали титановую соль –полупродукт переработки сфена, техногенного отхода обогащения апатитнефелиновых руд Хибинского месторождения. Источником магния служил природный серпентинит – основной компонент вскрышных пород различных месторождений Кольского п-ва, Карелии и Урала (входят в Арктическую зону Российской Федерации), в настоящее время невостребованный и направляющийся в отвалы.

На основании проведенных физико-химических исследований фазообразования фосфатов титана и магния и кинетики вскрытия серпентинита при различных условиях обоснованы и разработаны общие принципы и методологические подходы к направленному синтезу новых композиционных материалов на основе фосфатов титана и магния с использованием техногенных отходов.

Литература

1. McMaster S. A., Ram R., Faris N., Pownceby M. I. *J. Hazard Mater.* 2018, **360**, 257-269.
2. Mudruk N., Maslova M. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, **24(9)**, 7903

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 23-23-00187.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БИОМЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**Мышлецов И.И.^а, Бузанов Г.А.^а, Козерожец И.В.^а, Савочкина Т.Е.^б, Гараев Т.М.^б,
Малинина Е.А.^а, Никифорова С.Е.^а, Авдеева В.В.^а, Кузнецов Н.Т.^а**

^а *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31*

^б *Национальный научный центр эпидемиологии и микробиологии
имени Н.Ф. Гамалеи Министерства здравоохранения Российской Федерации,
Москва, 123098 Россия*

Показана возможность применения координационных соединений металлов как в твердом виде, так и формирующихся *in situ* для получения веществ и материалов с заданными свойствами.

В ходе термического восстановления координационных соединений меди(II) $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона при 900°C получен идентичный по составу борсодержащий композит меди. На основании данных РФА и исследования морфологии композита установлено, что последний представляет собой бор-нитридную матрицу, допированную наночастицами кубической меди, средний размер частиц составляет 81 и 52 нм. Исследование проводимости покрытия, полученного на основе отожженных образцов, показало свойственный полупроводникам рост электропроводности с повышением температуры.

Показана возможность использования солей цинка(II) для повышения растворимости в воде гидрофобных ингибиторов репликации РНК-содержащих вирусов; в качестве противовирусных низкомолекулярных агентов исследовали карбоциклические производные N-ацилированных эфиров L-аминокислот с ароматическими карбоновыми кислотами. Установлено, что гидрофобные органические соединения в составе катионного комплекса цинка(II), образующегося *in situ* в водном растворе при добавлении хлорида цинка(II), способны подавлять репликацию штамма вируса гриппа А, устойчивого к препаратам адамантанового ряда, при этом хлорид цинка(II) в используемой концентрации не оказывает противовирусного и токсического влияния в экспериментах *in vitro*.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-23-00142 (Россия).

АДСОРБЦИЯ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Mo И W НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. 9
e-mail: miachina.m.a@muctr.ru*

Полиоксометаллатные комплексы (ПОМ) молибдена и вольфрама представляют собой гигантские полианионы, размер которых может составлять от 1 до 5 нм [1]. Одним из перспективных направлений является их использование в качестве прекурсоров для синтеза молибден- и вольфрамсодержащих нанесенных катализаторов. Выбирая определенную стратегию синтеза, можно получить высокодисперсный катализатор как на основе карбидов, так и на основе оксидов молибдена и вольфрама. Важную роль при жидкофазном нанесении прекурсора играют свойства носителя, в частности, природа его поверхности. Анализ адсорбции полиоксометаллатных комплексов на поверхности различной природы является одной из возможностей оценить характер взаимодействия, что, в свою очередь, необходимо для контроля свойств нанесенного катализатора.

Целью данной работы являлась количественная оценка адсорбции наночастиц молибденовых и молибден-вольфрамовых синей (ПОМ) на поверхности оксида алюминия и углеродных нанотрубок (УНТ).

Дисперсии молибденовых и молибден-вольфрамовых синей были получены восстановлением молибдат и вольфрамат-ионов в кислой среде с использованием аскорбиновой кислоты. Молибден-вольфрамовые сини были синтезированы с разным молярным соотношением [Mo]:[W], а именно 95:5; 90:10; 80:20; 50:50. В качестве количественной характеристики использована гиббсовская адсорбция наночастиц, при этом определение их равновесной концентрации в дисперсионной среде проводили с помощью оптической спектроскопии.

Анализ полученных изотерм адсорбции с использованием уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха позволил оценить величины ёмкости монослоя и констант адсорбционного равновесия. Было установлено, что на количественные параметры адсорбции оказывает влияние как природа поверхности носителя/адсорбента (Al_2O_3 и УНТ), так и значение pH дисперсионной среды молибденовых и молибден-вольфрамовых синей.

Литература

1. Gavrilova N.N., Myachina M.A., Harlamova D.V., Nazarov V.V. *Colloids and Interfaces*, 2020, **2**, 24.

ПОЛУЧЕНИЕ САМОДИСПЕРГИРУЮЩИХСЯ КСЕРОГЕЛЕЙ МОЛИБДЕН-ВАНАДИЕВЫХ СИНЕЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Накисько Е.Ю., Касымова Л., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва ул. Миусская площадь д. 9
e-mail: 211739@muctr.ru*

Для реализации золь-гель синтеза различных материалов большое значение имеет возможность получать высококонцентрированные исходные дисперсии, а также возможность их хранения без потери основных свойств, в частности, без потери агрегативной устойчивости. Известно, что можно синтезировать такие гидрозоли некоторых соединений (AlOOH , ZrO_2 , CeO_2 , дисперсии молибденовых синей), которые после сушки позволяют получать ксерогели, способные к повторному самопроизвольному диспергированию и образованию устойчивых гидрозолей требуемой концентрации. Эта способность открывает широкие возможности для практического применения вышеуказанных дисперсий.

Цель данной работы заключалась в получение ксерогелей из дисперсий молибден-ванадиевых синей различного состава и исследовании их способности к повторному самопроизвольному диспергированию.

Дисперсии молибден-ванадиевых синей с мольным соотношением $[\text{Mo}]:[\text{V}] = 20:80, 50:50, 80:20, 90:10$ получали восстановлением солей Mo^{+6} и V^{+5} аскорбиновой кислотой в кислой среде. Ксерогели готовили сушкой дисперсий при различных температурах (от 25°C до 200°C). После этого их повторно диспергировали в воде при $\text{pH} = 2$. Исходные ксерогели были исследованы с помощью термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии, а золи, полученные диспергированием ксерогелей, с помощью спектрофотометрии и фотон-корреляционной спектроскопии.

Установлено, что при редиспергировании ксерогелей, полученных сушкой при температурах от 25°C до 150°C , происходит образование устойчивых дисперсий молибден-ванадиевых синей независимо от состава частиц (в исследованном диапазоне). Гидродинамический радиус частиц в образовавшихся гидрозолях составляет 4 нм и соответствует размерам частиц в исходных гидрозолях. При увеличении температуры сушки до 200°C ксерогели теряют способность к повторному диспергированию. Из данных термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии следует, что увеличение температуры сушки до 200°C приводит к необратимой дегидратации и деструкции молибден-ванадиевых кластеров.

РОСТ НАНОВИСКЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОГО Al И ИХ ВЛИЯНИЕ НА УПРОЧНЕНИЕ Al-МАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА

Нарзуллоев У.У., Кутжанов М.К., Штанский Д.В., Матвеев А.Т.

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1.
e-mail: umedjon.20129798@gmail.com*

Дисперсное упрочнение является одним из основных механизмов улучшения термомеханических свойств металлов. Наиболее высокие прочностные характеристики металл-матричных композиционных материалов (КМ) можно получить при использовании дисперсных частиц в виде нанолитов или нанотрубок. Однако наночастицы (НЧ), вследствие большой поверхностной энергии, склонны к агломерации, что приводит к снижению механических характеристик КМ. Для решения этой проблемы, в данной работе рассматривается новая концепция – образование НЧ непосредственно на поверхности частиц Al. В частности, изучается образование нановискеров на поверхности частиц Al за счет взаимодействия LiNO_3 с оксидным слоем Al.

Порошок Al окисляли на воздухе при температуре 500–600 °С в течение 15–180 мин. После формирования оксидного поверхностного слоя различной толщины порошки смачивались водным раствором LiNO_3 , высушивались и проводилась их термообработка в атмосфере аргона. Изучены температуры термообработки в диапазоне 700–1200 °С и время термообработки 30 и 60 мин.

Толщина оксидного слоя Al после окисления определялась по привесу массы порошка, а также по увеличению содержания кислорода, определенного методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Морфология полученных нановискеров изучалась при помощи растрового и просвечивающего электронных микроскопов, включая микроскопию высокого разрешения. Установлено, что нановискеры образуются при 1000 °С на поверхности Al, окисленного при 600 °С в течение 180 мин. Из материала, содержащего 0,9 масс.% нановискеров, был получен КМ методом искрового плазменного спекания. Установлено, что при 25 °С прочность КМ на разрыв возросла на 67 %, а твердость по Виккерсу увеличилась на 64 %.

Работа выполнена в рамках Государственного задания FSME-2023-0004.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Кокошкина О.В., Нестройная О.В.,^а Япрынцев М.Н.,^б Лебедева О.Е.^а

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ «БелГУ»),
308015, Белгород, ул. Победы, 85,
e-mail: nestroynaya91@gmail.com

^бЦКП «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ»,
308034, Белгород, ул. Королева, д. 2а, корп. 5

Исследования в области высокоэнтропийных материалов значительно расширяется, и в настоящее время, активно изучаются не только высокоэнтропийные сплавы, но и оксиды¹, сульфиды², карбиды³ и др. Перспективными высокоэнтропийными материалами являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ). СДГ – класс природных и синтетических материалов, характеризующихся широкими пределами варьирования как катионного, так и анионного составов, что способствует формированию и развитию специфических электрических, магнитных, каталитических, сорбционных свойств.

Образцы СДГ состава MgCoNi/AlYFe были синтезированы с использованием механохимического синтеза без дополнительного этапа старения. Для синтеза использовали планетарную шаровую мельницу с размольным стаканом из нержавеющей стали. В ходе синтеза изменяли скорость вращения шаровой мельницы (200, 300, 400 об/мин). Согласно, результатам РФА, все синтезированные материалы характеризуются однофазностью и относительно невысокой кристалличностью. Однако, интенсивности пиков, отвечающих структуре гидроталькита с увеличением скорости активации, падают (рис. 1).

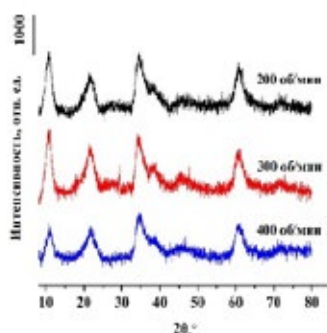


Рисунок 1. Рентгеновские порошковые дифрактограммы образцов СДГ, полученных с разной скоростью активации

Литература

1. Rost C. M., Sachet E., Borman T. and al. Nat. Commun., 2015, 6, 8485.
2. Zhang R. Z., Gucci F., Zhu H. and al. Inorg. Chem., 2018, 57, 13027–13033.
3. Castle E., Csan'adi T., Grasso S. and al. Sci. Rep., 2018, 8, 1–12.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-23-00182.

ГЕКСААЛЮМИНАТ МАГНИЯ - ПРАЗЕОДИМА: СИНТЕЗ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Никифорова Г.Е., Рюмин М.А., Гагарин П.Г., Гавричев К.С.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия
e-mail: gen@igic.ras.ru*

В докладе представлен сравнительный анализ синтетических подходов для получения поликристаллического $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, результаты исследования влияния условий синтеза на фазовый состав и микроструктуру полученных материалов, а также теплофизические свойства гексаалюмината магния-празеодима.

Основными преимуществами гексаалюминатов лантаноидов $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ является их высокая химическая и термическая стабильность и низкая теплопроводность, что делает перспективным использование их в качестве высокотемпературных катализаторов и термобарьерных покрытий. Кроме того, возможность легирования другими редкоземельными элементами или переходными металлами делает $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ потенциальными кандидатами для использования в качестве люминесцентной матрицы, элементов твердотельных лазеров, солнечных панелей и белых светодиодов.

Такие свойства определяются, главным образом, гексагональной (пр. гр. $P6_3/mmc$) магнитоплюмбитной структурой $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, которая может быть представлена в виде чередующихся вдоль оси с двух типов блоков: шпинельных блоков, близких по строению к MgAl_2O_4 , и гексагональных блоков, состоящих из полиэдров AlO_5 и LnO_{12} .

Получение гексаалюминатов лантаноидов $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ методом твердофазного взаимодействия требует длительного отжига образцов при высоких температурах (1600–1700 °С). Однако это не гарантирует получение материала, свободного от вторичных фаз. Поэтому были предложены альтернативные методы синтеза, такие как цитратный золь-гель метод или соосаждение из водных растворов гидроксидов с последующим отжигом полученного прекурсора. Применение методов «мокрой» химии способствует уменьшению времени высокотемпературной термообработки, но может приводить к получению неоднородного материала ввиду разной температуры разложения и реакционной способности предшественников металлов, входящих в состав прекурсора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-13-00051.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ БУДУЩЕГО

Смирнова М.Н., Никифорова Г.Е., Романова Е.С., Кецко В.А.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия
e-mail: gen@igic.ras.ru*

В докладе представлены результаты исследований, связанные с получением методом сжигания геля нового поколения порошкообразных нанокристаллических материалов на основе ферритов, обладающих воспроизводимыми структурно-чувствительными свойствами, перспективных для создания электронных устройств, работа которых будет основана на использовании спина электрона.

Для реализации данных целей методами ИК-, EXAFS- и XANES-спектроскопии, а также РФА и РЭМ, исследовано влияние исходных реагентов на структурирование геля и свойства промежуточных и конечных продуктов синтеза. В результате этого разработан универсальный подход, позволяющий получать однородные материалы на основе ферритов с различными вариантами катионных замещений.

В полученных материалах выявлено влияние катионных соотношений на область гомогенности и функциональные свойства многокомпонентных оксидных соединений. На основе полученных данных выявлены материалы с наиболее высокими функциональными характеристиками.

Особое внимание в работе уделено исследованию особенностям формирования церий-содержащих феррогранатов¹ и оценена возможность их использования для создания стабильных магнитоплазмонных структур.

Разработан способ получения не эпитаксиальными методами бездефектных пленочных структур с объемноподобными свойствами, исключающие диффузию и взаимодействие компонентов на межфазной границе^{2,3}.

Литература

1. M. N. Smirnova, I. S. Glazkova, G. E. Nikiforova et al. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2021. V.12 (2). P. 210.
2. Ю. А. Тетерин М. Н. Смирнова, К. И. Маслаков и др. // Ж. неорган. химии. 2023. Т.68. № 7. С. 904.
3. M. N. Smirnova, G. E. Nikiforova, M. A. Kor'eva et al. // Ceramics Internat. 2021.V. 47. Is. 11. P. 16232.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-43-10004.

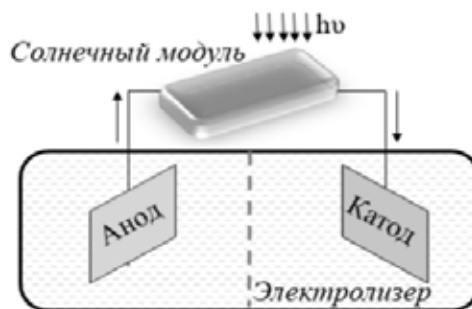
ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ И ПОЛУЧЕНИЕ ЗЕЛЕННОГО ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Никольская А.Б.,^а Козлов С.С.,^а Алексеева О.В.,^а Ларина Л.Л.,^{а,б}
Шевалеевский О.И.^а**

^аИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии Наук,
119334, Российская Федерация, Москва, улица Косыгина 4,
e-mail: anickolskaya@mail.ru

^бЧуннамский национальный университет,
34134, Республика Корея, Тэджон, Юсон-Гу

На сегодняшний день истощаемость полезных ископаемых и увеличение выбросов парниковых газов в атмосферу делает необходимым поиск возобновляемых источников энергии. Одним из перспективных энергоносителей является «зеленый водород», получаемый в процессе электролиза воды под воздействием энергии, вырабатываемой от солнца^{1,2}. В связи с этим большой интерес представляет собой разработка эффективных электролитических систем получения водорода с использованием энергии солнечных элементов (PV-EC)³.



В данной работе представлена разработка систем PV-EC, в которых питание электролизера осуществляется энергией солнечного модуля на основе перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) или солнечных элементов CIGS или солнечных элементов на основе кремния (с-Si). Было исследовано влияние интенсивности освещения на эффективность этих систем. Полученные результаты показали значительное преимущество системы PV-EC на основе ПСЭ для работы в условиях изменяемой интенсивности солнечного излучения и в реальных погодных условиях.

Литература

1. Grimm, A.; Jong, W.A.; Kramer G.J. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2020, **45**, 22545.
2. Lee, M.; Haas, S.; Smirnov, V.; Merdzhanova, T.; Rau, U. *ChemElectroChem* 2022, **9**, e202200838.
3. He, H.; Zhang, Q.; Wang, Z.; Pan, S.; Zhao, Y.; Zhang X. *Adv. Energy Mater.* 2024, **14**, 2303713.

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ОКСИДНО-ЦИРКОНИЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Новиков Е.В., Шлома О.А., Абрашов А.А., Гаврилова Н.Н., Жилина О.В.

*Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл. 9 стр. 1,
e-mail: novikov.e.v@muctr.ru*

Для защиты от коррозии алюминиевых сплавов в зависимости от марки сплава, конструкции изделия, его назначения, условий работы и других факторов применяют лакокрасочные покрытия, конверсионные покрытия, в том числе защитно-декоративное электрохимическое оксидирование (анодирование), золь-гель покрытия, а также комплексные покрытия, состоящие из оксидной пленки и нанесенного на него лакокрасочного покрытия¹.

В настоящей работе исследован процесс нанесения защитных цирконийсодержащих золь-гель покрытий, на поверхность алюминиевого сплава АМг6.

Проведена оптимизация составов растворов для осаждения самостоятельных защитных цирконийсодержащих золь-гель покрытий, исследованы физико-химические и механические свойства покрытий, которые могли бы стать альтернативой хроматным покрытиям.

Установлено, что наибольшей защитной способностью (67 с) обладают золь-гель покрытия сформированные в 1 %-м золе диоксида циркония (рН 1,7) и скорости вытягивания образца 450 мм/мин. Показано, что последующая термообработка цирконийсодержащих золь-гель покрытий при температуре 300 °С приводит к увеличению защитной способности с 67 до 120 с. Улучшение защитной способности в результате термообработки при данной температуре подтверждается определенными токами коррозии при помощи построения диаграмм Эванса. Скорость коррозии снизилась с $1,4 \cdot 10^{-4}$ до $4,86 \cdot 10^{-5}$ А/см².

Показано, что при оптимальной скорости вытягивания образца из золя формируются покрытия толщиной 100-120 нм.

Показано, что наибольшей защитной способностью обладают трехслойные золь-гель покрытия (680 с), что выше защитной способности двуслойных (540 с) и однослойных (120 с) покрытий.

Установлено, что цирконийсодержащие золь-гель покрытия по износостойкости не уступают хроматным покрытиям.

Литература

1. Abrashov A.A., Sundukova A.V., Zhilina O.V., Gavrilova N.N., Shloma O.A. Int. J. Corros. Scale Inhib., 2023, 12, 878-887.

СИНТЕЗ ЗОЛЕЙ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ГАФНИЯ И АНАЛИЗ ЕГО ПЕРОКСИДАЗОПОДОБНОЙ АКТИВНОСТИ

**Новоселова К.Н.^{1,2}, Попков М.А.¹, Шейченко Е.Д.^{1,2},
Таран Г.С.¹, Баранчиков А.Е.^{1,2}**

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т., 31, Москва, 119071

² НИУ «Высшая школа экономики», Москва, ул. Мясницкая, 20, 101000

e-mail: knnovoselova@edu.hse.ru

В последние годы на ряде примеров установлено, что неорганические вещества в нанодисперсном состоянии могут участвовать в биохимических процессах, выполняя при этом функции природных ферментов, такие вещества выделили в отдельный класс “нанознзимы”.

Материалы на основе HfO_2 хорошо поглощают рентгеновское и гамма-излучение, что открывает возможности их применения в качестве радиосенсибилизаторов в ядерной медицине¹. Оценка ферментоподобных свойств нанодисперсного HfO_2 важна в контексте изучения его влияния на организм и потенциального применения в препаратах для лучевой терапии. Большинство известных методов синтеза золей HfO_2 не выгодны с точки зрения длительности протекания реакции, широкого распределения частиц по размерам, а также низкой стабильности полученных золей.

В ходе работы был осуществлён синтез стабильных водных золей нанокристаллического оксида гафния путем гидротермальной обработки комплекса лактата гафния с добавлением мочевины при температуре 180°C и 220°C в течение 2 и 4 суток. Пероксидазоподобная активность полученного золя по отношению к пероксиду водорода была изучена хемилюминесцентным методом, с использованием люминола в качестве молекулы-зонда. Измерения проводили в условиях, приближенных к физиологическим. В результате синтеза образуется нанокристаллический HfO_2 в моноклинной сингонии вне зависимости от температуры и продолжительности синтеза. При промывке продукта ГТ-синтеза водой образуется стабильный водный золь с ζ -потенциалом = - 29 мВ и радиусом частиц 17 нм. Золи HfO_2 обладают выраженной люминесценцией при облучении УФ-светом, а также пероксидазоподобной активностью.

Литература

Popova N. P. et al. Selective radiosensitizing effect of amorphous hafnia modified with organic quantum dots on normal and malignant cells // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2021, V. 66, №. 6, pp. 931-937.

Публикация подготовлена в ходе проведения исследования (№ 24-00-036) в рамках Программы «Научный фонд Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ)».

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ НА КЕРАМИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ПЛАЗМО-ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В КАТАЛИЗАТОРАХ

**Образцова Е.А.^{1,2}, Скворцова Н.Н.¹, Степахин В.Д.¹, Борзосексов В.Д.¹,
Соколов А.В.¹, Малахов В.Д.¹, Князев А.В.¹, Воронова Е.Г.¹, Н.К. Харчев¹,
Ахмадуллина Н.С.³, Шишилов О.Н.⁴, Гусейн-заде Н.Г.¹**

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Россия 119991, Москва, ул. Вавилова 38

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Россия 141700, Долгопрудный, Московская обл. Институтский пер.9

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Россия 119334, Москва, Ленинский проспект 49

⁴МИРЭА - Институт тонких химических технологий,
Россия 119571, Москва, пр. Вернадского 86

В данной работе мы представляем результаты синтеза наночастиц металлов, нанесенных на поверхность керамических микрочастиц плазмохимическим методом. Метод уже показал свою эффективность для формирования различных металлических частиц, в том числе Pt, Pd, Ag для потенциального использования в качестве гетерогенных катализаторов [1]. Разработанный подход основан на способности СВЧ-импульса, генерируемого мощным гиротроном, инициировать автотермические плазмохимические цепные реакции в смесях металлических и диэлектрических порошков с участием газовой фазы [2].

Здесь мы представляем результаты синтеза наночастиц Ag на поверхности микроразмерных носителей из Al_2O_3 . Структура и состав полученных материалов охарактеризована методами электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Также предложен способ регулирования размера металлических частиц в диапазоне от десятков до сотен нанометров путем сбора синтезированного порошка из разных областей реакционной камеры.

References

1. Sokolov, A.S.; Borzosekov, V.D.; Voronova, E.V.; Malakhov, D.V.; Stepakhin, V.D.; Obratsova, E.A.; Shishilov, O.N. Dokl. Phys. 2022, 67, 132–137.
3. Skvortsova, N.N.; Shishilov, O.N.; Akhmadullina, N.S.; Konchekov, E.M.; Letunov, A.A.; Malakhov, D.V.; Obratsova, E.A.; Stepakhin, V.D, Ceram. Int. 2021, 47, 3978–3987.

Работа получила финансирование в рамках Госзадания 075-03-2024-107, проект No.FSMG-2023-0015

ВЫДЕЛЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАПОЛНЕННЫХ ВНЕКЛЕТОЧНЫХ ВЕЗИКУЛ

Образцова Е.А.,^{a,b} Морозова О.В.,^{a,b,c} Клинов Д.В.^{a,b}

^a *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Россия 141700, Долгопрудный, Московская обл. Институтский пер.9*

^b *Федеральный научно-клинический центр Физико-химической медицины
им. Лопухина Федерального медико-биологического агентства,
Россия 119435, Мсква, Малая Пироговская ул 1а*

^c *Институт вирусологии им. Д.И.Ивановского,
ФГБУ «НИЦЭМ им.Н.Ф.Гамалеи» Министерства здравоохранения РФ,
Россия 1230986 Москва , ул. Гамалея 16*

Внеклеточные везикулы (ВВ) секретируются всеми эукариотическими и прокариотическими клетками и могут быть использованы для внутриклеточной доставки лекарств [1]. В работе были получены нагруженные ВВ из эмбриональных, индуцированных плюрипотентных и трансформированных клеток человека. ВВ выделяли из культуральных жидкостей с помощью дифференциальных центрифугирований при 9,000 g и 20,000 g и последующей фильтрации через мембраны с размером пор 0,2 мкм. С помощью электронной микроскопии показаны везикулы диаметром от 10 до 200 нм с внутренним пустым пространством, покрытые липидным бислоем толщиной ~7-10 нм. Фосфолипиды, образующие комплекс с ферритиоцианатом аммония, регистрировали колориметрически [2]. Концентрации белков в ВВ определяли по оптической плотности при 280 нм. ВВ сохраняли стабильность при хранении в изотоническом фосфатном буфере (PBS) при +4°C в течение нескольких недель. Мембранные липиды ВВ растворяли в хлороформе и высушивали до образования тонкого слоя. Добавление водных растворов флуоресцентных белков или наночастиц Au с последующей обработкой ультразвуком приводило к образованию нагруженных ВВ, что было подтверждено методами флуоресцентной и электронной микроскопии.

References

1. Morozova O.V., Golubinskaya P.A., Obraztsova E.A., Ereemeev A.V., Klinov D.V Current Drug Delivery 2024, 391, 288.
2. Stewart. J. C. M. Analytical Biochemistry, 1980, 104, 10.

Работа получила финансирование в рамках Госзадания 075-03-2024-107, проект No.FSMG-2023-0015

РАЗРАБОТКА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ОСНОВ НОВОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Zr-Nb

**Огарков А.И.,^а Ковалев И.А.,^а Кочанов Г.П.,^а Шокодько А.В.,^а
Шорников Д.П.,^{а, б} Тарасов Б.А.,^{а, б} Шевцов С.В.,^а Львов Л.О.,^{а, в}
Шокодько Е.А.,^а Рогова А.Н.,^а Половинкин А.А.,^а Стрельникова С.С.,^а
Чернявский А.С.,^а академик РАН Солнцев К.А.^{а, в}**

*^аИнститут металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова
Российской академии наук,
119334, Москва, Ленинский просп. 49
e-mail: aogarkov@imet.ac.ru*

*^бНациональный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
115409, Москва, Каширское ш. 31*

*^вФакультет наук о материалах Московского государственного
университета им. М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1, стр. 73*

В рамках подхода окислительного конструирования впервые реализован процесс полной нитридации образцов проката Zr-Nb в атмосфере азота при температурах ниже, вблизи и выше температуры перитектической реакции. Экспериментально показана возможность синтеза в одностадийном технологическом процессе плотной керамики заданной формы на основе смешанных нитридов и композитов на их основе.

Исследованы кинетические зависимости рассматриваемых процессов.

Предложена термодинамическая модель конденсированных фаз в тройной системе Nb-Zr-N при 298 – 3 000 К.

Показана взаимосвязь структуры созданной керамики и композитов на ее основе и текстуры исходного твердого раствора Zr-Nb.

Выявлены особенности диффузионных процессов в рамках высокотемпературной нитридации твердого раствора Zr-Nb по всему объему керамики в зависимости от температурно-временных параметров процесса.

Изучено распределение твердости по сечению созданной керамики.

Показана химическая и термическая стойкость созданной керамики на основе смешанного нитрида Zr(Nb) N и композитов на ее основе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00392) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

РАЗРАБОТКА НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА: УГЛЕСИТАЛЛ-НИОБИЙ-ПЕНТАОКСИД НИОБИЯ

Окунев М.А., Дубровский А.Р., Кузнецов С.А.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева «ФИЦ Кольский научный центр Российской академии наук»,
184209, Апатиты, Академгородок 26а,
e-mail: m.okunev@ksc.ru*

Композиционные материалы на основе ниобия могут найти применение в самых различных областях науки и техники – системах навигации, конденсаторостроении, термоядерной энергетике, микроэлектронике¹. Востребованность ниобия и его соединений обусловлена совокупностью высоких сверхпроводящих характеристик, недостижимых в настоящее время для других сверхпроводников.

Ранее нами были получены сверхпроводящие покрытия ниобия на углеситалле², а также разработана технологическая схема получения композиционного материала углеситалл-ниобий³. Ниобий является активным металлом и взаимодействует с атмосферой воздуха и влагой, что приводит к деградации его сверхпроводящих свойств.

Для сохранения этих свойств, необходимо провести модификацию поверхности сверхпроводящего покрытия путем создания защитного слоя. Одним из перспективных защитных покрытий является пентаоксид ниобия, который может быть сформирован в виде сплошной наноразмерной пленки на ниобии. Однако для достижения требуемых свойств защитного покрытия необходима оптимизация параметров формирования покрытий пентаоксида ниобия.

В данной работе был осуществлен подбор технологических параметров процесса оксидирования (плотность тока, температура электролита, время формования). Проведены измерения толщины защитных покрытий и определены их диэлектрические характеристики.

Формирование защитного слоя пентаоксида ниобия позволяет значительно повысить надежность и увеличить ресурс композиционного материала: подложка-сверхпроводник-защитное покрытие.

Литература

1. Dubrovskiy A., Okunev M., Makarova O., Kuznetsov S. *Coatings*, 2018, **8**, 213.
2. Okunev M.A., Dubrovskii A.R., Kuznetsov S.A. *J. Electrochem. Soc.*, 2023, **170**, 052508.
3. Okunev M.A., Dubrovskiy A.R., Makarova O.V., Kuznetsov S.A. *Metallurgist*, 2023, **67**, 1158.

ПОВЫШЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КАРДИОВАСКУЛЯРНОГО ПРЕПАРАТА ТЕЛМИСАРТАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОПОЛИМЕРОВ

Ольхович М.В., Шарапова А.В., Заливалова М.А.

*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской Академии Наук,
153045 г. Иваново, ул. Академическая, д. 1,
e-mail: omv@isc-ras.ru*

Телмисартан (ТМС) широко используется в ежедневной клинической практике при лечении пациентов с артериальной гипертензией. Однако, средняя биодоступность этого лекарства, относящегося ко второму классу биофармацевтической классификационной системы, составляет 42%, что обусловлено его низкой водной растворимостью. Целью данной работы было повышение растворимости гидрофобного лекарственного соединения телмисартан путем использования биосовместимых полимеров: поливинилпирролидона (ПВП) и полиэтиленгликоля (ПЭГ).

Для определения влияния выбранных полимеров на водорастворимость телмисартана были получены диаграммы фазовой растворимости препарата в присутствии различных концентраций ПВП и ПЭГ. Установлено, что по солюбилизирующему эффекту ПВП превосходит ПЭГ во всем изученном температурном диапазоне. Максимальное увеличение растворимости телмисартана в 123 раза при 298 К было достигнуто при добавлении 6.0 мМ поливинилпирролидона. В то же время добавление гораздо более высоких концентраций полиэтиленгликоля (26 мМ) снижало гидрофобность препарата всего в 13 раз. Взаимодействие лекарств с полимерами является результатом синергетического действия сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей и гидрофобного эффекта. Полученные диаграммы фазовой растворимости ТМС относятся к кривым A_L -типа и указывают на образование комплекса лекарства с используемыми полимерами. На основании полученных концентрационных зависимостей растворимости были рассчитаны константы комплексообразования. Следует отметить, что наклон концентрационных зависимостей в системе с ПВП превышает 1, что указывает на образование комплекса второго порядка. Термодинамические параметры процесса комплексообразования рассчитаны и проанализированы. Отрицательные значения энтальпии и энергии Гиббса комплексообразования показывают, что данный процесс с полимерами является спонтанным и экзотермическим.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00193.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ С МАТРИЦЕЙ ZrB_2 -SiC ЧЕРЕЗ ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИЕ ЛЕНТЫ-ПРЕПРЕГИ

**Орбант Р.А.,^{а,б} Уткин А.В.,^а Шершов Я.М.,^{а,б} Банных Д.А.,^а Голосов М.А.,^а
Бакланова Н.И.^а**

^аИХТТМ СО РАН, 630090, Новосибирск, Кутателадзе, 18,

e-mail: roman.kudryakov.01@mail.ru

^бНГУ, 630090, Новосибирск, Пирогова, 2

Керамоматричные композиционные материалы с тугоплавкой и окислительно-устойчивой матрицей, армированной непрерывными углеродными волокнами, широко применяются в роли конструкционных материалов при создании надежных двигательных установок и летательных аппаратов, испытывающих одновременное воздействие экстремальных температур, механических нагрузок и агрессивной среды. Одним из наиболее перспективных подходов формирования подобных композитов является метод предкерамических лент-препрегов, который не получил должного внимания и развития в РФ.

Целью данной работы является разработка способа формирования керамоматричных конструкционных композитов с матрицами на основе SiC и ZrB_2 , армированных непрерывными углеродными волокнами через промежуточные предкерамические ленты-препреги.

Разработанный метод заключается в инфльтрации предкерамической суспензией непрерывного жгута углеродного волокна с последующей выкладкой получаемых предкерамических лент-препрегов. Образцы, сформированные из полученных препрегов, отверждаются в лабораторном автоклаве, карбонизируются в вакууме при 1000°C, после чего подвергаются жидкофазному силицированию при температурах до 1500°C.

Были сформированы керамоматричные композиционные материалы с матрицей ZrB_2 -SiC, армированные углеродным волокном. Изучена морфология, пористость и механические свойства полученных композитов и изучены реологические свойства широкого диапазона суспензий на основе ZrB_2 и установлено их влияние на свойства композитов^{1,2}. Показано, что разработанный способ формирования композитов является простым, вариативным, высокопроизводительным и легко масштабируемым.

Литература

1. Уткин А.В., Прокип В.Э., Банных Д.А., Голосов М.А., Бакланова Н.И., Неорган. материалы, 2022, Т. 58, С. 192-199
2. Орбант Р.А., Уткин А.В., Банных Д.А., Голосов М.А., Бакланова Н.И., Неорган. материалы, 2023, Т. 59, С. 1253-1261

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-19-00212.

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕКСАНА С ДИОКСИДОМ ЦЕРИЯ

**Остроушко А.А.,^а Адамова Л.В.,^а Грехова С.М.,^а Русских О.В.,^а Жуланова Т.Ю.,^{а,б}
Ермакова Л.В.,^в Пикалова Е.Ю.,^{а,б} Кузнецов Д.К.^а**

^аУральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, ул.Мира, 19
e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620066, Екатеринбург, ул.Академическая, 20
^вИнститут химии твердого тела УрО РАН,
620990, Екатеринбург, ул.Первомайская, 91

Диоксид церия, в т.ч. допированный ионами других элементов, находит широкое применение в катализе, биомедицине, сенсорной технике, альтернативной энергетике и т.д. Перспективно его использование в качестве защитного покрытия против влаги и пыли для солнечных элементов. Важную роль в последнем случае играет гидрофобность поверхности. При этом в литературе дискутируется вопрос о возможности специфической сорбции углеводов из окружающей среды, обеспечивающих эту характеристику.¹

В настоящей работе проведено непосредственное изучение взаимодействия паров н-гексана с порошкообразными образцами твердых растворов на основе диоксида церия $\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_2$ (1) и $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9-(3x)/2}\text{F}_{3x}$ ($x=0,1$) – (2) после полугода хранения на воздухе и свежепрокаленного (3). Наноструктурированные образцы были получены в условиях горения глицин-нитратных прекурсоров с последующей термообработкой. Методом гравиметрической интервальной сорбции получены изотермы изменения массы сорбента и рассчитаны значения энергии Гиббса сорбционного процесса (Δg). Полученные данные указывают на наличие физической сорбции, которая для образца (1) с $S_{\text{уд.}} = 27 \text{ м}^2/\text{г}$ могла иметь полимолекулярный характер ($\Delta g_{\text{max}} = 1,4 \text{ Дж/г}$). Для образцов (2), (3) с $S_{\text{уд.}}$ порядка $12 \text{ м}^2/\text{г}$ прокаливание образца сильного влияния на ход изотермы сорбции гексана не оказывало, лишь несколько повышая предельное количество сорбата (с 2 до 3%); $\Delta g_{\text{max}} = -0,2$ и $-0,25 \text{ Дж/г}$. Также относительно слабо сорбировались пары н-бутанола: 6,5; 1,5 и 1 %, соответственно.

Капиллярным гравиметрическим методом Вашбуерна определены краевые углы смачивания образцов водой и их значение составило 74° (1), 88° (2), 89° (3). Эти параметры для образца (1) не сильно менялись после выдержки в парах гексана и бутанола (74° и 78°).

Литература:

1. Oh J., Orejon D., Park W. et al. *iScience*, 2022, **25**, 103691.

СИНТЕЗ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ НИТРАТ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ БАКТЕРИЦИДНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА

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

*Уральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru*

Наночастицы серебра (Ag-Np's) привлекают внимание исследователей и практической биомедицины благодаря их давно известной высокой бактерицидной активности. В том числе в последнее время проводится изучение возможности получения по разным методикам наночастиц с различной морфологией, которая в принципе может влиять на их биологическую активность. Ag-Np's используются в свободном состоянии и в составе композиций (бактерицидные ткани, покрытия имплантов и пр.). В этом плане представляет интерес метод горения нитрат-органических прекурсоров в реакционном сосуде или непосредственно на носителе с получением заданной поверхностной концентрации Ag-Np's.

Получены предварительные результаты исследований по синтезу Ag-Np's, которые будут продолжены совместно с коллегами из Новосибирска и Иваново. Эксперименты показывают, что на форму, размеры частиц или их агрегатов, их бактерицидную активность (по *E. coli*) заметно влияет выбор органического компонента (например, поливиниловый спирт ПВС, поливинилпирролидон ПВП, глицин, глицерин и пр.), способ нанесения на подложки (медицинский сплав ВТ6): окунание, распыление, синтез собственно в реакционной среде и т.п. Получены также образцы Ag-Np's на наноструктурированной инертной неорганической матрице, содержащей нанопластинки гидратированного оксида алюминия (обр. 1), и синтезируемой в одном цикле с бактерицидными частицами. Эти образцы, помимо Ag-Np's (спрей-пиролиз с ПВП (2), синтез без органического компонента (3) – обр. 2, 3) проявили перспективные антибактериальные свойства. Морфология некоторых образцов иллюстрируется на рис. 1.

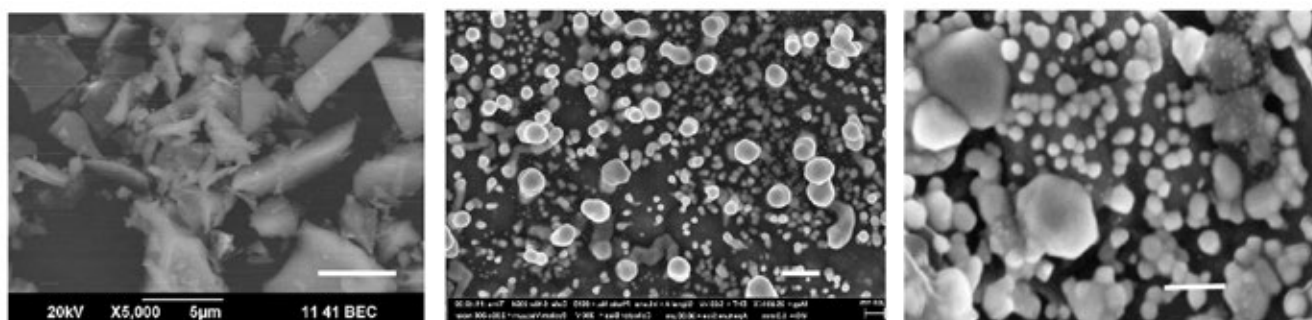


Рисунок 1. Электронные микрофотографии образцов 1-3 (масштаб 5 мкм; 200; 100 нм).

ПОЛИМЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ И НИКОТИНАМИДОМ

Панасина Т.В., Гиниятуллина Ю.Р., Баранцев Д.А.

*Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,
650000, Кемерово, ул. Весенняя 28,
e-mail: ptatjna@rambler.ru*

Интенсивное изучение координационных соединений с различными структурами, в том числе с полимерными, обусловлено возможностью получения соединений, обладающих разнообразными физико-химическими свойствами и применения их в качестве функциональных материалов¹.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что соединения, образующиеся в результате медленной изотермической кристаллизации водных или водно-этанольных растворов, полученных смешением растворов $\text{MeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$), никотинамида или ϵ -капролактама и $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ либо $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и смеси этилового спирта с ϵ -капролактамом, имеют полимерные структуры.

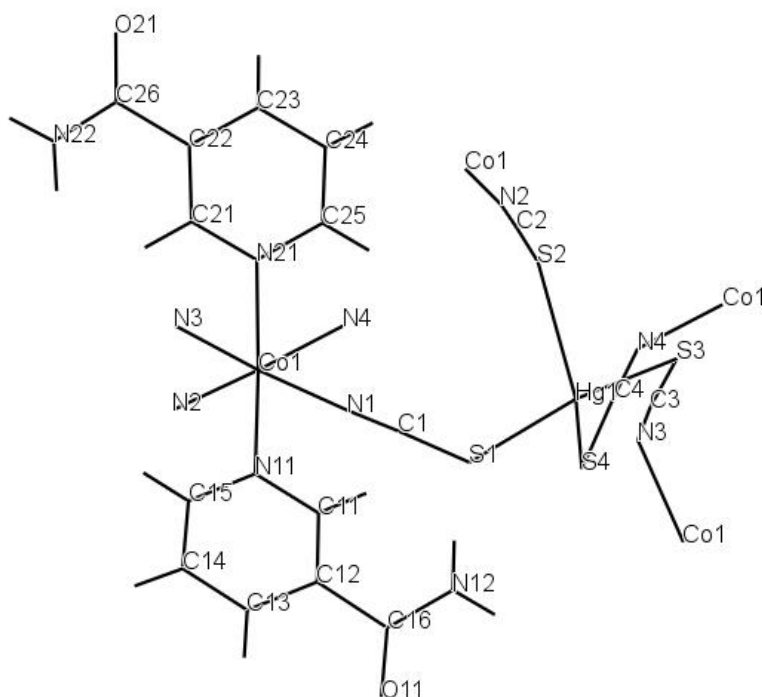


Рисунок 1. Строение и нумерация атомов в комплексном соединении $[\text{CoHg}(\text{C}_6\text{H}_6\text{ON}_2)_2(\text{SCN})_4]$

Авторы выражают глубокую благодарность Первухиной Н.В. и Куратьевой Н.В. за оказание помощи в проведении рентгеноструктурных исследований.

Литература

1. Митина Т.Г., Хамитова Д.Р., Блатов В.А. Коорд. химия, 2012, 38, 323.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА Sc-ДОПИРОВАННОГО ZrO_2

Пасечник Л.А.^а, Владимирова Е.В.^а, Гырдасова О.И.^а, Мурашкина А.В.^б

^а ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91,
e-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

^б Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург,
ул. Мира, д. 28

Высокая ионная проводимость среди твердых электролитов, термическая и химическая стойкость, газонепроницаемость определяют большое внимание к системам на основе диоксида циркония, а именно к твердым растворам ZrO_2 - Sc_2O_3 . Введением в ZrO_2 ≥ 10 мол. % Sc_2O_3 достигается максимальная проводимость электролитических мембран и стабилизация ромбоэдрической фазы. Однако нестабильность транспортных характеристик этих материалов при рабочих температурах связана с наличием при нагреве фазового перехода ромбоэдрической фазы в кубическую. Одним из возможных путей решения данных проблем является стабилизация высокопроводящей кубической фазы путем дополнительного со-легирования твердых растворов ZrO_2 - Sc_2O_3 другими оксидами редкоземельных элементов. В то же время перспективным способом является стабилизация фазовой композиции непосредственно при синтезе твердого раствора, что может позволить снизить содержание дорогого легирующего компонента.

Нами разрабатываются методы синтеза различных оксидов с использованием металлоорганических предшественников (прекурсоров), изменяя химический и фазовый состав, структурные и морфологические характеристики, задавая новые и полезные свойства. В работе рассмотрены результаты синтеза $Zr_{1-x}Sc_xO_2$ новыми методами: гидротермолиза (1), термолиза на воздухе (2) и ультразвукового аэрозольного пиролиза (3) сложного формиата $(Zr_{1-x}Sc_x)_2O(HCOO)_2$. Проведена сравнительная оценка влияния метода синтеза на фазовый состав, морфологию и физико-химические свойства образцов $Zr_{1-x}Sc_xO_2$.

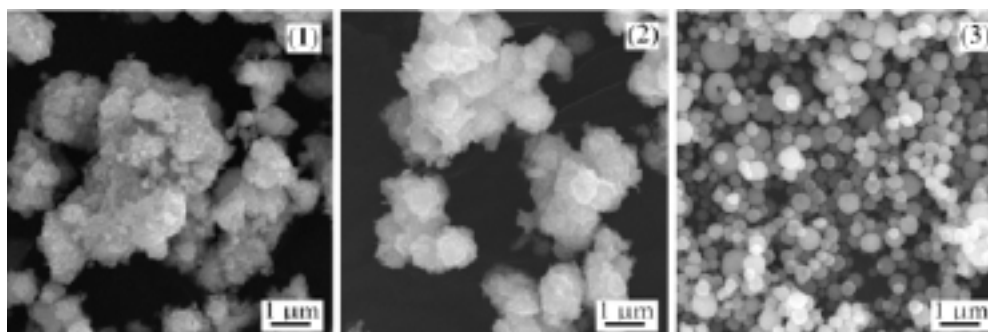


Рисунок 1. Образцы $Zr_{1-x}Sc_xO_2$, полученные методами (1), (2) и (3) при 700°

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-29-20278.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ АВИАЦИОННОЙ И АТОМНОЙ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Патрушева В.С., Гаврилов С.В., Куликова О.В., Лепщиков В.Г.

*НИИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ,
105005, Москва, улица Радио, дом 17
e-mail: admin@viam.ru*

При термомеханической обработке сталей и сплавов под действием высокой температуры и агрессивных компонентов (кислорода, водяных паров) газовой среды происходит их окисление. Защитные технологические покрытия (ЗТП), разработанные в НИИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ и широко используемые в авиационной отрасли, резко уменьшают скорость коррозионных процессов, тормозя диффузию агрессивных компонентов из газовой среды. Образование и защитное действие ЗТП совпадают во времени и определяются составом и кинетикой окисления сплава, условиями нагрева¹. Безусловным преимуществом ЗТП является их самоудаление с металлической поверхности при охлаждении до комнатной температуры. При горячей и изотермической обработке давлением титановых сплавов обеспечиваются функции защиты от окисления высокоэффективных высокотемпературных смазок, снижение усилий деформации и разделительной пленки.

Разработано новое жаростойкое полифункциональное покрытие марки ВЭС-68, обеспечивающее длительную защиту при эксплуатации деталей из коррозионностойких сталей от высокотемпературной газовой коррозии при температурах до 900°C. Высокий уровень свойств обеспечивается за счет композиции на основе тугоплавкого стекла и введения активатора сцепления. Покрытие характеризуется высокими температуростойкостью и электроизоляционными свойствами.

Таблица 1. Значения объемного, поверхностного электрического сопротивления и электрической прочности покрытия ВЭС-68 на различных сталях

Марка защищаемой стали	Объемное электрическое сопротивление, Ом•см	Поверхностное электрическое сопротивление, Ом•см	Электрическая прочность, кВ/мм
12Х18Н10Т	$1,1 \cdot 10^{15}$ - $2,66 \cdot 10^{15}$	$1,89 \cdot 10^{14}$ - $3,57 \cdot 10^{14}$	11,83-12,95
ЭИ835	$1,14 \cdot 10^{15}$ - $4,28 \cdot 10^{15}$	$2,26 \cdot 10^{14}$ - $6,76 \cdot 10^{14}$	10,41-12,29
ХН38ВТ	$7,13 \cdot 10^{14}$ - $3,28 \cdot 10^{15}$	$1,78 \cdot 10^{14}$ - $4,93 \cdot 10^{14}$	5,4-6,31

Литература

1. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. 2-изд., доп., М.: Ленанд. 2016. 252 с.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОМАТЕРИАЛОВ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ

**Пермякова А.Е., Русских О.В., Жуланова Т.Ю.,
Гагарин И.Д., Остроушко А.А.**

*Уральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: nastia2605permiakova@yandex.ru*

Одним из перспективных методов получения наноразмерных частиц металлов, простых и сложных оксидов, в том числе в виде покрытий на носителях различного типа, является синтез в реакциях горения (вариант метода *Solution Combustion Synthesis*). Его преимуществом является возможность изменять функциональные характеристики материалов в широких пределах, изменяя условия синтеза.

Для получения материалов данным методом готовят нитрат-органическую композицию, содержащую нитраты соответствующих металлов и органический компонент (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и др.). Расчет количества компонентов проводится в соответствии с реакцией горения с образованием воды, азота и углекислого газа. Было установлено, что термическое разложение прекурсора сопровождается процессами генерирования электрических зарядов высокой плотности, которые влияют на формирование наночастиц, их размер, форму, величину удельной поверхности материалов, кислородную нестехиометрию (в случае оксидов и сложных оксидов) и, соответственно, на функциональные свойства материалов (магнитные, каталитические и др.). Синтез проводился под воздействием электромагнитного и магнитного (постоянного или переменного) полей, для композиций с различным органическим компонентом, при различном способе нагрева реактора, с предварительным высушиванием композиции на воздухе с получением пленки и т.д. Эти факторы могут влиять на процессы генерирования зарядов, формирование наноразмерных частиц материалов.

Были установлены зависимости функциональных свойств от условий синтеза в реакциях горения для каталитических материалов (на основе мanganита лантана, диоксида церия, серебра в неорганической матрице оксида алюминия и др.), магнитных материалов (гексаферритов, манганитов), антибактериальных материалов (серебряные частицы и покрытия, сереброросодержащие композиты).

В рамках одного из приоритетных направлений развития науки РФ – индустрии наносистем, полученные результаты могут оказаться полезными для создания и улучшения термокаталитических устройств, ТОТЭ, магнитных холодильников и систем управления, антибактериальных препаратов.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ

Першин Е.А., Фарберова Е.А., Ходяшев Н.Б.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614000, Пермь, Комсомольский проспект, 29
e-mail: eapershin@pstu.ru*

Постепенное истощение классической сырьевой базы производства активированных углей (АУ), а так же потребность промышленности в новых видах углеродных сорбентов является актуальной проблемой современности. Решением данной проблемы является поиск альтернативных источников новых видов сырья, которые позволят создавать углеродные сорбенты с заданными специфическими свойствами.

Одним из таких сырьевых источников может служить нефтяной кокс как продукт глубокой переработки нефтяных остатков. В результате проведенных исследований показана принципиальная возможность получения дробленых углеродных сорбентов со свойствами молекулярных сит, имеющих площадь удельной поверхности до 384 м²/г, объем сорбционных пор до 0,20 см³/г с размером пор до 0,66 нм¹⁻².

В области получения гранулированных активированных углей важным является расширение ассортимента связующих веществ. Одним из перспективных и доступных видов связующих, которые могут быть использованы при сохранении классической технологии получения гранулированных углей, являются каменноугольные смолы, получаемые в процессе коксования каменного угля. Каменноугольные смолы отличаются высокой динамической вязкостью и высоким содержанием коксового остатка, что затрудняет процессы смешения угольно-смоляной композиции и формования гранул. С целью улучшения реологических характеристик в состав связующего предложено введение различных добавок. В процессе проведенных исследований в качестве корректирующей добавки обоснован выбор поверхностно-активного вещества неионогенного типа. Это позволило снизить динамическую вязкость связующего на 32 %, при этом площадь удельной поверхности возросла на 29 %, прочность – на 5 %³.

Литература

1. Фарберова Е.А., Першин Е.А., Максимов А.С., Ходяшев Н.Б., Смирнов С.А., Кузьминых К.Г. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2023, 66, 6, 102-110.
2. Фарберова Е.А., Першин Е.А., Тиньгаева Е.А., Першина М.В., Стрелков В.А., Ширкунов А.С., Ходяшев Н.Б. *Патент 2799322 РФ*, 2023.
3. Першин Е.А., Фарберова Е.А., Чучалина А.Д., Лимонов Н.В., Ходяшев Н.Б. *Углекислотная и экология Кузбасса*, 2022, 71.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ГРУНТА Г. ПЕРМИ

Першина М.В., Аснин Л.Д.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614000, Пермь, Комсомольский проспект, 29,
e-mail: mvpersh@yandex.ru*

Адсорбционная и фильтрующая способности грунтов зависят от их морфологии и являются определяющими характеристиками при изучении миграции поллютантов. Поэтому изучение морфологических характеристик грунтов является важным этапом при исследовании распространения загрязняющих веществ, в том числе нефтепродуктов, что является актуальной проблемой для Пермского края в связи с деятельностью в крае нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий. Для проведения исследований были отобраны образцы грунта буровым методом из двух скважин, находящихся друг от друга на расстоянии 100 м, с глубин от 0 до 10 м. Образцы грунта отбирали на территории г. Перми (левобережная надпойменная терраса р. Кама). Исследуемые образцы доводились до воздушно-сухого состояния в течение нескольких дней и далее просеивались для определения гранулометрического состава. Методом рентгенофазового анализа определен минералогический состав образцов. Результаты показывают качественное сходство минералогического состава. Основными минералами образцов являются кварц (22-45%), плагиоклазы (15-27%), полевой шпат (до 13%), а также глинистые минералы (до 35%), представленные по большей части смектитами, иллитом, хлоритом. Различия в количественном составе фракций зависят от глубины отбора образцов.

Метод низкотемпературной адсорбции азота (при 77К) показал, что морфологические характеристики грунтов в значительной степени определяются содержанием глинистой фракции. Площадь удельной поверхности исследуемых образцов колеблется от 20 до 40 м²/г, общий объем пор – от 0,03 до 0,05 см³/г, при этом около 70% от общего объема пор составляют мезо- и макропоры.

СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА

Рассадников В.А., Обухова В.Б., Хацринов А.И., Пестерникова Г.Г.

*Казанский национальный исследовательский университет,
420015, Казань, Карла Маркса 68,
e-mail: VirtusActive@yandex.ru*

Современные производства хромовых катализаторов по всему миру в качестве носителя используют коммерческие гранулированные силикагели, которые представлены такой маркой Sylopol 955W (GRACE Co., USA).

Силикагель - носитель оказывает значительное влияние на активность нанесенных хромовых катализаторов, так как его природа и пористая структура способствует распределению оксида хрома по поверхности, и на строение поверхностных форм частиц хрома.

Целью работы является синтез микросферического мезопористого силикагеля, который может выступать в качестве носителя хромовых катализаторов, обладающего текстурными характеристиками, которые не будут уступать зарубежным аналогам.

Мезопористые силикагели получали кислотным золь-гель синтезом из водных растворов полисиликатов натрия с введением органических темплатов. Текстурные характеристики промышленных и синтезированных силикагелей исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота с анализом мезопор по методу Баррета-Джойнера-Халенды, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Текстурные характеристики силикагелей

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{tot}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{meso}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Дпор по ДЖ, нм
Sylopol 955W	314	1,57	1,57	-	18,5
Силохром С-120	148	1,15	1,15	-	30,9
Лаб. SiO_2 № 1	460,6	1,33	1,31	0,02	10,3
Лаб. SiO_2 № 2	142,3	0,338	0,33	0,008	6,5
Лаб. SiO_2 № 3	195,8	0,89	0,89	-	19,4

Показано, что в зависимости от параметров процесса получаемые микросферические мезопористые силикагели характеризуются различной удельной площадью поверхности по БЭТ, которая уменьшается при повышении температуры синтеза более 90°C. Определено, что размер мезопор силикагеля задается размером мицелл, вводимых органических темплатов.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ АЛЮМОЦИРКОНИЕВО-ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ РЗЭ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИХ ПРЕКУРСОРОВ

Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Кашфразьева Л.И.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, К. Маркса 68,
e-mail: petrovaekv@corp.knrtu.ru*

Материалы на основе алюмоциркониевых оксидов, легированные редкоземельными элементами (РЗЭ), представляют интерес вследствие превосходных физических свойств, таких, как низкая теплопроводность¹, ионная проводимость², люминесценция³ и др.

Прекурсоры сложных оксидных систем получали электрохимическим методом путем анодного растворения алюминия (электрогенерирование ионов Al^{3+} , OH^- и пр.) в коаксиальном бездиафрагменном реакторе⁴ в водных растворах в присутствии катионов: Zr^{4+} , La^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} и анионов Cl^- , NO_3^- . Процесс формирования прекурсоров обусловлен гидролизом продуктов растворения анода, образованием полигетероядерных комплексов металлов, их поликонденсацией и формированием первичных частиц твердой фазы.

Полученные системы, подвергнутые термической обработке при 1200 °С, охарактеризованы рентгеновскими дифрактограммами, демонстрирующими наличие фаз: $\Theta-Al_2O_3$, $c-ZrO_2$ и $t-ZrO_2$. Данные элементного анализа и локального микроанализа позволяют заключить, что атомы РЗЭ включены в кристаллические решетки оксидов алюминия и циркония, на что указывает уширение соответствующих рефлексов.

Предлагаемый подход позволяет получать модифицированные редкоземельными элементами сложные оксидные системы на основе бинарной системы $Al_2O_3-ZrO_2$, характеризующиеся наличием фазы тетрагонального диоксида циркония.

Литература

1. Wu J., Wei X., Padture N.P., et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**, 3031.
2. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. *Solid State Ionics*, 1996, **86-88**, 1131.
3. Wang Ch., Zinkevich M., Aldinger F. *International Journal of Materials Research*, 2007, **98**, 91.
4. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020, **5**, 926.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект 075-01508-23-00.

СИНТЕЗ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ДЛЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

**Пикалова Е.Ю.^{а,б}, Жуланова Т.Ю.^{а,б}, Иванова А.С.^б, Цвинкинберг В.А.^а,
Кольчугин А.А.^а, Федотовских Е.А.^{а,б}, Филонова Е.А.^б**

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург 620066, ул. Академическая, 20,
e-mail: e.pikalova@list.ru

^бУральский федеральный университет,
Екатеринбург 620002, ул. Мира, 19

Фазы Раддлсдена-Поппера первого порядка $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ или комбинация РЗЭ) рассматриваются как перспективные «Co-free» материалы воздушных электродов среднетемпературных (IT, 600–750 °C) электрохимических устройств на основе твердых электролитов. В вышеупомянутом ряду $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ демонстрирует самые высокие свойства кислородной диффузии и превосходные электрохимические характеристики, а также возможность транспорта протонов в слоистой структуре. Однако для $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ характерна фазовая нестабильность в окислительной атмосфере при температурах ниже 950 °C. Целью данного исследования является повышение фазовой стабильности оксида в IT-диапазоне посредством стратегии одновременного допирования в позиции Pr и Ni. Работа представляет собой комплексное исследование структуры сложных оксидов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.0\text{--}0.4$), электронных состояний элементов, содержания кислорода и функциональных свойств, важных для электрохимических приложений, таких как линейное и объемное температурное расширение, а также электропроводность. На основе разрабатываемых новых материалов путем выбора оптимальных условий синтеза с использованием различных органических топлив, разработки многослойных электродов и подбора наиболее подходящих условий припекания электродных слоев были проведены исследования по повышению стабильности при сохранении высокой электрохимической активности электродов. Электрохимические свойства электродов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ исследованы методом импедансной спектроскопии на симметричных ячейках на основе допированных CeO_2 и $\text{BaCe}(\text{Zr})\text{O}_3$ электролитов. Показано, что в зависимости от содержания Cu поляризационное сопротивление электродов составляет 0.29–0.45 Ом·см² при 700 °C, что сопоставимо с $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Отклик электродов во влажной атмосфере (5–20 об. % H_2O) изучен на предмет их применимости в электролизерах и ТОТЭ с протон-проводящими мембранами. Электроды с оптимальными характеристиками прошли ускоренное испытание в жестких условиях высоких температур и повышенного содержания воды в течение 1000 часов.

ВЫСОКОПРОВОДЯЩИЕ КАТОДНЫЕ ПОДСЛОИ ДЛЯ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ПУТЬ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Пикалова Е.Ю.^{а,б}, Русакова Д.С.^в, Пикалова Н.С.^г, Калинина Е.Г.^{б,в}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

e-mail: Екатеринбург 620066, ул. Академическая, 20, e.pikalova@list.ru

^бУральский федеральный университет, Екатеринбург 620002, Мира 19

^вИнститут электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, 620016, Амундсена 106

^гИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, 620016, Амундсена 101

Снижение рабочих температур твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является важным шагом к их успешной коммерциализации. Много усилий было предпринято для поиска электролитных материалов эффективных для работы в диапазоне средних температур (IT, 600–750 °C). Твердые электролиты на основе CeO_2 обладают высокой проводимостью при заданных температурах и каталитической активностью в отношении окисления водорода благодаря электронной проводимости *n*-типа в анодных условиях. Однако появление электронной проводимости снижает напряжение разомкнутой цепи ТОТЭ, ухудшая энергоэффективность и коэффициент использования топлива. Падение скорости реакции восстановления кислорода (ORR) на катоде также может привести к ухудшению производительности элемента. Скорость ORR можно увеличить введением катодных подслоев с более высокой ионной проводимостью в катодных условиях, например, на основе допированного Bi_2O_3 или электролитов со смешанной кислородно-ионной и электронной проводимостью *p*-типа. Исследование показало, что со-допирование $\text{Pr}^{3+/4+}$ позволяет увеличить ионную проводимость $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ и индуцировать парциальную электронную проводимость на воздухе, увеличивая зернограничную проводимость примерно на два порядка. Ионы $\text{Pr}^{3+/4+}$ могут служить ловушкой для электронных носителей *n*-типа, тем самым снижая уровень тока утечки в ТОТЭ. В данной работе проведено сравнительное исследование влияния тонкопленочных катодных подслоев $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, сформированных методом электрофоретического осаждения, на производительность ячейки с $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ электролитом. Разработаны композиционные катоды на основе $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, совместимые с катодными подслоями по температурам спекания и коэффициенту температурного линейного расширения (КТЛР).

УПРОЧНЕНИЕ ТИТАНОВОГО КОМПОЗИТА СРЕДНЕЭНТРОПИЙНОЙ КЕРАМИКОЙ (W, Ti, Ta)₂C, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

**Писарев С.М.,^а Сахневич В.Н.,^б Лембиков А.О.,^а
Колодезников Э.С.,^а Буравлев И.Ю.,^а Драньков А.Н.^а**

^а Дальневосточный федеральный университет,
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс 10,
e-mail: pisarev.smi@dvfu.ru

^б Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева,
603155, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24

Ключевой задачей материаловедения считается разработка методов для улучшения и регулирования свойств функциональных материалов. Энтропийные материалы вызывают интерес ввиду их выдающихся свойств, таких как твердость, прочность, коррозионная устойчивость и др. Совершенно новым подходом является концепция упрочнения материалов добавлением в них энтропийных систем, в частности энтропийных керамик.

В данной работе представлен способ получения композитного материала на основе титана комбинацией методов механической активации (МА) и электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) с упрочняющей добавкой на основе тонкодисперсного порошка высокотвердой эквимольарной среднеэнтропийной керамики (СЭК) (W,Ti,Ta)₂C.

Таблица 1. Физические характеристики полученных композитов

Атомное содержание СЭК, %	Плотность, г/см ³	Микротвердость, μ NV	Средний размер зерна, μ m
0,2	4,5760	409	9
0,5	4,5734	450	9
1	4,5713	417	5



Рисунок 1. (а) Дисперсия значений твердости. (б) Фазовые изменения в процессе ЭИПС

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, № FZNS-2024-0014.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОТЖИГА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПЛЁНОК Pt-Rh/Zr

Плешаков Г.А.,^а Калинин И.А.,^{а,б} Росляков И.В.,^а Напольский К.С.^{а,б}

*^аФакультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия
e-mail: georgij.pleshakov.03@mail.ru*

*^бХимический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия*

Тонкоплёночные платиновые микронагреватели имеют важное значение в современной науке. Основной проблемой их эксплуатации в качестве нагревательных элементов в газовых сенсорах является долговременный дрейф их электрофизических характеристик вследствие рекристаллизации. Подавить рекристаллизацию и стабилизировать плёнки при высоких температурах можно путём их легирования тугоплавкими металлами, например, родием, и путём создания композитов с тугоплавкими оксидами (ZrO_2), располагающимися по границам зёрен и препятствующими их росту. Необходимым условием обеспечения долговременной стабильности тонкоплёночных устройств является проведение отжига при температурах, превышающих рабочие.

Целью данной работы стала оптимизация процесса отжига плёнок Pt-Rh/Zr на подложке из пористого анодного оксида алюминия для создания на их основе микронагревателей для газовых сенсоров с продолжительным сроком службы.

Плёнки Pt-Rh/Zr, отожжённые по одностадийной программе (12 часов при 900 °C), представляют собой мелкокристаллический слой, обогащённый цирконием, на поверхности которого находятся крупные кристаллиты, обогащённые платиной. Средний размер кристаллитов в данном случае составил 202 ± 69 нм. С целью увеличения однородности морфологии для данных плёнок предложена двухстадийная программа отжига (4 часа при 450 °C, затем 12 часов при 900 °C), первая низкотемпературная стадия которой необходима для полного окисления Zr в объёме плёнки. Такая программа позволила получить плёнки с существенно более однородной морфологией: средний размер зёрен составил 60 ± 27 нм. Тонкие плёнки Pt-Rh/Zr после двухстадийного отжига при 450 – 900 °C обладали удельным сопротивлением 17×10^{-6} Ом×м. Таким образом, новая программа отжига позволяет получить плёнки Pt-Rh/Zr с однородной морфологией и стабильными электрофизическими характеристиками, что важно при создании устройств, работающих при высоких температурах.

ВЛИЯНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ ПЭО НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МЛ10

Полунина А.О., Шафеев М.Р., Боргардт Е.Д., Полунин А.В.

Тольяттинский государственный университет,
445020, Тольятти, ул. Белорусская, 14.
e-mail: a.cheretaeva@tltu.ru

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – технология поверхностного модифицирования Mg-сплавов (МС), позволяющая формировать износ- и коррозионностойкие оксидные слои. Прогресс последних лет наблюдается в области применения дисперсных наноразмерных частиц (НЧ) в качестве модификаторов электролита¹.

Целью работы является изучение природы и границ синергетических эффектов, определяющих свойства оксидных слоев, формируемых на МС МЛ10 при совместном введении в электролит НЧ двух веществ в виде дисперсной фазы – SiO₂ и BN в соотношении (х/у),%: 0/100; 20/80; 40/60; 60/40; 80/20 и 100/0 в суммарной концентрации 3 г/л.

Установлено, что НЧ, вводимые в электролит как моновещества, так и в составе смеси повышают производительность процесса на 15–50%. Добавки неоднозначно повлияли на поверхностные механические свойства: BN повышает твердость формируемого покрытия по сравнению с базовым вариантом без НЧ (0/0), а SiO₂ – снижает. Адгезионная прочность покрытий, полученных примерно при равных соотношениях SiO₂/BN возросла на ~15%, а наилучший эффект с точки зрения антикоррозионных свойств достигнут при повышенных содержаниях НЧ SiO₂ в дисперсной фазе электролита (80–100 %).

Таблица 1. Свойства базового оксидного слоя и гибридных керамических покрытий

xSiO ₂ +yBN, (х/у),%	T, мкм	HV _{0.01} , МПа	F _c , Н/мкм	i _{corr} , нА/см ²	Z _{F=0.01Гц} , МОм·см ²
0/0	40,5±4,7	580±105	0,83±0,17	10,7±0,6	5,1±3,2
0/100	56,2±5,1	600±120	0,57±0,06	6,5±3,8	6,9±3,8
20/80	59,9±8,3	525±150	0,67±0,10	7,3±5,2	3,1±1,5
40/60	46,4±6,3	480±50	0,91±0,14	4,3±3,1	2,5±0,1
60/40	50,7±6,3	490±100	0,94±0,18	5,7±2,2	2,6±0,1
80/20	50,3±6,5	500±35	0,77±0,13	2,9±1,8	7,3±2,0
100/0	49,9±8,7	425±120	0,62±0,11	4,9±2,9	9,7±4,4

Литература

1. Lang Yu et. al. *Surface Review and Letters*, 2023, **30**(5), 2330005.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ, проект FEMR-2023-0003.

ПРЯМОЕ ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА АЦЕТИЛАЦЕТОН И ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОН

Пономарев А.В., Власов С.И., Холодкова Е.М.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский просп., 31, стр. 4,
e-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru*

Ацетилацетон (АА) и гексафторацетилацетон (ГФАА) рассматриваются как удобные комплексообразователи для разделения радионуклидов. Анализ продуктов выявляет существенные различия между радиолизом АА и ГФАА. Внутримолекулярная водородная связь подавляет перенос протона от первичного катион-радикала к молекуле, а также способствует разрыву С-ОН связи в енольной форме. Вследствие этого образование кетоспирта (4-гидрокси-2-пентанона) не наблюдается при комнатной температуре, но эффективно в условиях кипения. Внутримолекулярная водородная связь способствует структурному напряжению в катион-радикале, что при нормальных условиях увеличивает выход разрыва С-ОН связи и неомогенное образование ацетата (4-оксопент-2ен-2-ил ацетата). Наиболее тяжелыми первичными продуктами в АА являются димеры радикала, имеющего неспаренный электрон при атоме С(3) (выходы 0.015 и 0.05 мкмоль/Дж при комнатной температуре и в условиях кипения, соответственно)¹.

В облученном ГФАА выход таких димеров существенно ниже. В то же время значительная часть $\dot{C}(3)$ участвует в образовании продуктов рекомбинации с другими радикалами, прежде всего с $\dot{C}(1)$. Наблюдаемый начальный выход разложения гексафторацетилацетона составляет $0.29 \pm 0,2$ и $0.32 \pm 0,2$ мкмоль/Дж при 293 и 343 К, соответственно. По сравнению с радиолизом АА, вдвое более низкий выход деградации ГФАА и низкий выход димеров $\dot{C}(3)$ свидетельствует не только об эффективном тушении возбуждения, но и о осложненной диффузии из-за высокой вязкости и плотности ГФАА. Вероятно, большинство радиолитических реакций в жидком ГФАА происходит преимущественно в «клетке», т.е. вблизи места образования первичных интермедиатов, где круг интермедиатов весьма ограничен². В жидком ГФАА наблюдаются продукты разрыва всех одинарных связей: С-СF₃, С-СF, С-ОН и С-Н. В результате образуются монокетоны, трифторуксусная кислота, кетоспирты и таутомерные тетракетоны.

Литература

1. Uchkina D.A., Vlasov S.I., Ponomarev A.V. *Radiat. Phys. Chem.*, 2023, **205**, 110693
2. Kholodkova E.M., Ponomarev A.V. *Radiat. Phys. Chem.*, 2024, **217**, 111453.

Работа выполнена в рамках НИР 122011300061-3 Российской академии наук

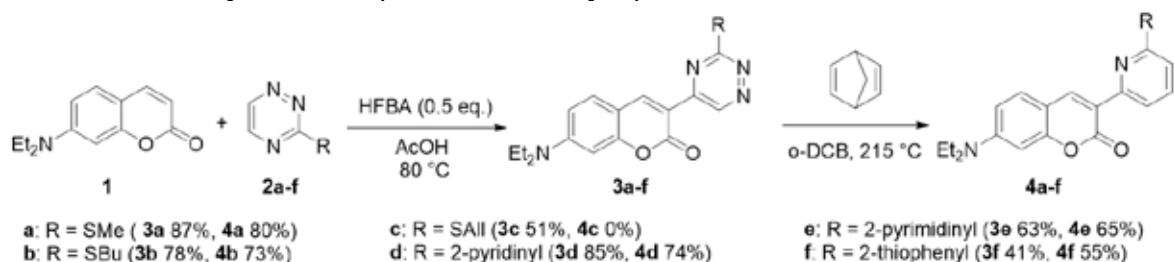
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 3-АЗИНИЛКУМАРИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

**Потапова А.П., Фатыхов Р.Ф., Халымбаджа И.А.,
Валиева М.И., Шарапов А.Д., Копчук Д.С.**

Уральский Федеральный университет,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19;
e-mail: a.p.potapova@urfu.ru

7-Аминокумариновые красители представляют собой привилегированный класс органических соединений, которые нашли свое применение в нелинейной оптике, в органических светодиодах и солнечных батареях. Например, 3-пиридил-7-аминокумарины применяются в качестве хемосенсоров и агентов биовизуализации.¹

Нами было найдено, что реакция 7-(диэтиламино)кумарина **1** и 3-замещенных-1,2,4-триазинов **2a-f** в присутствии каталитического количества гептафторбутановой кислоты при нагревании в уксусной кислоте приводит к продуктам окислительного сочетания **3a-f** в одну простую стадию, которые вступают в реакцию Бюгера с образованием соответствующих 3-пиридилил-аминокумаринов **4a-f**.



Исследование фотофизических свойств показало, что соединения **3a-f** и **4a-f** люминесцируют в видимой области спектра с хорошими квантовыми выходами.

Таблица 1. Фотофизические характеристики **3a-f**, **4a-f**

	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	Ф, %	τ , нс		λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	Ф, %	τ , нс
3a	473	545	29.9	2.40	4a	421	480	67.3	2.68
3b	472	545	35.8	2.32	4b	422	480	79.2	2.72
3c	472	543	29.3	2.45					
3d	468	539	25.9	1.94	4d	418	480	81.8	2.73
3e	475	549	34.3	2.07	4e	417	479	82.3	2.75
3f	470	542	33.2	2.51	4f	418	481	66.8	2.60

Литература

1. Zhang L., Chen J., Zhang X., Wang Y., Cen J., Shi G., Sun M., Wang X., Meng W., Xiao K. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2022, **275**, 121171.

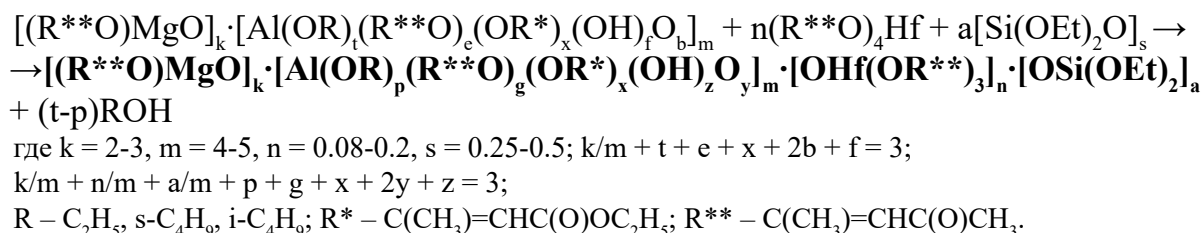
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-73-10050

КЕРАМООБРАЗУЮЩИЕ ОРГАНОМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГАФНИЕМ И КРЕМНИЕМ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПИРОЛИЗ

**Похоренко А.С., Щербакова Г.И., Варфоломеев М.С.,
Драчев А.И., Ашмарин А.А., Стороженко П.А.**

ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементорганических соединений»,
105118, Москва, шоссе Энтузиастов, 38,
e-mail: anastasiyapohorenko@yandex.ru

Органомагнийоксаналюмоксаны¹⁻³, одновременно модифицированные гафнием и кремнием синтезированы последовательной соконденсацией оргономагнийоксаналюмоксана ($Al/Mg \approx 2$) с ацетилацетонатом гафния и этилсиликатом-40 по схеме:



Пиролиз полученных олигомеров при температуре ≥ 1300 °C приводит к образованию наноструктурированных порошков (размер частиц 14–40 нм) модифицированной оксидами Hf и Si шпинели $MgAl_2O_4$.

Известно, что ZrO_2 повышает вязкость разрушения, прочность на изгиб, термостойкость и химическую инертность $MgAl_2O_4$ ⁴. Следовательно, введение HfO_2 также должно привести к улучшению механических свойств, термостойкости и химической инертности $MgAl_2O_4$ ⁵.

Показано, что введение кремния уменьшает размер зерна более, чем в 10 раз (размер частиц гафний-содержащей $MgAl_2O_4$ 130–900 нм).

Литература

1. Щербакова Г.И. и др. *Неорганические материалы*, 2017, **53**(11), 1233-1241.
2. Shcherbakova G.I. et al. *Polyhedron*, 2017, **135**, 144-152.
3. Абакумов Г.А. и др. *Успехи химии*, 2018, **87**(5), 393-507.
4. Ganesh I. et al. // *British Ceramic Transaction.*, 2003, **102**(3), 119
5. Shcherbakova G.I. et al. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, **67**(5), 577-587.

ИЗМЕНЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ КРИТИЧЕСКОГО ТОКА СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

**Преображенский И.И.^{а,б} Гурьев В.В.^а Диев Д.Н.^а
Макаренко М.Н.^а Шавкин С.В.^а**

*^аНИИЦ Курчатовский Институт,
123098, Москва, пл. акад. Курчатова, 1,
e-mail: preo.ilya@yandex.ru*

*^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1*

Сверхпроводники привлекают большое внимание исследователей благодаря уникальной способности передавать электричество без потерь. Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) характеризуется высокой плотностью тока и практически нулевыми потерями при передаче тока¹ и обладает целым рядом экологических преимуществ, таких как энергосбережение, ресурсосбережение, невоспламеняемость и нетоксичность². Однако при создании токонесущих элементов возникают механические нагрузки, которые могут привести к появлению участков с низкими значениями тока. Целью данной работы явилось исследование изменения токовых характеристик ВТСП-материалов методом холловской магнитометрии после механических нагрузок.

В качестве образцов для исследования были использованы ВТСП-ленты 2 поколения, покрытые защитным слоем меди, а также луженые ленты. Толщина медных ВТСП-лент составляла 48 ± 1 мкм, а толщина луженых в среднем 70 мкм. Механические испытания проводили при комнатной температуре при сжатии стопок лент с нагрузкой до 400 МПа и шагом 50 МПа. Для оценки захваченного магнитного поля ВТСП-образцов использовали холловский магнитометр. По результатам работы была проведена оценка изменения значений критического тока ВТСП-лент в зависимости от приложенной механической деформации. Полученные данные могут быть полезны при изготовлении сверхпроводниковых устройств.

Литература

1. Shiohara K., Sato M., Takahashi Y., Adachi K., Izumi, T., Iwakuma M. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2024.
2. Volk J., Tzimpragos G., Wynn A., Golden E., Sherwood T. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2023.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИИЦ «Курчатовский институт».

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ

Припахайло А.В.^а, Цыпакин А.А.^б, Магомедов Р.Н.^а, Клам А.А.^б

^а *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.4,
e-mail: pripakhaylo.av@mail.ru*

^б *АО «ЮМАТЕКС»,
115230, г. Москва, вн. тер. г. муниципальный округ Нагорный, Варшавское шоссе, д. 46.*

Углеродные волокна (УВ) обладают уникальными свойствами, что ставит их в ряд перспективных многоцелевых материалов. Они характеризуются высокой силой натяжения, низким удельным весом, низким коэффициентом температурного расширения и химической инертностью. В масштабах промышленного производства в настоящее время в мире основными прекурсорами УВ конструкционного назначения являются полиакрилонитрильные (ПАН) волокна. В то же время одна из основных проблем с УВ на основе ПАН прекурсора связана с высокой стоимостью производства, с учетом того, что около половины стоимости (50%) приходится на изготовление прекурсора – ПАН волокна.

Таким образом, проблема высокой себестоимости производства приводят к поиску новых и дешевых источников сырья для получения УВ. В качестве альтернативных источников может быть рассмотрен побочный продукт процесса сольвентной деасфальтизации нефтяных остатков - асфальт, который преимущественно используются в качестве компонента или сырья для производства нефтяных битумов или котельных топлив^{1,2}.

В данном докладе будут представлены результаты реологических исследований полимерных композиций ПАН-асфальт различного состава. В температурном диапазоне от 160°C до 185°C установлено влияние содержания асфальта на реологические характеристики расплава полимерной композиции, а также на время, в течение которого расплав сохраняет необходимые для экструзии реологические характеристики. Проведена оценка перспективы использования асфальта в качестве пластифицирующей добавки в сополимеры ПАН. Определена зависимость влияния количества асфальта в составе различных композиций на основе ПАН-асфальт на реологические свойства для оценки пригодности полимерной композиции к экструзии и формированию волокон.

Литература

1. Leistenschneider D., Zuo P., Kim Y., Abedi Z., Ivey D. G., de Klerk A., Chen, W. // Carbon Trends. 2021. V. 5. P. 100090.
2. Li A., Simard B., Yim C. H., Robertson G. P., Zborowski A., Mercier P. H., Guan J. // Energy & Fuels. 2023. V. 37. №. 18. P. 13645-13657.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания №122040500058–1

ПОЛУЧЕНИЕ КОНДЕНСАТОРНЫХ ТАНТАЛОВЫХ ПОРОШКОВ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ Ta_2O_5

Орлов В.М., Прохорова Т.Ю.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ КНЦ РАН,
e-mail: 184209, Апатиты, Академгородок 26а,
e-mail: t.prokhorova@ksc.ru*

Порошки тантала, полученные восстановлением его пентаоксида щелочноземельными металлами, характеризуются большой удельной поверхностью и низким содержанием примесей. Благодаря этому, они нашли широкое применение в качестве материала для анодов танталовых конденсаторов.¹ При этом основные разработки посвящены получению порошков с использованием в качестве восстановителя магния.^{1,2} Целью настоящей работы было получение конденсаторных танталовых порошков восстановлением Ta_2O_5 парами кальция.

Восстановление вели при температуре 800-850 °С при постоянном вакуумировании реактора. Частицы полученного танталового порошка представляют собой конгломераты из более мелких частиц с пористой структурой (рисунок 1). Поры – нанометрового диапазона, и их поверхность составляет большую часть общей поверхности порошка.

Для придания пористой структуре порошка требуемых параметров его термообработывали в вакууме в температурном интервале 900-1300 °С, а затем в присутствии металла восстановителя (кальция или магния) при 830-850 °С. В зависимости от условий термообработки и напряжения анодирования были получены порошки с удельным зарядом от 40000 до 120000 мКл·г⁻¹.

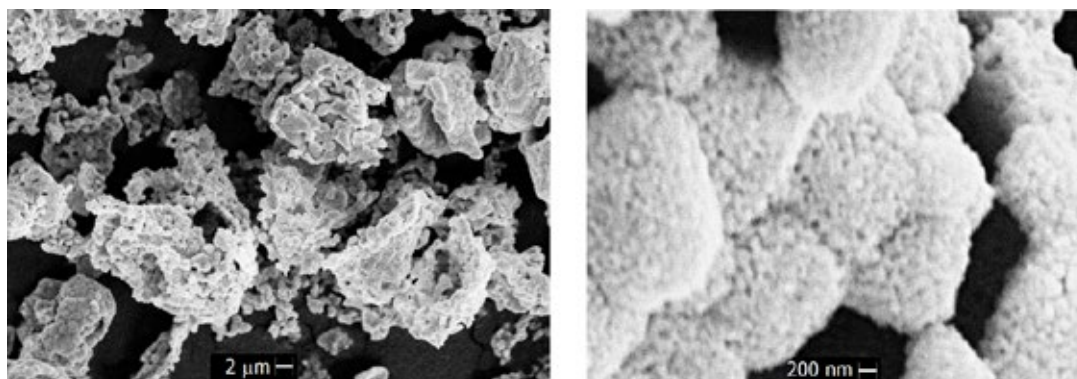


Рисунок 1. СЭМ-изображения кальциетермического танталового порошка

Литература

1. Freeman Y. Tantalum and Niobium-Based Capacitors. Science, Technology, and Applications. – Springer International Publishing AG, 2018. – 120 p.
2. Haas H., Schnitter Ch., and Sato N. CARTS Europe 2008, Helsinki, 2008, 157.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИАЛЮМОКАРБОСИЛАНА

**Прохорцев В.В., Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Жигалов Д.В.,
Блохина М.Х., Городецкая А.В.**

*Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений,
105118, Москва, ш. Энтузиастов, 38,
e-mail: prokhortcev@eos.su*

SiC-керамика на основе поликарбосианов (ПКС) имеет широкое применение в производстве керамических волокон и композиционных материалов, обладающих высокой прочностью, термической и окислительной стабильностью и коррозионной стойкостью¹. Для увеличения температурной и окислительной стабильности керамических материалов, полученных на основе ПКС, в его структуру вводят различные гетероатомы, выполняющие роль спекающих агентов и ингибиторов роста кристаллитов. В частности, полиалюмокарбосианы (АПКС) являются важными предшественниками SiC-керамики, проявляющей высокую термическую (до 2200 °С) и окислительную стойкость². Как правило, АПКС получают взаимодействием ПКС либо полидиметилсилана (ПДМС) с алюмоорганическими соединениями (такими как ацетилацетонат алюминия, бутоксид алюминия, диметилалюминийхлорид) при высокой температуре³.

Нами были получены образцы модифицированного алюминием поликарбосилана по реакции термической перегруппировки ПДМС с добавлением $Al(acac)_3$ при различных давлениях с целью определения влияния модификатора на скорость процесса и свойства получаемого полимера. Результаты элементного анализа показали наличие алюминия во всех образцах, синтезированных с добавлением модификатора. Методом гелипроникающей хроматографии показано, что процесс получения ПКС из ПДМС ускорился в присутствии ацетилацетоната алюминия. Кроме того, обнаружено, что снижение давления, при котором проводился процесс термохимической перегруппировки, приводил к увеличению молекулярно-массового распределения в конечном продукте, что ухудшало волокнообразующие свойства полимера.

Литература

1. Zhao, R.; Shao, G.; Cao, Y.; An, L.; Xu, C Sens. Actuat. A—Phys. 2016, 219, 58.
2. Yangpeng, D.; Gaoming, M.; Zhiyun, H.; Yanqin, L.; Zhenduo, C.; Liu, H.; Zhengren, H.; Zhifang, C.; Qing, H. Ceramics International 2019, 45, 16380
3. Xie, F.; Duan, Y.; Mo, G.; Huang, Q.; Huang, Z. Materials, 2023, 16, 4172.

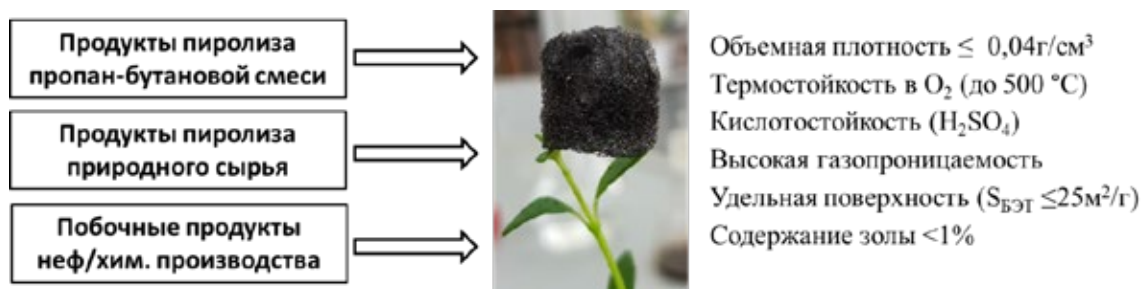
СИНТЕЗ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА СО СТРУКТУРОЙ ПЕНЫ ИЗ ДОСТУПНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ

Райская Е.А., Бельская О.Б.

Центр новых химических технологий ИК СО РАН,
644040, г. Омск, Нефтезаводская, д. 54
e-mail: kanewa@ihcp.ru

В последние годы наблюдается повышенный интерес к синтезу углеродных материалов со структурой пены и разработке подходов, позволяющих регулировать морфологию материала. Информация о составе и формировании жидкого углеводородного предшественника, полученная с использованием хромато-масс-спектрометрии, элементного анализа, делает возможным расширение сырьевой базы для синтеза пеноуглерода.

В работе показан способ получения углеродной пены ячеистой структуры с использованием в качестве сырья как доступных углеводородных газов (пропан-бутановая смесь), тяжелых продуктов нефтепереработки (каменноугольный пек, сырье коксохимическое, тяжелая смола пиролиза, каталитический газойль), так и природного сырья (косточковое сырье, твердое горючее ископаемое низкой стадии метаморфизма).



Полученные образцы пеноуглерода были исследованы в качестве нефтесорбентов и носителей катализаторов. Установлено, что сорбционная ёмкость полученного пеноуглерода при удалении нефти и нефтепродуктов с поверхности воды составляла от 13 до 24 г/г в зависимости от плотности нефтепродукта. Палладиевый катализатор на основе ячеистого пеноуглерода показал высокую (более 85%), селективность по 1,4-бутендиолу в реакции гидрирования 1,4-бутиндиола при конверсии субстрата выше 90% с сохранением данных каталитических характеристик в многоцикловом эксперименте.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «НЦИК» и ОмЦКП.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ФЕНОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОАЦЕТАЛЬНЫЙ И ГЕМ- ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Раскильдина Г.З.^а, Борисова Ю.Г.^а, Алябьев А.С.^б, Баулин О.А.^а

^аУфимский государственный нефтяной технический университет,
450064, г. Уфа, Ул. Космонавтов 1

^бНаучно-технический центр «Газпром нефтехим Салават», 453256,
г. Салават, ул. Молодогвардейцев 30
e-mail: graskildina444@mail.ru

Для получения фенолов, содержащих циклоацетальный или гем-дихлорциклопропановый фрагмент, мы использовали конденсацию салицилового альдегида с гликолями и *O*-алкилирование пирокатехина галоид-метил-оксациклоалканами^{1,2}.

Проведена оценка антиокислительной активности полученных соединений. Показано, что соответствующие производные трет-бутилпирокатехина тормозят жидкофазное окисление углеводородов и в 1,5-5 раз активнее ионола³. Эти соединения проявляют способность предотвращать олигомеризацию и смолообразование стирола в процессе его ректификации. Лучшие результаты получены при использовании продуктов салицилового альдегида с этиолом и пентаэритритом.

Было изучено алкилирование фенола и пирокатехина винил-гем-дихлорциклопропанами, которые являются доступными продуктами дихлоркарбенирования промышленных диенов. Определены условия (продолжительность реакции, температура, мольное соотношение реагентов, тип и природа катализатора) селективного образования целевых продуктов алкилирования. Доказана эффективность их применения в качестве антиокислительных присадок к моторным маслам и топливам.

Литература

1. Yadav G. D., Surve, P. S. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**, 18, 6129–6137.
2. Раскильдина Г.З., Яковенко Е.А., Халитова Р.Р., Злотский С.С. *Химия и технология органических веществ*. 2020, **1**, 13, 13-21.
3. Timofeeva S.A., Yakupova L.R., Safiullin R.L., Zlotskii S.S. *Petroleum Chemistry*. 2012, **52**, 6, 432-436.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR — 2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА БОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ СО-60

Расторгуев В.Л.¹ Иванов Н.П.¹ Мармаза П.А.¹ Ярусова С.Б.²

¹Институт наукоемких технологий и передовых материалов,
Дальневосточный федеральный университет,
690922, Владивосток, Россия
e-mail: rastorguev.vl@dyfu.ru

²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия,
690022, Владивосток, Россия

Современное общество активно использует передовые разработки научного сообщества, в том числе и в области ядерной энергетики. Изотоп Co^{60} образуется в ядерных реакторах и известен своей радиоактивностью, его наличие в ЖРО затрудняет их длительное безопасное захоронение. Поэтому поиски новых способов иммобилизации в частности данного радионуклида являются актуальными.

Керамические матрицы обладают высокими техническими и физико-химическим показателям, отчего являются одним из лучших материалов для иммобилизации опасных радионуклидов. Данная работа посвящена изучению керамических матриц, созданных путём искрового плазменного спекания силиката кальция, который получен из борогипса – отхода производства борной кислоты.

Искровое плазменное спекание при 1000 °С показало лучшие результаты. Так как при данной температуре достигаются самые лучшие гидролитическая устойчивость (рис. 1а) и однородность морфологии поверхности (рис. 1б).

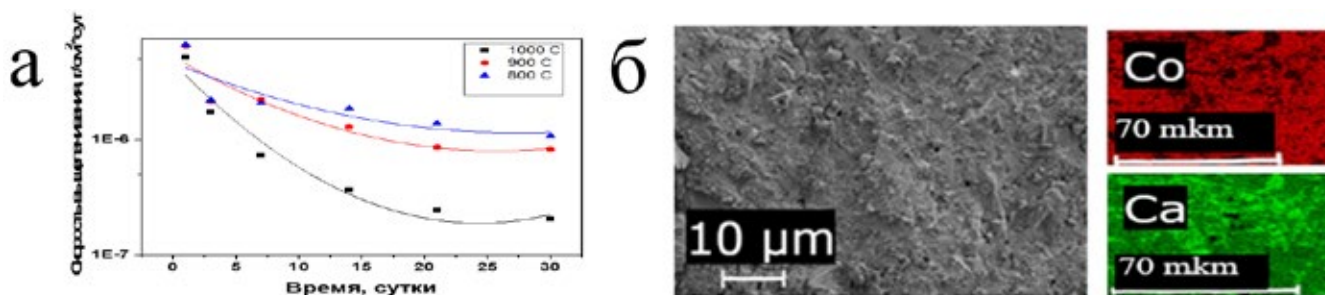


Рис.1. Скорость выщелачивания Co^{2+} из керамических матриц на основе CaSiO_3 , полученного из отходов гидротермальным методом (а), и РЭМ-ЭДС изображения Со-насыщенного и консолидированного при 1000 °С $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ (б)

Работа выполнена в рамках Государственного задания № FZNS-2024-0013, тема: «Спектроскопия рентгеновского поглощения на источниках синхротронного излучения для направленного химического синтеза функциональных материалов востребованных в атомной промышленности».

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ БЕЛКАМИ

Рехман З.А., Блинов А.В., Блинова А.А., Гвозденко А.А., Голик А.Б.

*Северо-Кавказский федеральный университет,
355002, Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1
e-mail: zafrehman1027@gmail.com*

Наночастицы селена являются перспективными функциональными материалами, которые применяются в таких областях, как медицина, сельское хозяйство и пищевая промышленность¹. Для сохранения эффективности свойств, необходимо подбирать параметры синтеза².

Целью данной работы является исследования влияния технологических параметров синтеза на стабильность наночастиц селена, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином.

Синтез наночастиц селена осуществляли методом химического восстановления в водной среде. В качестве прекурсора использовали селенистую кислоту, а в качестве восстановителя – аскорбиновую кислоту.

Исследование размера частиц проводили методом фотонной корреляционной спектроскопии на приборе *Photocor Complex* (ООО «Антекс-97», Российская Федерация). В процессе синтеза варьировали pH, время перемешивания и температуру.

Результаты фотонной корреляционной спектроскопии показали, что лучшими параметрами обладает образец №4, средний гидродинамический радиус которого составил 30 нм. Однако стоит отметить, что все образцы оказались стабильными и не коагулировали в течение долгого времени, а средний гидродинамический радиус не превышал 45 нм.

Далее планируется исследование влияния ионной силы раствора на коагуляцию наночастиц селена, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином.

Литература

1. Chhabria S., Desai K. Selenium nanoparticles and their applications //Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. – 2016. – Т. 20. – С. 1-32.
2. Блинов А. В. и др. Оптимизация методики получения наночастиц селена, стабилизированных кокамидопропилбетаином //Российский химический журнал. – 2022. – Т. 66. – №. 1. – С. 86-92.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-16-00120, <https://rscf.ru/en/project/23-16-00120/>.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ЛЕДОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Бузник В.М., Родаев В.В., Самодуров А.А., Васюков В.М., Головин Д.Ю.,
Разливалова С.С., Тюрин А.И.**

*Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная 33,
e-mail: tyurinaalexander@yandex.ru*

Освоение регионов с холодным климатом, требует большого количества экологически безопасных строительных материалов предпочтительно с использованием местных источников сырья. Лед перспективен как конструкционный материал, но имеет малую прочность, высокую хрупкость и склонность к ползучести. Для улучшения его эксплуатационных свойств зачастую практикуют технологии армирования макроскопическими изделиями, не лишённые недостатков.

В проведенных исследованиях [1-4] разработан подход упрочнения льда добавлением органических и неорганических наночастиц (НЧ) размером 20-80 нм в замораживаемую воду. Получены экспериментальные результаты и сделан анализ механизмов упрочнения поликристаллического льда с использованием НЧ. В качестве добавок использовались целлюлоза, диоксид кремния, диоксид титана и оксид алюминия. Добавление до 1 масс.% НЧ приводит к уменьшению среднего размера зерен, что сопровождается увеличением в разы прочности при сжатии и на порядок удельной работы разрушения. Независимо от типа НЧ, прочности ледовых образцов обратно пропорциональна корню квадратному среднего размера зерна, что свидетельствует в пользу того, что прочность льда лимитируется трещинами, длина которых пропорциональна среднему размеру зерен.

Литература

1. Voloshin Y.Z., Buznik V.M., Dedov A.G. // *Pure & Appl. Chem.*, 2020, **92**, 1159 (a review).
2. Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. // *Int. J. Hydr. Energy*, 2017, **42**, 27894.
3. Golovin Yu.I., Samodurov A.A., Tyurin A.I., Rodaev V.V., Golovin D.Yu., Vasyukov V.M., Razlivalova S.S., Buznik V.M. et al. // *Journal of Composites Science*, 2023, **7**(8), 304.
4. Golovin Yu.I., Samodurov A.A., Rodaev V.V., Tyurin A.I., Golovin D.Yu., Razlivalova S.S., Buznik V.M. // *Technical Physics*, 2023, **68**(10), 1357-1367.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-00577 (<https://rscf.ru/project/19-00577/>).

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ONE-POT РЕАКЦИЙ

Романов С.Р., Галкина И.В., Бахтиярова Ю.В.

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета,
420008, Казань, Кремлевская 18,
e-mail: Semyonromanov@yandex.ru

Четвертичные фосфониевые соли вызывают интерес исследователей ввиду широкой биологической активности. Также арилфосфониевые соединения последнее время активно используются в качестве систем доставки лекарственных средств¹. В связи с этим, разработка новых методов синтеза таких соединений является актуальной задачей.

Разработан удобный и эффективный подход к синтезу четвертичных фосфониевых солей на основе третичных фосфинов и непредельных электрофильных соединений: замещенных акриловых, коричных кислот, а также на основе амидов и сложных эфиров акриловой кислоты (схема 1).

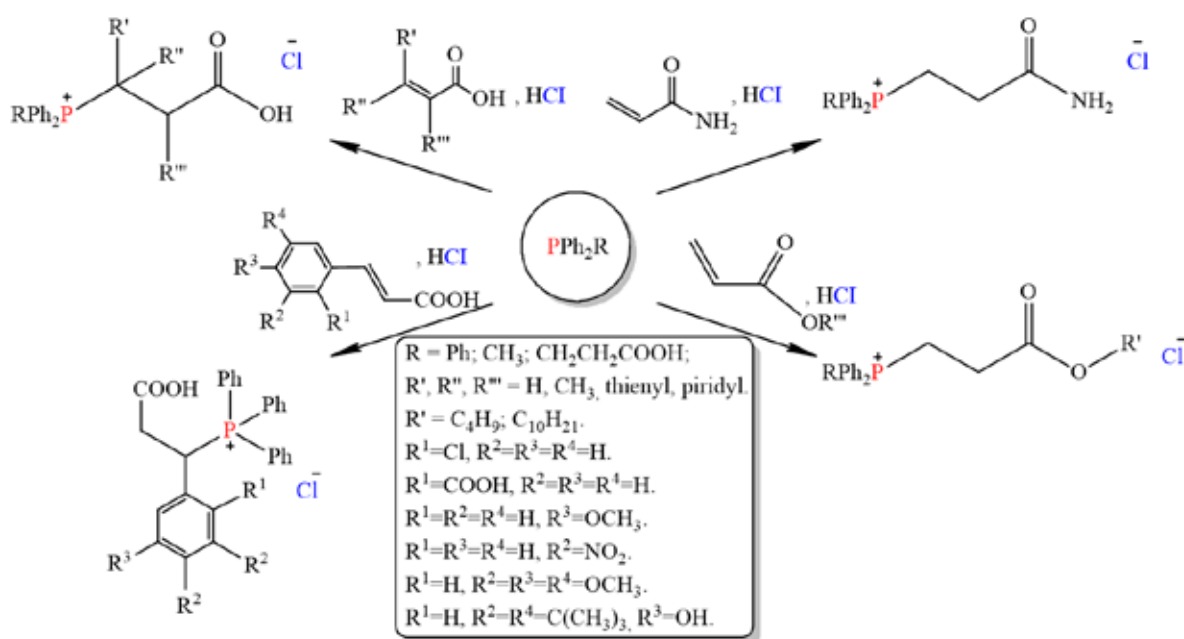


Схема 1.

Данный метод позволяет получить в идентичных условиях широкие ряды фосфониевых солей, обладающих антимикробной активностью.

Литература

1. Паширова Т.Н., Немтарев А.В., Souto E.B., Миронов В.Ф. *Успехи химии*, 2023, **92**, RCR5095.

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

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВАЛЛЕРИИТОВ

**Романченко А.С., Борисов Р.В., Иванеева А.Д.,
Флерко М.Ю. Лихацкий М.Н.**

*Институт химии и химической технологии –
обособленное учреждение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИХХТ СО РАН),
660036, г. Красноярск, Россия
e-mail: romaas82@mail.ru*

Свойства двумерных материалов в значительной степени отличаются от свойств трехмерных аналогов, что обуславливает большой интерес к ним. Методом гидротермального синтеза в автоклаве, нами были получены 2D материалы, аналоги природного слоистого минерала валлериита¹. Электронные свойства таких материалов делают их перспективными для применения в различных областях, например, (электро)фотокатализе, оптике, изготовлении элементов солнечных батарей и др.

В работе получены циклические вольтамперные зависимости в водных растворах синтетических образцов, предварительно охарактеризованных методом рентгеновской дифракции. Для синтезируемых образцов варьировался состав и производилось допирование ионами различных металлов. Допирующие металлы могут входить в состав как сульфидных, так и гидроксидных слоев валлериита.

Введение в структуру валлериита ионов марганца, олова, либо кобальта приводит к появлению пиков, отвечающих реакциям соединений данных металлов. В случае таких допирующих металлов как Li, Pt, Pd и Ni не наблюдается редокс процессов, отвечающих материалу электрода. При этом происходит изменение величины токов, отвечающих катодному или анодному разложению воды. Аналог валлериита - точилинит, демонстрирует более активное электрохимическое поведение, наиболее интересные результаты получены при его допировании никелем и имеет перспективы использования в качестве электрокатализатора разложения воды. В целом, электрохимическое поведение материалов обусловлено положением уровня Ферми на их поверхности.

Литература

1. Mikhlin Yu. L. R. V. Borisov, S.A. Vorobyev, et al. *J. Mater. Chem. A*. 2022. **10**. #17. P. 9621-9634.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00321.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИКРОПУЗЫРЬКОВ ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ И ТЕРАНОСТИКИ

**Естифеева Т.М., Калиниченко Г.Л., Бармин Р.А.,
Горин Д.А., Рудаковская П.Г.**

*Сколковский институт науки и технологий,
121205, Москва, Нобеля 3,
e-mail: polinaru@list.ru*

Ультразвуковая визуализация является неинвазивным и экономически эффективным диагностическим инструментом в повседневной клинической практике, который часто ограничен профилем низкого контрастного разрешения. Введение контрастных веществ для УЗИ может решить эту проблему, обеспечивая значительную эхогенность окружающих тканей. Газонаполненные микропузырьки размером 1–8 мкм традиционно используются в качестве контрастных веществ для УЗИ, где газовое ядро обеспечивает необходимую эхогенность, а оболочка предотвращает слияние или быстрое растворение ядра и определяет стабильность микропузырька.

Микропузырьки, покрытые альбумином, являются обычными контрастными агентами для ультразвуковой визуализации, их плохая акустическая стабильность ограничивает их использование, но ее можно улучшить путем включения молекул для гибридизации – сополимеров, низкомолекулярных соединений и тп. Так например, введение сополимера N-винил-2-пирролидона и акриловой кислоты (P(VP-AA)) может улучшить характеристики микропузырьков, покрытых бычьим сывороточным альбумином. Важным является понять влияние структуры сополимера на свойства микропузырьков. В работе оцениваем синтез и акустический отклик микропузырьков BSA@P(VP-AA), полученных с использованием серии сополимеров P(VP-AA) с концевыми группами –C8H17 и –C18H37 и пороговыми значениями молекулярной массы от 3,5 до 15. кДа. Как моделирующие эксперименты, так и экспериментальные данные показывают значительные взаимодействия между белком и сополимерами в комплексах, которые использовались для синтеза библиотеки микропузырьков из 60 составов. Соплимеры с концевыми группами C8H17 обеспечивали микропузырьки с 200-кратной концентрацией, 4-кратным усилением акустического отклика и 2,5-кратным увеличением времени жизни ультразвукового сигнала по сравнению с простыми микропузырьками BSA. Улучшенные акустические характеристики сохранялись во время ультразвуковой визуализации сердца *in vivo* без изменения накопления в печени после введения сополимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-73-10254.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И ПОИСК НОВЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ

Руденко М.А., Митрофанов А.А., Елисеев А.А.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия
e-mail: mikhail.rudenko@chemistry.msu.ru*

Стабильные матрицы имеют широкий спектр применения в различных областях химии. Одним из наиболее активно исследуемых в последнее время является поиск материалов для прочных и стабильных матриц, при иммобилизации радиоактивных отходов. В данной работе предложена методика для моделирования устойчивости и поиска материалов, при иммобилизации стронция-90.

Моделирование производилось замещением атомов Sr на атомы Zr, соответствующим радиоактивному распаду. Влияние промежуточного образования иттрия на прочность матриц также было исследовано. Помимо этого, был рассмотрен случай внедрения атомов Zr в позиции, не соответствующие позициям Sr.

В качестве критериев стабильности были выбраны: изменение объема элементарной ячейки, значение сил, действующих на атомы и напряжение в структуре. Моделирование производилось созданием суперячейки и последовательным замещением определенного количества случайно выбранных атомов стронция, благодаря чему удалось смоделировать процесс радиоактивного распада и сопоставить степень замещения со временем, прошедшим с момента захоронения. Оптимизация геометрии структуры проводилась с использованием предобученного нейросетевого потенциала chgnet.¹

Было смоделировано и оптимизировано более 20000 структур, для каждой из которых рассчитаны: объем, силы, действующие на атомы и напряжение. Возможность случайного выбора атомов замещения на каждом этапе была подтверждена усиковыми диаграммами изменения объема, сил и напряжений. В результате был определен ряд структур, остающихся стабильными на протяжении длительного времени при использовании в качестве матриц. Одним из наиболее прочных классов соединений оказались – перовскиты.

Литература

1. Bowen Deng, Peichen Zhong, KyuJung Jun, Janosh Riebesell, Kevin Han, Christopher J. Bartel and Gerbrand Ceder. *Nature Machine Intelligence* 5 (2023) 1031-1041.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-30006.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ЕВРОПИЯ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

**Рюмин М.А., Тюрин А.В., Гагарин П.Г., Гуськов А.В.,
Никифорова Г.Е., Гавричев К.С.**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 1
19991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 31
e-mail: ryumin@igic.ras.ru*

Сложные оксиды редкоземельных элементов со структурой пирохлора находят применение в качестве термобарьерных материалов для газотурбинных двигателей и энергетических установок^{1,2}.

Целью данной работы являлось исследование термодинамических свойств соединений со структурой пирохлора состава $\text{Eu}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}$) в широком температурном интервале.

Наиболее часто для синтеза применяется метод твердофазного взаимодействия исходных оксидов с применением таблетирования образцов и предварительной механоактивации. Этот метод применен для синтеза $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, а для синтеза $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ использовали метод предварительного осаждения гидроксидов с последующим высокотемпературным отжигом. Показано, что однофазные продукты можно получить только после отжига при температуре 1773 К.

Теплоемкость станната европия измерена в диапазоне 7-1572 К, а теплоемкость титаната европия – 7-1800 К. На температурной зависимости теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ подтверждено наличие пологой аномалии на в области температур 10-60 К, что может свидетельствовать об изменении магнитных свойств. У станната европия аномалий на температурной зависимости теплоемкости аномалий не обнаружено. На основе сглаженных значений теплоемкости были рассчитаны температурные зависимости стандартных термодинамических функций – энтропии $S^\circ(T)$, приращения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$. Оценена величина стандартной энергии Гиббса образования $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ из простых веществ.

Литература.

1. Lakiza S.M., Grechanyuk M.I., Ruban O.K. et al. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2018. Vol. 57. No.1-2. P.82-113
2. Zhu S, Zhu J, Ye S, Yang K, Li M, Wang H, et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2023. V.106. P.6279.

Исследование выполнено в рамках госзадания ИОНХ РАН на проведение фундаментальных исследований с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

СОВРЕМЕННЫЙ ВОЛОКНИСТЫЙ ТЕПЛОЗВУКОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ГРАЖДАНСКОЙ АВИАЦИИ

Салимов И.Э., Бабашов В.Г., Беспалов А.С., Шаркалов А.А.

*НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ,
105005, Москва, ул. Радио, д.17,
e-mail: iesalimov@gmail.com*

Одним из перспективных направлений в авиационном материаловедении является разработка новых теплозвукоизоляционных материалов (ТЗИМ) с улучшенными эксплуатационными характеристиками, такими как: плотность, сорбционная влажность и водопоглощение.

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ методом аэрационного осаждения были получены образцы ТЗИМ на основе стекловолокна с применением нового связующего марки ВС-74. Характеристики образцов нового разрабатываемого ТЗИМ в сравнении с серийными материалами АТМ-1 и Microlite AA blankets (США) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные свойства теплозвукоизоляционных материалов

Характеристики	Новый разрабатываемый ТЗИМ	АТМ-1	Microlite AA blankets
Плотность, кг/м ³	9,5	10,0	9,6
Сорбционная влажность (при φ=98 %, в течение 30 сут.), %	14,4	30,0	72,6
Водопоглощение при полном погружении в воду, %	256,5	-	296,5
Потеря массы после выдержки при 70 °С в течение 168 ч, %	0,24	-	0,25
Длина прогорания по АП-25 приложение F часть VI, мм	17	не более 51	не более 51
Продолжительность остаточного горения по АП-25 приложение F часть VI, с	0	не более 3	не более 3
Показатель удельной оптической плотности дыма Д4 (горение) по АП-25 приложение F часть V	9	не более 200	не более 200
Показатель удельной оптической плотности дыма Д4 (пиролиз) по АП-25 приложение F часть VI	2	не более 200	не более 200

В результате проведенной работы были получены образцы нового ТЗИМ, не уступающие по своим техническим характеристикам материалам АТМ-1 и Microlite AA blankets производства США, а по показателю сорбционной влажности превосходящие импортный и отечественный аналоги. Таким образом, новый ТЗИМ перспективен для применения в современном авиа- и вертолетостроении.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИОКСАДИАЗОЛЬНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

**Самойлов В.М.^а, Гончарова Н.Н.^а, Данилов Е.А.^{а,б}
Ельчанинова В.А.^а, Находнова А.В.^а, Поплавская А.С.^а**

^аАО «НИИГрафит»,

111524, Москва, ул. Электродная 2,

^бРХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9, с.1

e-mail: danilovegor1@gmail.com

Несмотря на значительный прогресс в области получения и повышения свойств углеродных волокон (УВ) за счет выбора способов их формования и термической обработки, сырьевая база при их производстве ограничивается тремя основными видами сырья (пеки, гидратцеллюлоза, полиакрилонитрил (ПАН)), при переработке которого необходимо использовать стадии термостабилизации и окисления. В связи с этим, активно идет поиск полимеров, позволяющих получить прочные УВ при сокращении продолжительности цикла производства. Особое внимание в этом отношении привлекают производные ароматических полиамидов¹.

В ряде работ изучались процессы карбонизации полиоксадиазольных (ПОД) волокон, позволяющих получить УВ в одну стадию с выходом до 60 масс.-%². В докладе приведены основные результаты исследования процессов термодеструкции и термополиконденсации ПОД-волокон при температурах термообработки 900-2800 С. Показано отсутствие заметных термических превращений вплоть до температуры 500-600 С и последующая выраженная карбонизация в интервале 600-900 С. Приведены результаты исследования структуры методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии. Показано, что по значениям плотности и модуля УВ на основе ПОД-УВ занимают промежуточное положение между УВ на основе ПАН и вискозы, однако имеют более низкие значения прочности. Параметры кристаллической структуры ПОД-УВ и их эволюция в процессе термических превращений близки, что указывает на схожесть процессов формирования кристаллической структуры.

Результаты исследования позволяют рассматривать ПОД-УВ в качестве возможной альтернативы массово производимым волокнам, причем возможно сокращение производственного цикла за счет отсутствия необходимости в получении лестничного полимера, проведении дегидратации, циклизации и предкарбонизации как отдельных стадий, а также применения катализаторов.

Литература

1. Newcomb B.A. *Comp. A: Appl. Sci. Manufact.* 2016, **91**(1), 262.
2. Lysenko V.A., Kriskovets M.V. *Fibre Chemistry.* 2021, **52**(5), 373.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА, ДОПИРОВАННЫХ ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ

Самойлова О.В.^а, Працкова С.Е.^{а, б}

^аЮжно-Уральский государственный университет,
454080, Челябинск, проспект Ленина, 76,
e-mail: samoylova_o@mail.ru

^бЧелябинский государственный университет,
454001, Челябинск, улица Братьев Кашириных, 129

В настоящее время высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – сплавы, состоящие из пяти и более компонентов в эквимолярном соотношении – привлекают к себе все большее внимание благодаря возможности оптимального сочетания различных свойств, таких как прочность, пластичность, износостойкость и коррозионная стойкость. Допирование ВЭС типа $Al_xCoCrFeNi$ малым количеством других элементов (в частности, тугоплавкими металлами – Ta, Mo, W) может позволить улучшить характеристики таких сплавов и управлять их свойствами.

В данной работе испытания на коррозионную стойкость проводили как в растворе 1М NaCl (среда имитирует эксплуатацию изделий в морской воде), так и в растворе 0,5М H_2SO_4 (среда характерна для добычи природных ископаемых (в том числе нефти и газа)). Получены поляризационные кривые и выполнено измерение электрохимического импеданса. Определено, что допирование Ta негативно влияет на поведение ВЭС в исследуемых растворах, в то время как легирование сплавов Mo или W может позволить повысить их коррозионную стойкость. Результаты изучения на растровом электронном микроскопе морфологических особенностей поверхности образцов после испытаний свидетельствует о гальваническом характере коррозии для всех исследуемых ВЭС.

Таблица 1. Потенциалы и плотности тока коррозии и пассивации сплавов при испытании в растворе 0,5М H_2SO_4

Характеристики	Состав ВЭС	
	$AlCoCrFeNiTa_{0,1}$	$AlCoCrFeNiW_{0,1}$
$E_{корр}$, В	$-0,235 \pm 0,002$	$-0,132 \pm 0,003$
$I_{корр}$, мкА/см ²	$35,03 \pm 0,09$	$6,09 \pm 0,05$
ΔE , В	0,590	1,018
$I_{пас}$, мкА/см ²	3162	316

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00107, <https://rscf.ru/project/23-23-00107/>.

РАЗРАБОТКА И АНАЛИЗ МЕТОДИКИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТОКОПРОВОДЯЩИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТИКОВ ПУТЕМ ЛАЗЕРНОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ

Сафонов Т.С., Рябков Е.Д.

*МИРЭА - Российский технологический университет,
119454, Москва, Москва, пр-т Вернадского, д. 78,
e-mail: timsafonov@yandex.ru*

Целью данной работы является исследование и разработка методики производства токопроводящих элементов на пластиковых подложках для систем гибкой электроники¹⁻³ на основе методов лазерного структурирования и химического меднения, которая не требует использование специальных композитных материалов, дорогостоящих химических компонентов или соединений драгоценных металлов. В данном процессе на поверхность пластика наносится раствор поверхностного активатора на основе фосфорномолибденовой кислоты. При лазерном структурировании с использованием установки со специально созданной лазерной головкой на поверхности пластика образуются каталитические центры на основе карбида молибдена, на которых в дальнейшем происходит рост зерен металла в ванне химического меднения. Для определения оптимальных режимов процесса на микроуровне была проведена характеристика полученных образцов с использованием сканирующей электронной микроскопии. Также с помощью измерения электрического сопротивления было показано, что полученные медные структуры могут быть использованы при создании электронных устройств с высокой плотностью монтажа.

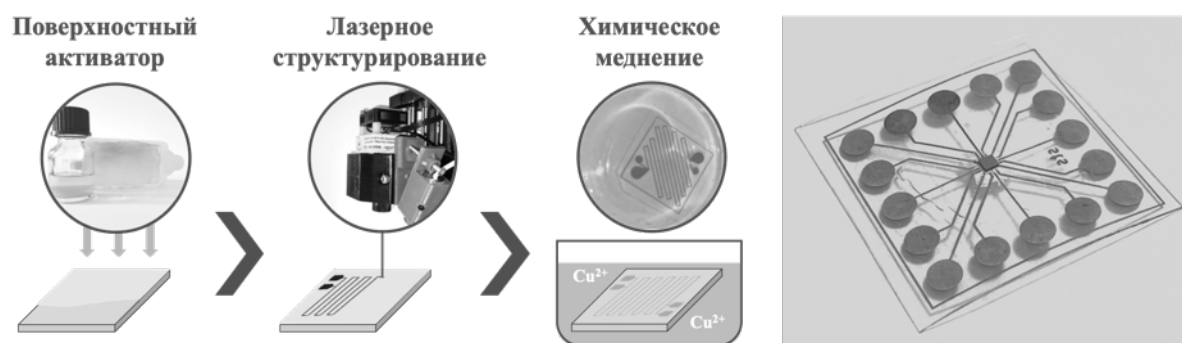


Рисунок 1. Этапы изготовления токопроводящих структур на пластике и полученный образец.

Литература

1. Франке Й, 3D MID Материалы, технологии, свойства. - Санкт-Петербург: ЦОП «Профессия», 2014.
2. Xu H et al, ACS Appl Mater Interfaces. 2022, **14**, 27, 31411.
3. Khairullina E. M et al, Microchimica Acta. 2022, **189**, 259.

СТЕКЛООБРАЗНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ БИОФЛАВОНОИДОВ

Свотин А.А.,^а Дзубан А.В.,^б Селиванова И.А.,^а Терехов Р.П.^а

^аФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский университет),
119048, Москва, ул. Трубецкая, д. 8с2,
e-mail: svotin_a_a@staff.sechenov.ru

^бМГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119234, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Создание новых функциональных материалов на основе биофлавоноидов для применения в медицине и фармации представляет интерес для научного сообщества благодаря сочетанию у них высокого профиля безопасности, фармакологической активности и рентабельности производства.

Ранее на основе флаванолола дигидрокверцетина (ДКВ) получена композиция с аминокислотой L-лизином, для которой продемонстрирована способность к образованию пленчатых структур после удаления воды из раствора. Для установления природы пленок применены методы термогравиметрического анализа — ТГ (NETZSCH TG 209 F1 Libra) и дифференциальной сканирующей калориметрии — ДСК (NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix).

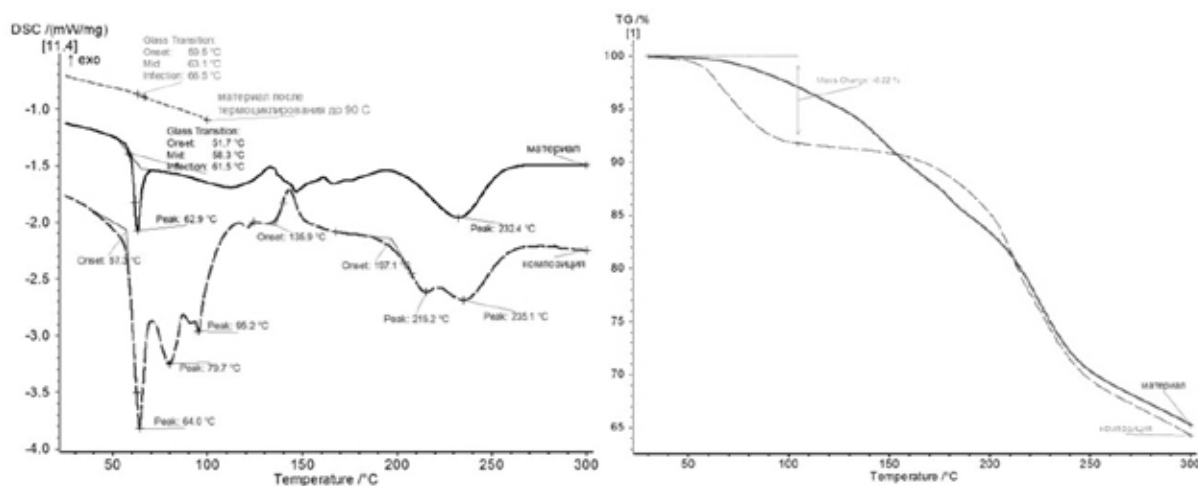


Рисунок 1. ДСК и ТГ полученных объектов

На ДСК-кривой полученного функционального материала наблюдается отчётливый перегиб около 60 °С, характерный для процесса стеклования. Для исходной композиции подобного явления не отмечено, хотя присутствуют псевдополиморфные фазовые переходы, связанные также и с удалением кристаллизационной воды. Дополнительно интересно отметить, что на ДСК-кривой пленок отсутствует большинство эндо-эффектов, характерных для механической смеси (композиции).

ТЕХНОЛОГИЯ $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$ ИОННОГО ОБМЕНА ДЛЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ С ГИБРИДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ Ag-AgBr

Сгибнев Е.М., Песняков В.В., Марасанов Д.В., Никоноров Н.В.

Университет ИТМО,
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект 49,
e-mail: sgibnev@niuitmo.ru

Технология фотокатализа рассматривается в качестве решения многих экологических проблем. В последнее десятилетие стеклокерамики были предложены в качестве эффективных фотокатализаторов.^{1,2} На основе технологии ионного обмена $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$ в данной работе предложен новый подход к получению фотокаталитических стеклокерамик с гибридными наноструктурами металл-полупроводник.

Для исследования были синтезированы натриево-алюмосиликатные стекла с добавками Sb_2O_3 и Br. В зависимости от добавок различные наноструктуры Ag, AgBr или Ag-AgBr были сформированы методом ионного обмена $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$ и термообработки. Фотокаталитические свойства образцов оценивались по кинетике разложения водных растворов метилового оранжевого (МО) под действием излучения ртутной лампы.

Стеклокерамика с наноструктурами Ag-AgBr показала превосходную фотокаталитическую активность при разложении раствора МО до 23% после 30 минут облучения. Предложенный подход на основе ионообменной стеклокерамики представляет собой простой и недорогой метод получения фотокатализаторов, который может быть в дальнейшем распространен на другие типы (Ag-AgI, Cu-CuBr и т. д.). наноструктур.

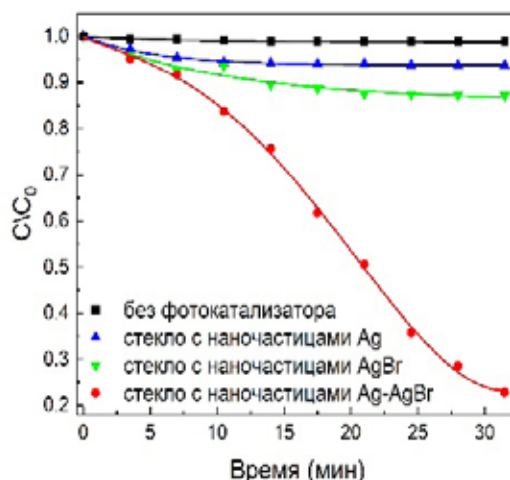


Рисунок 1. Деградация водного раствора МО без фотокатализатора и при наличии образцов стеклокерамики в кювете.

Литература

1. Janbandhu, S.Y.; Munishwar, S.R.; Gedam, R.S. *Appl. Surf. Sci.* 2018, **449**, 221–227.
2. Singh, G; Sharma, M.; Vaish, R. *Chem. Eng. J.* 2021, **407**, 126971.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-19-00559.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

**Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Баикин А.С., Конушкин С.В.,
Каплан М.А., Горбенко А.Д., Колмаков А.Г.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
Москва, Ленинский пр-т, д.49,
e-mail: ksergienko@imet.ac.ru*

Одними из новых претендентов на лидирующие позиции по созданию имплантов являются разрабатываемые титановые сплавы из-за их очень хорошей механической и коррозионной устойчивости и биосовместимости, которые содержат только нетоксичные элементы и удовлетворяют потребностям имплантата по механическим, антикоррозионным и биосовместимым свойствам, проявляют высокую механическую прочность и сопротивление усталости, низкий модуль упругости, хорошую износостойкость и т.д.

С целью определения оптимального гомогенизирующего отжига образцов Ti-(36-40)Zr-9Nb и для дальнейшей пластической деформации исследовалась микротвердость в пяти состояниях: после выплавки, после выплавки и гомогенизирующих отжигов при температурах 900-1200°C, проводимых с целью разрушения дендритной структуры после выплавки. Результаты исследования представлены на рисунке 1

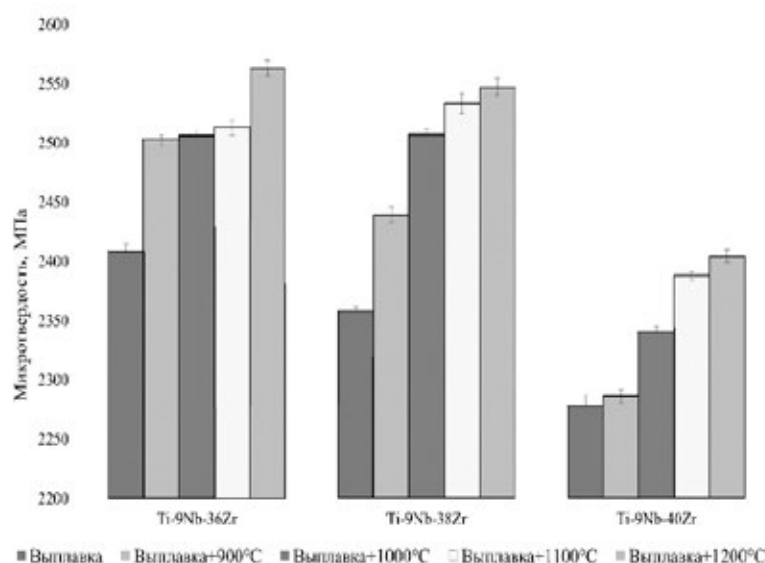


Рисунок 1. Микротвердость слитков Ti-9Nb-(36-40)Zr

Отжиги, по результатам анализа, повышают микротвёрдость в слитках, т. к. β -фаза при медленном охлаждении распадается с выделением более твердой α -фазы, в результате чего образующаяся структура имеет $\alpha+\beta$ -фазы. Однако в фазовом составе Ti-9Nb-36Zr и Ti-9Nb-40Zr этого не наблюдается в связи с небольшим выделением α -фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 24-13-00186

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНТАФТОРФЕНИЛИРОВАННЫХ-4H-ИМИДАЗОЛОВ

**Селезнев Ю.А.,^а Лавринченко И.А.,^а Т.Д, Мосеев,^а Вараксин М.В.,^{а,б*}
Чарушин В.Н.,^{а,б} и Чупахина О.Н.^б**

^а Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, 620002 Екатеринбург, Россия

^б Институт органического синтеза им. Постовского УрО РАН,

ул. С. Ковалевской, 22, 620990 Екатеринбург, Россия

e-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

Органические флуорофоры находят свое применение в создании полупроводников для солнечных элементов, оптоэлектронике, биовизуализации, хемосенсорах и т.д. В последнее время учеными наблюдается повышенный интерес к конструированию фотоактивных систем на основе пятичленных неароматических систем, в частности имидазолильных.

В настоящей работе был разработан двухстадийный метод синтеза новых флуорофоров на основе 4H-имидазола, содержащего пентафторфенильный фрагмент. На первой стадии исходный 4-бром-4H-имидазол-3-оксид реагирует с пентафторфениллитием в присутствии ацетилхлорида с образованием промежуточного соединения **2** с выходом 70%. Заключительным этапом получения целевых флуорофоров была выбрана реакция Сузуки-Мияура, в результате чего был получен ряд флуорофоров **3a-d** с выходами 60-95%.

Полученные соединения обладают поглощением в диапазоне от 350 до 420 нм и эмиссией в области 470-650 нм. Квантовые выходы флуоресценции достигают 90% в зависимости от растворителя

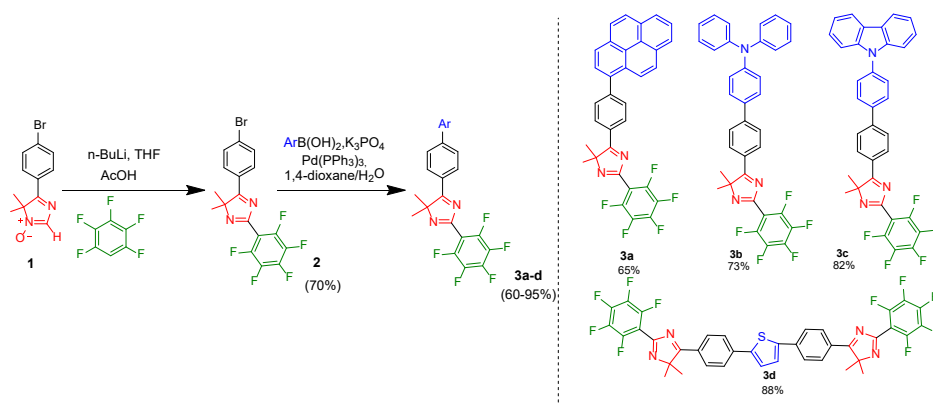


Рисунок 1. Полученные пентафторфенилированные 4H-имидазолы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-73-10077, <https://rscf.ru/project/20-73-10077/>.

БИОАКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ ДЛЯ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ ДЛЯ БИОВИЗУАЛИЗАЦИИ

Селиванова Н.М.^а, Рыбакова А.И.,^б Семенов В.Э.^с

^а Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, Карла Маркса 68,
e-mail: natsel@mail.ru

^б Марийский государственный университет,
424000, Йошкар-Ола, Пл. Ленина 1

^с Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
420088, Казань, Арбузова, 8

На сегодняшний день люминесцентные биозонды на основе комплексов лантаноидов Ln^{III} применяются в качестве высокочувствительных аналитических сенсоров, для визуализации различных поражений в клетках и тканях. Однако основной проблемой их широкого применения в биосистемах является их токсичность и низкая растворимость. Для решения этих проблем предлагается использование биоактивных лигандов и инкорпорирование гидрофобных комплексов в структуру лиотропных жидкокристаллических матриц. Термодинамическая стабильность и двойственная полярно-неполярная природа ЖК матриц обеспечивают инкапсуляцию соединений, а также их контролируемое высвобождение и транспортировку через биологические мембраны. Синтезированы новые комплексы лантаноидов Tb^{III} , Eu^{III} , Dy^{III} с замещенными 1,2,3-триазолами (TR), обладающие эмиссией в видимой области спектра. Структура комплексов подтверждалась данными ИК-спектроскопии. Исследование оптических свойств показало, что комплекс $[Tb(AsAc)_2(TR)]$ обладает улучшенными люминесцентными характеристиками. Эффективность люминесценции комплекса на 13% выше, чем у монолигандного комплекса $Tb(AsAc)_3$. Полученные комплексы были инкорпорированы в структуру лиомезофаз $C_{12}EO_{10}/H_2O$ (60/40 % мас.) и $C_{12}EO_4/H_2O$ (70/30 % мас.), обладающих гексагональной и ламеллярной структурой, соответственно. Исследование иммобилизации данных гибридных систем на одноклеточном организме *Paramecium Caudatum* с помощью флуоресцентной микроскопии показало, что системы эффективно сорбируются на поверхности микроорганизма. Не подвергаются разрушению в клеточной среде и проявляют высокую люминесценцию. Таким образом, предложенные системы обладают высоким потенциалом для визуализации тканей, мониторинга доставки лекарственных препаратов, а также неинвазивных технологиях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00187, <https://rscf.ru/project/24-23-00187/>

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СЛОИСТОГО ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА $MgNiCo/AlFeY$

Селиверстов Е.С., Смальченко Д.Е., Лебедева О.Е.

*Институт фармации, химии и биологии,
Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия,
e-mail: seliverstov.evgeniy.s@gmail.com*

Высокоэнтروпийные материалы рассматриваются как перспективные материалы со специфическими свойствами. Отдельную категорию высокоэнтропийных материалов составляют высокоэнтропийные соединения, отличающиеся тем, что проявление высокой энтропии наблюдается не для смеси, сплава или раствора, а в составе монокристаллической структуры, соответствующей одной фазе. Высокоэнтропийными принято считать соединения, в которые входят 5 и более различных «эквивалентных» элементов, как правило, катионов металлов, изоморфно замещающих друг друга в структуре вещества.

Высокоэнтропийные слоистые двойные гидроксиды (ВЭ-СДГ) представляют собой новую группу потенциально высокоэнтропийных материалов, однако их свойства изучены в настоящее время недостаточно.¹ Большинство известных СДГ содержит 2-4 различных катиона металлов. Известно, что многие СДГ обладают каталитической активностью.² Представляли интерес получение нового ВЭ-СДГ и оценка его каталитической активности.

Методом механохимического синтеза путем растирания исходных реагентов в агатовой ступке с последующей гидротермальной обработкой получен новый ВЭ-СДГ состава $MgNiCo/AlFeY$. Структура и элементный состав образца подтверждены методами рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии и элементного картирования. Изучены фотокаталитические свойства полученного слоистого гидроксида в процессе фотодеградации катионного красителя малахитового зелёного. Пероксидазоподобную активность образца ВЭ-СДГ оценивали в стандартной реакции окисления хромогенного субстрата 3,3',5,5'-тетраметилбензидина. Полученный образец продемонстрировал как фотокаталитическую, так и пероксидазоподобную активность.

Список литературы

1. Knorpp, A.J.; Zawisza, A.; Huangfu, S.; Borzi, A.; Clark, A.H.; Kata, D.; Graule, T.; Stuer, M. *RSC advances* 2022, **12**, 40.
2. Kagunya, W.; Hassan, Z.; Jones, W. *Inorganic Chemistry* 1996, **35**, 21.

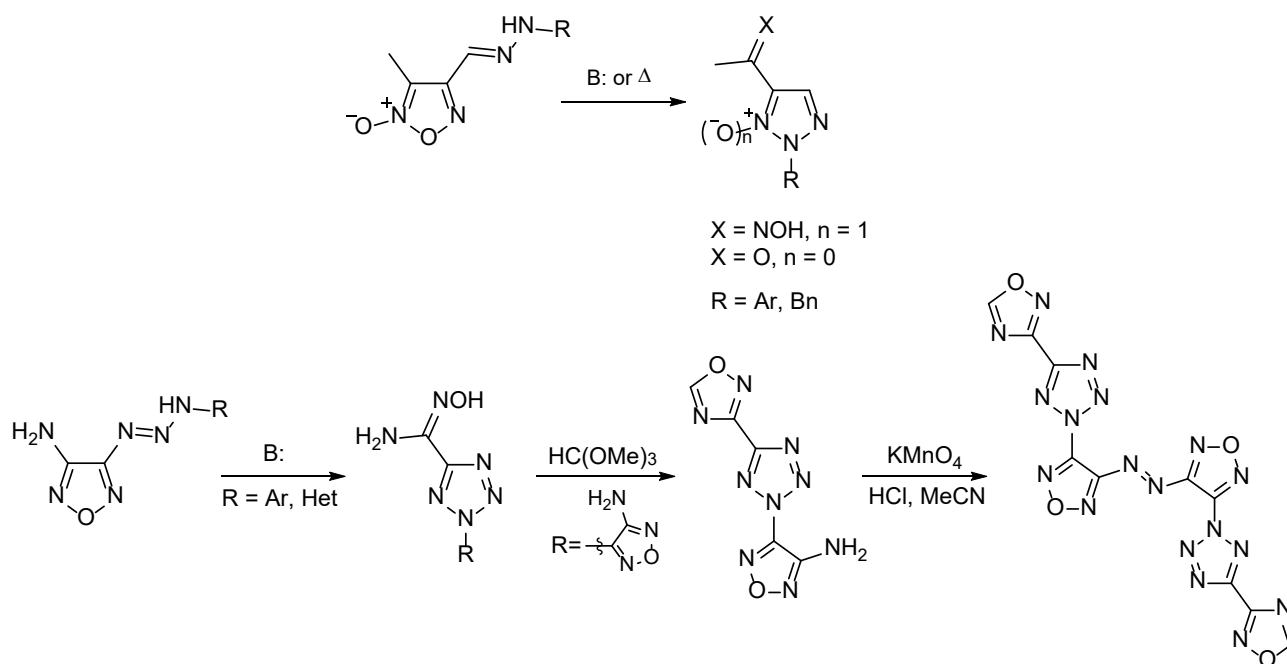
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00182

ОДНОСТАДИЙНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛОВ В ДРУГИЕ АЗОЛЫ

Середа В.А., Ферштат Л.Л.

Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН,
г. Москва, Ленинский проспект, 47, 119991
e-mail: vera.sereda@gmail.com

Азол-азольная перегруппировка, также известная, как перегруппировка Боултона-Катрицкого, представляет значительный интерес в химии гетероциклов, поскольку позволяет осуществлять одностадийные превращения производных одних азолов в другие. В представленной работе рассматриваются превращения фуросанилгидразонов в замещённые 2H-1,2,3-триазолы и фуразанилтриазенов в замещённые 2H-тетразолы. При помощи изученной перегруппировки было получено энергоёмкое соединение, содержащее три различных азола.



Литература

1. Sereda V.A., Fershtat L.L. *Mendeleev Commun.* 2023, **33**, 6, 764-766.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-73-20074.

ZnFe_2O_4 : СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сероштан А.И., Иванов Н.П., Мармаза П.А., Шичалин О.О.

*Институт наукоёмких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет,
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10
e-mail: seroshtan.ai@dvfu.ru*

Развивающейся области водородной энергетики необходимы экономически доступные эффективные электродные материалы, оптимально использование керамики на основе феррита цинка вследствие превосходных функциональных свойств. В работе проведен анализ данных материала ZnFe_2O_4 , полученного наиболее распространенными методами синтеза: золь-гель самовоспламенение, дегидратация слоистого двойного гидроксида (СДГ) и механохимическим. Приведена плотность керамики (Таблица 1), для каждого образца характерно уменьшение размера зерна с повышением температуры спекания.

Таблица 1. Показатели плотности керамики $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

Метод синтеза	Температура спекания, °С	Плотность, г/см ³
Золь-гель	1000	4,0943
	1100	4,7232
Механохимический	1000	4,4203
	1100	5,0962
СДГ	1000	4,3709
	1100	4,8048

Наибольшее значение удельной емкости наблюдается для керамики с меньшей плотностью (золь-гель 1000). Корреляция приведенных данных позволяет предполагать возможность использования золь-гель керамики в качестве катодных материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Сахалинского государственного университета № FEFF-2024-0001

ЭЛЕМЕНТЫ ПЛАВУЧЕСТИ ИЗ СФЕРОПЛАСТИКА ДЛЯ ПОДВОДНОЙ ТЕХНИКИ

Серый П.В.^а, Трошкин С.Н.^а, Ломзакова А.А.^а

*^а НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»
190015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная д. 49
e-mail: npk11@crism.ru*

В настоящей работе приведены основные результаты ранее проведенных исследований по созданию сферопластиков (СФП) и композитных легковесных заполнителей высокой удельной прочности на их основе для обеспечения плавучести глубоководной техники.

Сферопластик (за рубежом – синтактная пена (syntactic foam) представляет собой композит, в полимерной матрице которого распределены полые стеклянные микросферы с объемным наполнением, близким к предельному. Роль полимерной матрицы обычно выполняют термореактивные связующие, чаще всего эпоксидные, а также полиэфирные и винилэфирные.

В зависимости от глубины эксплуатации этот материал сегодня имеет в среднем плотность 0,38 – 0,70 г/см³, характеризуется высокой гидростатической прочностью, водостойкостью и сравнительно небольшим объемным сжатием, что позволяет его использовать в качестве легковесного заполнителя для аппаратов с предельной глубиной погружения до 11 000 м.

По результатам проделанной работы в НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» разработан широкий спектр сферопластиков, используемых в подводном судостроении, изучено влияние объемного модуля на прочность сферопластика, проведен анализ характеристик полых стеклянных микросфер, рассчитаны по кинетическим данным и отработаны режимы приготовления сферопластика, разработан расчетный метод прогнозирования прочностных свойств сферопластиков на основе параметров исходных компонентов, разработана методика определения гидростатической прочности и водопоглощения сферопластиков, а также внедрен способ измерения упругих свойств полимерных связующих и композитов на основе эпоксидных матриц и дисперсных наполнителей.

ОСОБЕННОСТИ ДЕГРАДАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ HfB_2 -SiC ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ CO_2 -ПЛАЗМЫ

**Симоненко Е.П.^а, Чаплыгин А.В.^б, Котов М.А.^б, Лысенков А.С.^в,
Нагорнов И.А.^а, Мокрушин А.С.^а, Лукомский И.В.^б, Галкин С.С.^б, Симоненко Н.П.^а,
Колесников А.Ф.^б, Кузнецов Н.Т.^а**

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31,
e-mail: ep_simonenko@mail.ru

^бИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН,
119526, Москва, пр. Вернадского, 101, корп. 1

^вИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский пр., 49

Ультравысокотемпературные керамические материалы на основе $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)$ -SiC вызывают большой интерес. Оценка возможности их использования, например, в атмосферах таких планет, как Марс и Венера, требует выполнения модельных экспериментов в потоках высокоэнтальпийного CO_2 с привлечением высокочастотных индукционных плазмотронов. С целью выявления особенностей начальных стадий механизма деградации материала HfB_2 -30об.% SiC выполнено изучение его поведения при относительно кратковременном воздействии сверхзвукового потока диссоциированного CO_2 . Установлено, что в результате относительно непродолжительного воздействия (в течение 5 мин) на ультравысокотемпературную керамику состава HfB_2 -30об.% SiC сверхзвукового потока диссоциированного CO_2 на поверхности устанавливается температура 1615-1655° С, имеется тенденция к ее незначительному росту со скоростью ~8°/ мин. Установлено, что в выбранных условиях под поверхностным оксидным слоем HfO_2 -SiO₂ еще не произошло формирование пористой области, обедненной SiC, как это было отмечено при более длительных воздействиях (14 мин)^{1,2}.

Литература

1. E.P. Simonenko, A.F. Kolesnikov, A.V. Chaplygin, et al. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, **24**(17), № 13634. <https://doi.org/10.3390/ijms241713634>
2. A. Chaplygin, E. Simonenko, N. Simonenko, et al. *Int. J. Therm. Sci.* 2024, **201**, 109005, <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2024.109005>

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-79-10083
(<https://rscf.ru/en/project/22-79-10083/>).

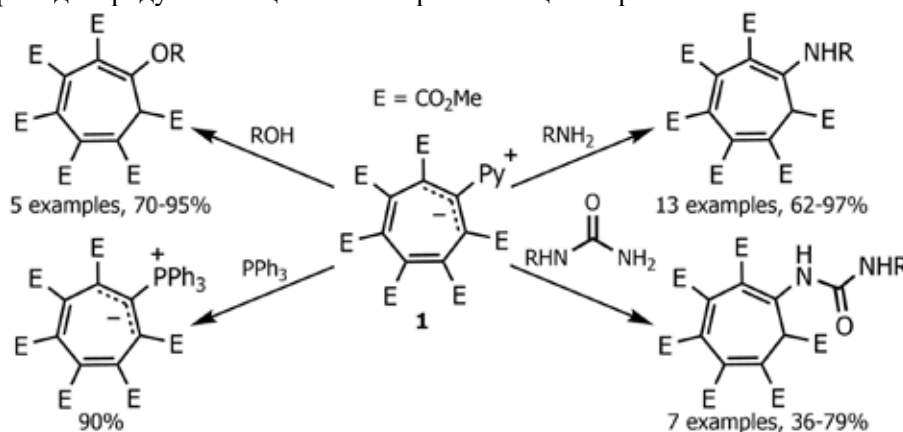
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ АНТИАРОМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ГЕКСА(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)ПИРИДИНИЙ-1-ИЛ-ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНИДЕ

Соколова А.Д., Белый А.Ю.

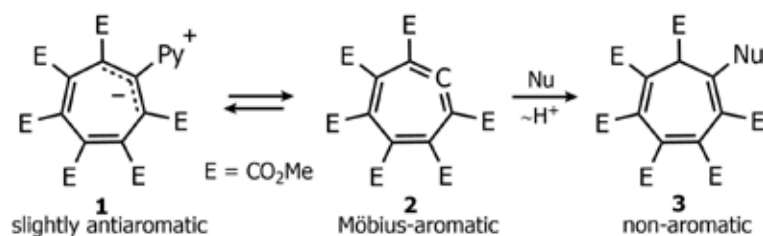
Институт органической химии Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: alenasklva@gmail.com

Недавно в нашей лаборатории был получен гекса(метоксикарбонил)пиридиний-1-ил-циклогептатриенид **1**, имеющий цвиттер-ионную структуру¹.

Данный цвиттер-ион вступает в реакцию нуклеофильного антиароматического замещения с широким кругом субстратов, приводя к ряду новых циклогептатриенов и цвиттер-ионов.



Механизм реакции подразумевает элиминирование пиридина с образованием циклогептатетраена **2**, который затем подвергается атаке нуклеофилом. Интермедиат **2** обладает мёбиусовской ароматичностью, что подтверждено нами с помощью квантово-химических расчетов. Таким образом, реакция антиароматического субстрата протекает через ароматический интермедиат и ведет к неароматическому продукту.



Литература

1. Ilyuschenko, M.K., Salikov, R.F., Sokolova, A.D., Litvinenko, V.V., Belyy, A. Yu., Platonov, D.N., Tomilov, Yu.V. *J. Org. Chem.*, 2023, **88**, 5661.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-10181.

РАЗРАБОТКА И МАСШТАБИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Солодовникова П.А., Угрюмова М.В., Телегин Т.Е.

*Уральский Федеральный Университет имени Первого Президента России Б.Н.Ельцина,
Физико-технологический институт
e-mail: solly.polly@yandex.ru*

При разработке технологии синтеза оксида алюминия важно обеспечить высокую термостабильность материала, а также развитую поверхность. При масштабировании технологии синтеза термостабильного оксида алюминия важным является сохранение свойств материала, а именно – термостабильности, высоких значений поверхности и развитой пористости^{1,2}.

Лабораторный образец в количестве 150 г и укрупненный образец в количестве 1 кг были синтезированы путем контролируемого двухструйного осаждения гидроксида алюминия из раствора алюмината натрия раствором азотной кислоты. Полученные осадки фильтровали и промывали на фильтре расчетным количеством воды с последующими сушкой при 120 °С и обжигом при 900°С с получением оксида алюминия.

Результаты исследования имеют прямое технологическое назначение и могут быть использованы при внедрении разработанной технологии в промышленную отрасль изготовления автомобильных катализаторов, а потому являются значимыми для страны в вопросе технологического суверенитета.



Рисунок 1. Результаты измерений удельной поверхности для лабораторного и укрупненного образцов

Литература

1. Пахомов Н.А. *Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику* / Изд-во СО РАН, 2011.
2. Ozawa M., Kimura M. *Thermal stability and characterization of γ -Al₂O₃ modified by rare earths* // *J.Less-CommonMetals*. - 1990. - Vol.162, N 2. - P. 297 – 308.

ПЕРОВСКИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ: СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

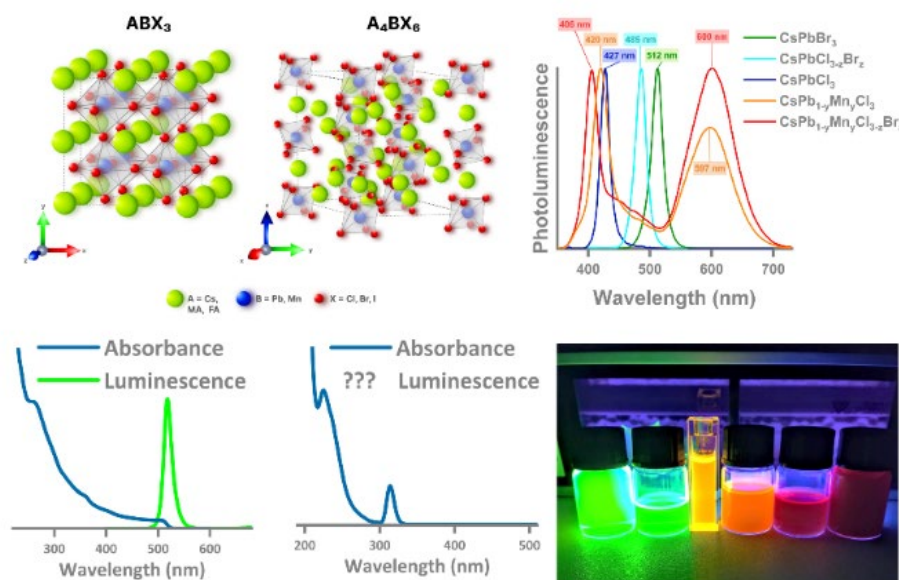
Сон А.Г.,^а Гущина В.А.,^а Александров А.Е.,^б Тамеев А.Р.,^б Козюхин С.А.^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31,
e-mail: sonsacha@gmail.com

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской Академии Наук, 119071, г.
Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Перовскиты представляют собой класс полупроводниковых материалов с общей формулой ABX_3 , где А — органический или неорганический катион, В — катион свинца или марганца, Х — галоген. Эти материалы обладают уникальными оптическими и электронными свойствами. Интерес к перовскитам обусловлен перспективами их применения в качестве материала для создания элементов высокоэффективных солнечных батарей, светодиодов, активных сред для генерации лазерного излучения, а также материала для создания источников неклассического излучения [1].

В рамках исследования были синтезированы и изучены оптические свойства наночастиц со структурой перовскита составов $CsBX_3$ и Cs_4BX_6 , где В = Pb, Mn, а Х = Cl, Br, I [2].



Для полученных составов перовскитных наночастиц была продемонстрирована возможность их применения в качестве светоизлучающего слоя в диодах.

Литература

1. Baitova V.A., Knyazeva M.A., Mukanov I.A. *et al.*, *Jetp Lett.* **118**, 560–567 (2023). <https://doi.org/10.1134/S002136402360283X>
2. Gushina V. A., Son A. G., Egorova A. A. *et al.*, *Russ. J. Inorg. Chem.* **6**, 2024.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-19-00884 с помощью оборудования ЦКП ИОНХ РАН, г. Москва, Россия

ВУЛКАНИЗАЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ И СОВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКОВ

Спиридонова М.П., Пучков А.Ф.

*Волжский политехнический институт (филиал) федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Волгоградский государственный технический университет»*

Тематика исследований направлена на новый подход вулканизации эластомерных композиций, как на основе индивидуальных каучуков, так и их комбинации. Возможность вулканизации на границе раздела надмолекулярных образований и совулканизации фаз каучуков исходит из доказанной советскими учеными, В.А. Каргиным, А.И. Китайгородским и Г.Л. Слонимским, существования в полимерах надмолекулярной структуры, обусловленной различными видами упорядочения макромолекул во взаимном их расположении. В настоящее время, авторами, предлагается решение вопроса вулканизации на границе раздела фаз синтезированными сульфидирующими комплексами. Прерогатива в создании сульфидирующих комплексов принадлежит лактамсодержащим расплавам. Именно оригинальные свойства ϵ -капролактама позволяет расплавам сохранять структурирующую способность серы, находящейся в ином, чем в α -форме, аллотропном видоизменении. Результативность использования сульфидирующих комплексов проявляется, прежде всего, в повышении прочностных свойств эластомерных композиций. Этот факт способствует практической реализации экспериментальных данных, определяющих повышение износостойкости беговой части протектора шин. Что касается совулканизации каучуков, то положительные результаты исследований свидетельствуют о возможности альтернативной замены гидрированного бутадиен-нитрильного каучука на композицию отечественного бутадиен-нитрильного (БНК) с фторкаучуком. Выбор этих каучуков обеспечивает требованиям условий эксплуатации резин с требованиями маслостойкости и газонепроницаемости, при этом обычная серная вулканизация не обеспечивает требования эксплуатации.

Проведенные исследования с использованием сульфидирующего комплекса подчеркивают как факт существования надмолекулярных образований, так и необходимость использования наиболее приемлемых вулканизирующих систем, обеспечивающих эластомерной композиции в целом более значимый уровень физико-механических свойств.

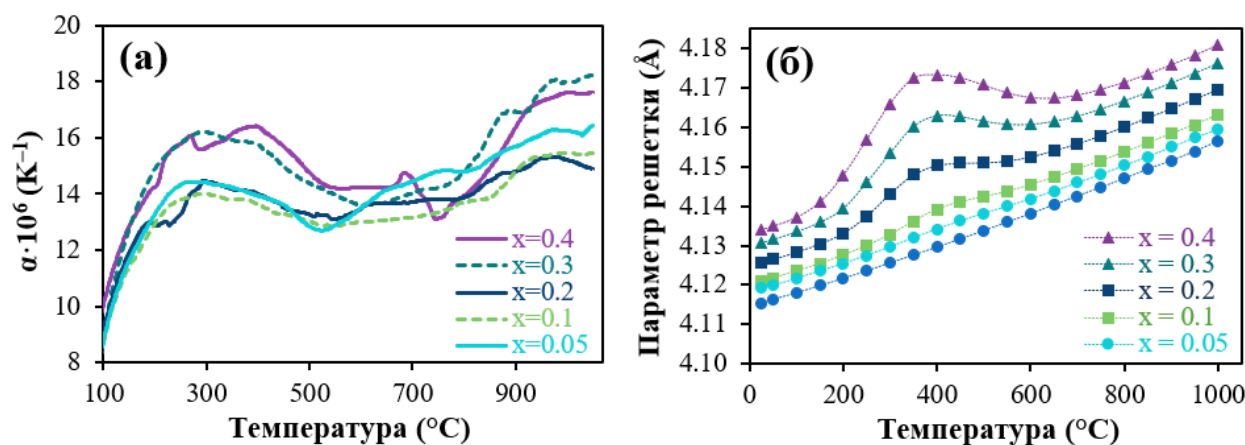
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СКАНДИЙ-ДОПИРОВАННОГО СТАННАТА БАРИЯ

Старостина И.А.^{а,б*} Старостин Г.Н.^{а,б} Акопян М.Т.^{а,б} Медведев Д.А.^{а,б}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620066, Екатеринбург, Академическая 20,

^бУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, Мира, 19
e-mail: fair696@yandex.ru

Термомеханическая совместимость является важнейшим параметром при выборе функциональных материалов для протонно-керамических топливных элементов. Как правило, изменение линейных размеров слоя электролитного материала с протонной проводимостью при термоциклировании обусловлено комбинацией факторов. Наряду с термическим расширением при нагреве и сжатием при охлаждении к таким факторам могут относиться: разложение фазы с образованием примесей, фазовые переходы, гидратация/дегидратация¹.



В настоящей работе исследованы термомеханические свойства акцепторно-допированного станната бария $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.40$) методами дилатометрии и высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВТ-РФА) в атмосфере окружающего воздуха при нагревании от 25 до 1000 °C. Все исследованные составы кристаллизуются в кубическую структуру перовскита при комнатной температуре, разложения фазы или фазового перехода не наблюдается. Определен вклад, связанный с гидратацией и дегидратацией в общее изменение параметра решетки. Рассчитаны средние ($\sim 14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и дифференциальные ТКЛР по данным дилатометрии.

Рисунок 1. Термическое расширение $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ при нагревании: дифференциальные ТКЛР, рассчитанные по данным дилатометрии (а), температурные зависимости параметра решетки, уточненные методом Ритвельда по данным ВТ-РФА (б)

Литература

1. K. Nomura, H. Shimada, Y. Yamaguchi, W. Shin, Y. Okuyama, Y. Mizutani. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022, **169**, 024516.

СИНТЕЗ ПЕРВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ТРИСПИРОПОЛИГТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛИДИНА

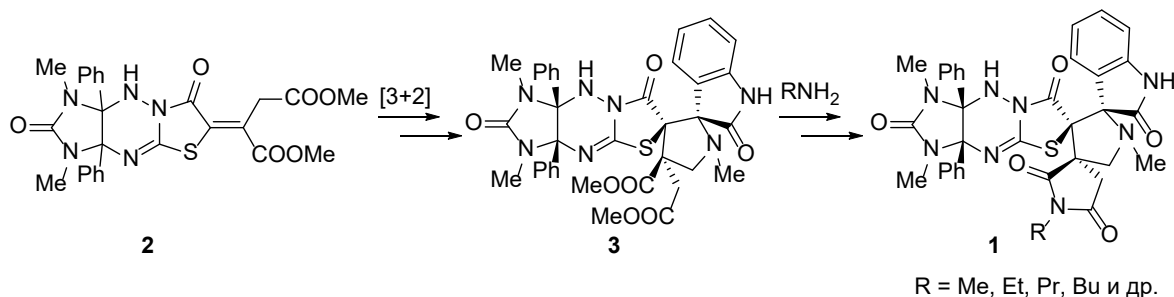
Стрельцов А.А., Измest'ев А.Н., Газиева Г.А.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: streltsov98@inbox.ru

Перспективными объектами изучения в органической и медицинской химии являются спиросочленённые с другими гетероциклическими фрагментами производные пирролидина. Данные структуры входят в состав ряда природных алкалоидов, проявляющих различные виды биологической активности^{1,2}.

Распространённый метод синтеза спиро-пирролидинов основан на реакции [3+2]-циклоприсоединения азометиновых илидов с электронодефицитными алкенами, однако он позволяет получать только моно- и диспиро-сочленённые производные пирролидина³.

Нами впервые разработан метод синтеза триспиросочленённых производных пирролидина **1**, основанный на последовательно проводимых реакциях [3+2]-циклоприсоединения азометиновых илидов к тетразамещённому алкену **2**, с дальнейшим формированием нового пирролидиндионного цикла в диспироциклических аддуктах **3** с участием аминов.



Высокая диастереоселективность всех превращений позволяет получать целевые структуры **3**, содержащие пять хиральных центров, в виде единственных диастереомеров.

Литература

1. Cui C. B., Kakeya H., Osada H. *J. Antibiot.*, 1996, **49**, 832.
2. Zhao Y., Bernard D., Wang S. *BioDiscovery.*, 2013, **8**, e8950.
3. Izmet'ev A. N., Gazieva G. A., Karnoukhova V. A., Kravchenko A. N. *Org. Biomol. Chem.* 2020, **18**, 6905.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-01252.

ПАССИВАЦИЯ СЕРЕБРА В РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ГЕКСАФТОРЦИРКОНИЕВУЮ КИСЛОТУ

Сухорукова В.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Баранова В.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9;
e-mail: ilarmu@mail.ru*

Поверхность серебра значительно изменяет свои свойства при взаимодействии с атмосферой, содержащей сероводород и другие сернистые соединения. Это вызывает потускнение металла. В промышленности наиболее важным являются оптические и электроконтактные свойства серебра¹.

Для защиты серебряных изделий разработаны различные способы обработки поверхности. Традиционно применяемыми для пассивации являются растворы на основе соединений хрома (VI), основным недостатком которых является высокая токсичность и канцерогенность.

Настоящая работа посвящена разработке процессов бесхроматной пассивации серебряных поверхностей.

В результате выполненной работы, был разработан раствор, содержащий гексафторциркониевую H_2ZrF_6 и галловую кислоты, паравольфрамат аммония $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$ и никель азотнокислый, кроме того, определены оптимальные параметры процесса. Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 4,5-5,5 единиц, а рабочий диапазон температур 18-25°C.

Установлено, что при обработке серебра и сплава СрМ 92,5 в разработанном растворе на поверхности металла формируется пассивирующий слой, обеспечивающий защиту от потемнения.

Показано, что разработанные пассивирующие цирконийсодержащие покрытия по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с хроматными слоями.

Эллипсометрическим методом была определена толщина покрытий в зависимости от продолжительности их осаждения. Толщина покрытий возрастает в течение одной минуты и стабилизируется на значениях ~ 240 нм.

Проведенные испытания на износостойкость показали, что разработанные покрытия гораздо более стойкие к жестким воздействиям внешней среды, чем хроматные плёнки.

Литература

1. Семенов В.Е., Балмасов А.В. *ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ*, 2011, **54**, 11, 77-80.

ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ БЕСХРОМАТНЫМИ КОНВЕРСИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

**Сухорукова В.А., Сундукова А.В., Абрашов А.А.,
Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9;
e-mail: ilarmu@mail.ru*

Соединения шестивалентного хрома, входящие как в состав растворов хромирования, так и в состав хроматных покрытий, весьма токсичны и являются канцерогенами.

В последние годы в качестве альтернативы хромированию в мировой практике все чаще используются наноразмерные конверсионные церий-, лантан-, цирконий-, титан- и кремнийсодержащие покрытия^{1,2}.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов бесхроматной пассивации оцинкованной стали.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов бесхроматной пассивации гальванически оцинкованной стали в растворах на основе соединений циркония и редкоземельных металлов.

Проведена оптимизация составов растворов для осаждения самостоятельных защитно-декоративных и адгезионных покрытий, исследованы физико-химические и механические свойства покрытий, которые могли бы стать альтернативой высокотоксичным хроматным покрытиям.

Эллипсометрические измерения показали, что покрытия, сформированные в исследованных конвертирующих растворах независимо от природы металла, имеют толщину 150-250 нм, что примерно в 5 раз меньше, чем у хроматных покрытий, и при этом не уступают им по защитным характеристикам.

Установлено, что формирующиеся конверсионные покрытия выдерживают воздействие высоких и низких температур без ухудшения характеристик, по защитной способности сопоставимы с радужными и бесцветными хроматными покрытиями, а по износостойкости превосходят их.

Наибольшей защитной способностью обладают La,Y,Nd-содержащие покрытия: 86 часов до «белой» коррозии в камере соляного тумана. Покрытия на основе соединений циркония выдержали испытания в коррозионной камере в течение 70 часов.

Литература

1. Abrashov A.A., Sukhorukova V.A., Grigoryan N.S., Sundukova A.V., Grafov O.Yu., Vagramyan T.A. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, 3, 1374-1391.
2. Abrashov A.A., Sundukova A.V., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Khazanov N.A., Chudnova T.A., Zheludkova E.A. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, 4, 1749-1762.

СОЗДАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО НИКЕЛЕВО-ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ РЕПЛИК

Тихонова А.А., Иванов В.Р., Рябков Е.Д.

*РТУ МИРЭА - Российский технологический университет,
119454 г. Москва, проспект Вернадского, 86
e-mail: a.a.tikhonova@list.ru*

Исследования, посвященные наноструктурированным материалам и наночастицам различной природы, их свойствам и методикам синтеза стремительно развиваются на протяжении последних десятилетий, благодаря возможности их широкого применения в качестве химических сенсоров, датчиков и катализаторов¹. В данной работе методом реплик² был получен наноструктурированный никель, модифицированный палладиевыми наночастицами согласно схеме:



Рисунок 1. Принципиальная схема получения никелево-палладиевого катализатора

Полученный материал проявляет каталитическую активность в реакции электроокисления метанола, однако перспективы использования Ni/Pd катализатора не ограничены данной реакцией и материал имеет потенциал в реакциях гидрирования, дегидрирования, дегидроциклизации и других гетерогеннокаталитических процессах.

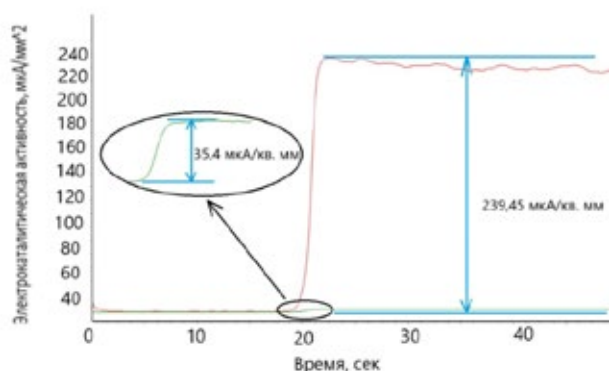


Рисунок 2. Значения изменения силы тока при добавлении 0,1 мМ метанола на плоский никель (1) и наноструктурированный Ni с частицами Pd (2)

Литература

1. Ye R. P. et al. High-performance of nanostructured Ni/CeO₂ catalyst on CO₂ methanation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – Т. 268. – С. 118474.
2. Manufacturing of nanopillar (ultra-dispersed) catalytically active materials through chemical engineering. / Antropov A.P., Zaytsev N.K., Ryabkov Ye.D., Yashtulov N.A., Mudrakova // *P.N. Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(2):105–112 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-105-112>.

ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩИХ ДОБАВОК НА СПОСОБНОСТЬ ОБРАЗОВАВАТЬ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЙ СЛОЙ IN VITRO НА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТОКЕМ-250 ДЛЯ СИСТЕМЫ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$

Ткачук В.А., Бузаев А.А., Лютова Е.С., Спивакова Л.Н.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050,
e-mail: tk_valeria@bk.ru

Одной из актуальных проблем при создании материалов для лечения костных дефектов является разработка двух- и трехмерных матриц, обладающих высокой способностью к образованию натуральной ткани на своей поверхности.

Материалы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ представляют собой сферические, слоистые гранулы на основе Токем-250, со средним размером частиц 1 мкм, полученные комбинацией темплатного и золь-гель методов синтеза¹. В качестве связующих добавок были выбраны поливиниловый спирт ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{Zn}$ _ПВС) и жидкое стекло ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{Zn}$ _ЖС). Способность образовывать кальций-фосфатный слой *in vitro* исследовали в растворе SBF по методике, предложенной Кокубо².

Установлено, что образование кальций-фосфатного слоя проходит в 3 стадии (табл. 1.). Введение связующей добавки незначительно замедляет образование кальций-фосфатного слоя на поверхности образцов на 1 и 2 стадиях, что объясняется стерическими затруднениями, вызванными связующими добавками. Ионы $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ более интенсивно осаждаются на поверхности образца $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{Zn}$ _ЖС за счет большого количества активных кремниевых центров, образующих прочные связи с ионами $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$. Полученные результаты представляют интерес для дальнейшего изучения.

Таблица 1. Коэффициент накопления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} исследуемых образцов в SBF растворе

Образец	k (0 - 3 сут.)	k (4 - 8 сут.)	k (9 - 14 сут.)
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{Zn}$ _ЖС	1,48	1,52	1,33
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{Zn}$ _ПВС	1,26	0,86	1,23
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{Zn}$	1,78	1,73	1,22

Литература

1. Borilo, L.P., Lyutova, E.S., Tkachuk, V.A. *Inorganic Materials*, 2023, **59**(1), 69.
2. Kokubo T. *Biomaterials*. 2006, **27**(15), 2097.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030)

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОАЛЮМОФЕРРИТНОГО КЛИНКЕРА

Самченко С.В., Тоболев П.Д.

*ФГБОУ ВПО «Национальный Исследовательский
Московский Государственный Строительный Университет»
129337, Москва, Ярославское шоссе, 26;
e-mail: toboleff@yandex.ru*

Все возрастающие объемы капитального строительства, разнообразные способы его осуществления обуславливают необходимость разработки специальных эффективных цементах, повышающих технический уровень строительной индустрии.

Известен ряд составов и способов получения специальных цементах, свойства которых во многом определяются кинетикой и количеством образующегося гидросульфoалюмината кальция и гидросульфoферритов кальция в процессе структурообразования и твердения цементного камня. В зависимости от состава специального клинкера и его соотношения с портландцементным клинкером получают сверхбыстротвердеющие цементы, высокопрочные, безусадочные, расширяющиеся и напрягающие цементы¹. В качестве специального клинкера для этих цементах в основном используются сульфатированные клинкера. Перспективным является применение сульфoалюмоферритных клинкеров, которые по своим свойствам в начальные сроки твердения приближаются к сульфoалюминатному, а по стойкости к сульфoферритному клинкеру².

Физико-механические и деформационные свойства цементах на основе сульфoалюмоферритного клинкера, содержащего 45-50% сульфoалюмоферритов кальция, свидетельствуют о том, что они могут использоваться как самостоятельные вяжущие. Прочность такого цемента в марочном возрасте составляет 40 МПа, а самонапряжение при этом достигает 1,8 МПа.

Повышенное содержание силикатах кальция в сульфoалюмоферритных клинкерах, а также присутствие высокоосновных силикатах кальция в сочетании с сульфoалюмоферритами кальция обуславливает расширение твердеющей системы без снижения прочности, возрастание которой определяют высокоосновные силикаты.

Литература

1. Кривобородов, Ю. Р. Специальные цементы: разновидности, свойства и применение / Ю. Р. Кривобородов // Техника и технология силикатах. – 2023. – Т. 30, № 1. – С. 84-91. – EDN BANTUI.
2. Самченко С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе./ Самченко С. В.; Федеральное агентство по образованию, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Издательский центр М. 2004. 120 с.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА В СИСТЕМЕ

Токарев О.В., Волкович В.А.

*ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620062 обл. Свердловская, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 21,
e-mail: olegtokarev1999@gmail.com*

Селекция компонентов отработанного ядерного топлива (ОЯТ) в системе «солевой расплав – жидкий металл (сплав)» является перспективным пирозлектрохимическим способом переработки ОЯТ, позволяющим перерабатывать ОЯТ с малым временем выдержки и извлекать наряду с делящимися материалами другие ценные компоненты. Одним из предпочтительных жидкометаллических электродов является металлический галлий или сплавы на его основе¹. Для создания оптимального процесса необходима достоверная информация об электрохимических свойствах всех элементов, участвующих в процессе, в том числе и компонентов металлических сплавов, включая галлий.

Целью работы являлось потенциометрическое исследование галлийсодержащих хлоридных расплавов, находящихся в контакте с металлическим галлием и молибденом (распространенным конструкционным материалом при работе с солевыми расплавами). В качестве расплавленных хлоридных электролитов были выбраны эвтектические смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ и $6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl}$, представляющие интерес для практического использования в пирохимических технологиях переработки ОЯТ².

Хронопотенциометрические измерения проводили в интервале 450–700 и 550–750 °С, для расплавов на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ и $6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl}$, соответственно. Измерения проводили в инертной атмосфере (аргон). В результате были определены температурные зависимости условных стандартных электродных и ОБ потенциалов галлия для окислительно-восстановительных пар Ga^+/Ga , Ga^{3+}/Ga и $\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^+$.

Литература

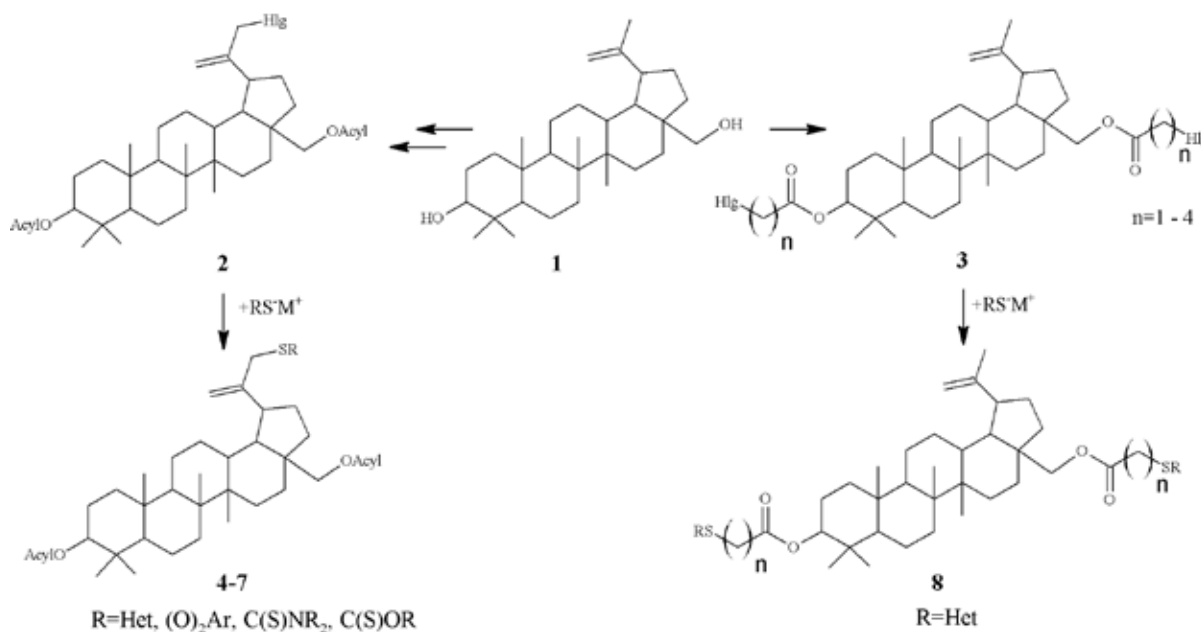
1. V. A. Volkovich, D. S. Maltsev, E. V. Raguzina, A. S. Dedyukhin, A. V. Shchetinskiy, L. F. Yamshchikov, A. V. Chukin, “Thermodynamics of rare earth elements and uranium in gallium based quaternary metallic alloys”, *J. Alloys Comp.*, 2019, vol. 787, 367–378.
2. Tokarev O.V., Volkovich V.A., Ryzhov A.A., Maltsev D.S. Electrode potentials of gallium in fused alkali chlorides — *ECS Transactions*, 109 (14) 197-204, 2022.

ВВЕДЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ФАРМАКОФОРНЫХ ГРУПП В МОЛЕКУЛУ БЕТУЛИНА КАК ПУТЬ К НОВЫМ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Тришин Ю.Г., Вахрушева Е.Д., Терещенко К.Е.

Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна
198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4,
e-mail: yura.trishin.47@mail.ru

Бетулин **1**, пентациклический тритерпеноид лупанового ряда, и его производные обладают широким спектром биоактивных (в том числе фармакологических) свойств¹. Благодаря значительному содержанию (до 35%) в коре березы, он является доступным сырьем для получения потенциальных БАВ. В данной работе в молекулу бетулина **1** к атомам С-3, С-28 и С-30 введены серосодержащие группы, которые присутствуют в составе многих лекарственных субстанций и химических средств защиты растений²⁻⁴, путем взаимодействия 30-галоген- **2** и 3,28-бис(галогенацетоксильных) **3** производных бетулина с гетероциклическими тионами(тиолами), арилсульфинами, дитиокарбаматами и дитиокарбонатами.



Литература

1. Tolstikov G.A., Flekhter O.B., Shultz E.E., Baltina L.A., Tolstikov A.G. *Chem. for Sustainable Development*, 2005, **13**, 1.
2. Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В. Основы органической химии лекарственных веществ. - М: Химия, 2001. – 192 с.
3. Ajiboye, T.O.; Ajiboye, T.T.; Marzouki, R.; Onwudiwe, D.C. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, **23**, 1317.
4. Ahmad I., Shagufta. *Int.J. Pharm. and Pharm. Sci.* 2015, **7**, 19

СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ «ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ / ЭНДОГЕННЫЕ КАРБИДЫ»

**Бодров Е.Г., Трофимов Е.А., Зайцева О.В., Самодурова М.Н., Живулин Д.Е.,
Судариков М.В., Литвинюк К.С., Михайлов Д.В.**

*Южно-Уральский государственный университет,
454080, Челябинск, проспект Ленина, 76,
e-mail: trofimovea@susu.ru*

Целью исследований является разработка новых наплавочных материалов на основе систем Al-Co-Ni-Fe-Cr-W-C, Mn-Co-Ni-Fe-Cr-W-C, Co-Ni-Fe-Cr-W-C. Эти материалы должны иметь композиционную структуру из высокоэнтропийной матрицы с эндогенными упрочняющими частицами карбидов. Были получены экспериментальные образцы таких композитов и выполнены исследования их состава, фазовой стабильности и микротвёрдости. Также проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий, реализующихся в исследуемых системах.

Получение образцов осуществляли выплавкой смесей простых веществ (чистотой не менее 99,99 %) в корундовых тиглях в вакуумной лабораторной печи с графитовыми нагревателями. Температуру в печи доводили до 1650 °C со скоростью 600 °C/час, затем выдерживали не менее 30 минут для усреднения состава образцов, после чего печь охлаждалась со скоростью 600 °C/час и тигли вынимали из рабочего пространства. После этого полученные слитки вынимали из тиглей и разрезали. Полученный металл (большую его часть) подвергали термообработке/гомогенизации в той же печи при температурах 400, 600, 800, 1000 °C в течение 5 часов.

Состав и структуру полученных образцов исследовали с помощью СЭМ, ЭДС и РФА. Также изучали стабильность фазового состава посредством дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter и жаростойкость с помощью дериватографа Q-1500 D.

Исследование полученных образцов позволило установить, что исследованные системы вполне устойчивы к окислению в рассматриваемом интервале температур (20-1100 °C). Результаты экспериментального исследования жаростойкости демонстрируют высокую устойчивость изучаемых систем к окислению при температурах ниже 900-1000 °C. Это свидетельствует о перспективности использования разрабатываемых материалов в высокотемпературных приложениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, номер проекта (номер договора) № 075-15-2022-1243.

НОВЫЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ ОКСИДЫ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

**Трофимов Е.А., Литвинюк К.С., Ефимова М.Е., Анандкумар Мариappaн,
Михайлов Д.В., Зайцева О.В.**

*Южно-Уральский государственный университет,
454080, Челябинск, проспект Ленина, 76,
e-mail: trofimovea@susu.ru*

Целью выполняемых работ является изучение физико-химических характеристик процессов образования и стабилизации высокоэнтروпийных фаз, поиск новых фаз такого рода и исследование свойств образцов исследуемых фаз с целью их использования в качестве конструкционных и функциональных материалов. Данные наши исследования направлены на получение и исследование структуры и свойств образцов новых оксидных высокоэнтропийных фаз со структурой пироклора (прежде всего с вариантом структуры $A_2B_2O_7$) на основе многокомпонентных систем, для которых характерен изовалентный и гетеровалентный изоморфизм.

Задачи проводимых исследований:

- получение образцов нового класса высокоэнтропийных оксидных фаз – высокоэнтропийных фаз со структурой пироклора для систем, которые ранее не становились объектом исследования с позиций создания высокоэнтропийных фаз;
- исследование состава и структуры, а также свойств полученных образцов (включая свойства, представляющие интерес с точки зрения использования полученных веществ для создания термобарьерных покрытий);
- анализ полученных экспериментальных данных с целью формулирования общих закономерностей образования высокоэнтропийных фаз со структурой пироклора, которые будут включать в себя и критерии стабильности фаз такого рода.

Синтез экспериментальных образцов осуществляется методом твердофазного спекания. Для подтверждения состава и структуры используются SEM, EDS и XRD. Изучаются коэффициенты теплового расширения полученных материалов, а также их теплопроводность и фазовая стабильность в широком интервале температур. Кроме того, в рамках исследования проводится термодинамическое описание высокоэнтропийных кристаллических фаз со структурой пироклора.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда и при поддержке правительства Челябинской области, проект № 24-13-20009, <https://rscf.ru/project/24-13-20009/>.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЛАНАРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ И ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Тумбинский К.А.^{a,б} Звягина А.И.,^б Калинина М.А.^б

^a МГУ им. М.В.Ломоносова,

119991, Москва, Ленинские горы 1ст73

^б ИФХЭ РАН им. А.Н.Фрумкина, лаборатория биоэлектрoхимии,

119071, Москва, Ленинский проспект 31к5

e-mail: tumbinskiyk@gmail.com

В настоящее время все больше внимания исследователей в области органической электроники уделяется проектам, направленным на снижение стоимости устройств, увеличение их срока службы и устойчивости к внешним негативным воздействиям, а также минимизации отрицательного влияния на окружающую среду при сохранении высокой эффективности. Одними из самых многообещающих материалов для решения проблем современной органической электроники считаются гибридные материалы, которые объединяют в единой структуре механические и полупроводниковые свойства неорганических частиц и высокие проводящие свойства органических полимеров. Однако, до сих пор существует необходимость в создании новых подходов к получению ультратонких гибких покрытий, открывающих возможности создания гибких тонкопленочных устройств нового поколения.

В данной работе были использованы три типа неорганических матриц: 2D частицы Оксид графена (ОГ), сульфида молибдена MoS_2 , а также смесь этих частиц. Выбор таких компонентов обусловлен их отличными полупроводниковыми, механическими и поверхностными свойствами, а также простой их получения. Органическим составляющим системы была выбрана 10,12-пентакозадионовая кислота (ПДК). Для получения ультратонких покрытий ОГ/ПДК и MoS_2 /ПДК, необходимо иметь в распоряжении методы, позволяющие получать ультратонкие плёнки с контролируемой на молекулярном уровне структурой. В данной работе был предложен простой метод получения ультратонких гибридных материалов на основе монослойных частиц ОГ и MoS_2 и ПДК. Для этого на стеклянную подложку с оксидом индия-олова (ИТО) вертикально переносили адсорбционные слои ОГ/ПДК и MoS_2 /ПДК с использованием автоматического диппера. По данным атомно-силовой микроскопии толщина таких покрытий составляет 5–10 нм. Полученные гибридные покрытия были интегрированы в электронные ячейки с архитектурой стекло+ИТО/гибридное покрытие/ C_{60} /BCP/Al, с последующим изучением их электрофизических свойств.

В дальнейшем планируется исследование возможности получения многокомпонентных систем с использованием других планарных неорганических частиц, таких как нитрид углерода (C_3N_4), нитрид бора (BN) и других.

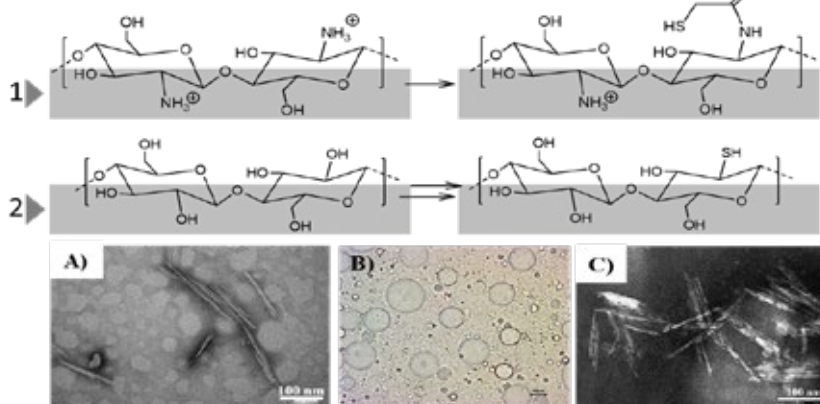
НАНОКРИСТАЛЛЫ ХИТИНА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТИОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Торлопов М.А., Лёгкий Ф.В., Удорткина Е.В.

*Институт химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН
167000, Республика Коми, Сыктывкар, Первомайская, 48
e-mail: udotatina-ev@chemi.komisc.ru*

Полисахаридные нанокристаллы активно используются в области создания новых материалов и конструирования систем, собранных из наноразмерных элементов. Нанокристаллы, с поверхностью модифицированной тиольными группами подобно «тиомерам» перспективны для разработки мукоадгезивных средств, сорбентов и доставки лекарств.

Поверхность нанокристаллов хитина (НКХ) и целлюлозы (НКЦ) со средними размерами 6 нм × 150 нм (микрофотографии А, В) модифицирована тиольными группами. Активированные карбодиимидом фрагменты тиогликолевой кислоты или N-ацетилцистеина использованы для модификации НКХ в водных средах (1). Модификацию НКЦ (2) осуществили последовательно синтезом тозилатов в эмульсионной среде (микрофотография эмульсии, С) и далее нуклеофильным замещением тозилных групп в водной среде.



В результате преобразований нанокристаллы сохраняют свою морфологию, размеры и надмолекулярную структуру. Показано, что SH-группы на поверхности нанокристаллов частично окислены и включены в плотную сеть водородных связей. Реологические свойства гидрозолей SH-нанокристаллов близки к свойствам гидрозолей исходных частиц; добавление H₂O₂ в нейтральных значениях pH приводит к изменению вязкости системы. SH-нанокристаллы обладают высокой способностью к сорбции Cr (VI) в кислых средах и чувствительностью к УФ облучению.

Работа выполнена в рамках госзадания Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (номер госзадания 122040600027-6).

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МИКРОСФЕР В УСЛОВИЯХ МИКРОПОТОКА

Ульянова Ю.В., Ощепков М.С., Ермоленко Ю.В., Гельперина С.Э.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь 9,
e-mail: ulianova.i.v@muctr.ru*

Полистирольные микросферы (ПМ) в настоящее время широко используются для определения белкового состава биологических образцов методом мультиплексного анализа. Пригодные для этого метода ПМ должны быть моодисперсными и содержать на поверхности функционально активные группы для ковалентного связывания с ними антител или флуоресцентных меток. Для получения карбоксилсодержащих ПМ используют сополимер стирола с непредельными кислотами - акриловой или метакриловой. Получение ПМ традиционными методами полимеризации зачастую приводит к высокой полидисперсности ПМ, что требует длительной оптимизации параметров синтеза. Формирование ПМ в условиях микропотока позволяет решить указанные проблемы за счет прецизионного контроля параметров синтеза, а также сократить расход реагентов.

Целью настоящего исследования являлась разработка способа получения узкодисперсных карбоксилсодержащих ПМ со средним размером 5-6,5 мкм в условиях микропотока. При разработке способа получения ПМ исследовали влияние соотношения расходов непрерывной и дисперсной фаз (НФ / ДФ), содержания и структуры кислот (акриловой и метакриловой) в ДФ на основные характеристики ПМ, в том числе размер, полидисперсность (CV) и содержание -COOH групп. В качестве проточного реактора использовали Т-образный чип с шириной каналов 100 мкм.

В результате исследования установлено, что к снижению размера ПМ привело увеличение соотношения НФ / ДФ от 75 до 200. В этих условиях были получены карбоксилсодержащие ПМ в диапазоне размеров от 19,5 до 3,7 мкм и CV от 7,7 до 2,2%. Увеличение соотношения НФ / ДФ более 200 являлось критическим для формирования ПМ. При уменьшении размера ПМ от 19,5 до 3,7 мкм отмечено снижение содержания -COOH групп на поверхности ПМ от 0,1444 до 0,1225 мкмоль/мг. Использование более гидрофобной метакриловой кислоты в качестве со-мономера позволило увеличить содержание -COOH групп на поверхности до 0,1560 мкмоль/мг. Таким образом, полученные при соотношении НФ / ДФ 166 микросферы из сополимера стирола и метакриловой кислоты со средним размером 6,2 мкм, CV 3,1%, содержанием -COOH групп 0,1560 мкмоль/мг, могут быть использованы в мультиплексном анализе.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВТОРИЧНЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНАМИ

Фазылзянова Г.Р., Ганеева Ю.М., Охотникова Е.С., Юсупова Т.Н.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, 8,
e-mail: gul.fazilzyanova@yandex.ru*

Эффективным способом модификации битумных вяжущих для улучшения технологических характеристик и уменьшения восприимчивости к изменениям температуры является добавление в них полимеров. Экологически и экономически выгодным способом может быть применение в качестве модификаторов вторичных полиэтиленов¹. Однако полимерно-битумные вяжущие (ПБВ), особенно на основе термопластичных полимеров, имеют большой недостаток - нестабильность при высокотемпературном хранении².

Целью работы было изучение факторов, влияющих на стабильность ПБВ при высокотемпературном хранении: состав битума и структура вторичных полиэтиленов, условия приготовления ПБВ.

В ходе проведенных исследований разработан новый подход к экспресс-анализу однородности ПБВ с использованием метода калориметрии. Установлено, что парафино-нафтеновые углеводороды оказывают стабилизирующее действие на ПБВ, а асфальтены – дестабилизирующее; определена критическая концентрация асфальтенов, ниже которой они не оказывают негативное воздействие на стабильность ПБВ при высокотемпературном хранении.

Впервые зафиксирован факт высокотемпературной сегрегации в ПБВ не только полимерной составляющей (всплытие), но и асфальтеновой фракции (седиментация).

Показано, что получение стабильных полимерно-битумных вяжущих возможно только в условиях полной аморфизации полимера в битуме, которой можно добиться подбором условий приготовления ПБВ. Так, установлено, что для получения стабильных ПБВ на основе полиэтилена низкой плотности достигается при скорости перемешивания 1200 об/мин и времени перемешивания 600 минут.

Литература:

1. Yildirim Y. Polymer modified asphalt binders / Construction and building materials. 2007, **21**, 66-72.
2. Zhu J., Lu X., Kringos N. Experimental investigation on storage stability and phase separation behavior of polymer-modified bitumen / International journal of Pavement Engineering, 2018, **19**, 832-841.

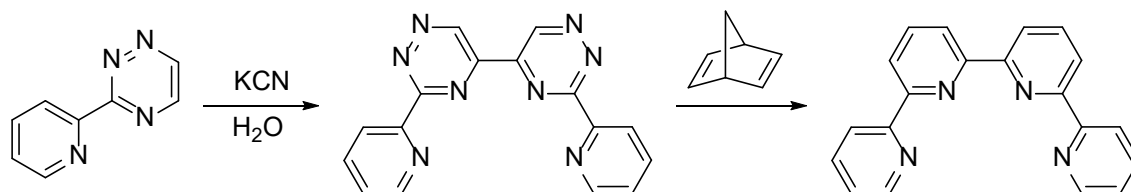
НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ КВАТЕРПИРИДИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

**Фатыхов Р.Ф., Потапова А.П., Халымаджа И.А.,
Шарапов А.Д., Валиева М.И. Копчук Д.С.,**

Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
600002, Екатеринбург, улица Мира, 19,
e-mail: rf.fatykhov@urfu.ru

Кватерпидидиновые лиганды являются важным N-гетероциклическим фрагментом, нашедших свое применение в супрамолекулярной химии, катализе, биоанализе и в качестве компонентов солнечных батарей.¹ Однако исследование данного класса соединений ограничено сложностью синтеза последних.

Нами было обнаружено, что димеризация 3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазина в присутствии KCN с последующей трансформацией битриазинового фрагмента под действием норборнадиена приводит к образованию 2,2':6',2'':6'',2'''-кватерпидина с хорошим общим выходом.



Литература

1. Gorczyński A., Harrowfield J.M., Patroniak V., Stefankiewicz A.R. Chem. Rev., 2016, 116, 14620.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-10050.

ОКИСЛЕНИЕ НА ВОЗДУХЕ ПРИ 1375 К КОБАЛЬТ-НИОБИЕВЫХ И КОБАЛЬТ-ТАНТАЛОВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕНИЕМ

Федораев И.И., Керимов Э.Ю.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы д. 1, стр. 3,
e-mail: ioann.romei@yandex.ru*

Легирование рением кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов в целях повышения их прочностных свойств приводит, в свою очередь, к снижению их устойчивости к высокотемпературному окислению¹. Ранее методами СЭМ, РФА и ЛРСА были исследованы фазовый состав и микроструктура окисленной зоны после окисления на воздухе при 1200 К². Окисленная зона содержала три слоя: наружный (CoO), промежуточный (Nb₂Co₄O₉ или Ta₂Co₄O₉) и внутренний (частицы рения). Легирование рением до 9 ат.% улучшало адгезию окисленных зон и вышеуказанных сплавов, однако приводило к увеличению ширины окисленных зон.

В настоящей работе окисление сплавов того же состава осуществляли при 1375 К в течение 15 мин. Микроструктуры полученных окисленных зон не содержат промежуточных слоёв, частицы тройных оксидов распределены в окисленных зонах неравномерно, а частицы чистого рения более крупные и сконцентрированы вблизи внутренней границы наружного слоя, который содержит лакуны, свидетельствующие о диффузии газообразного Re₂O₇ через поверхность сплавов (Рисунок 1).

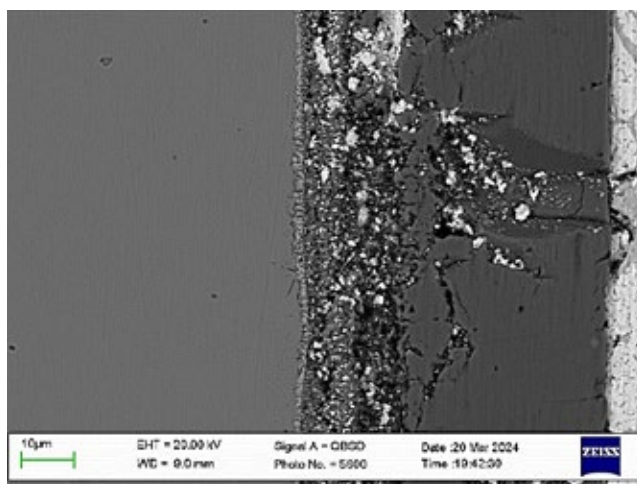


Рисунок 1. Окисленная зона сплава системы Co–Nb–Re (15 мин окисления при 1375 К).

Литература

1. Klauke M. et al. Oxidation behaviour of experimental Co–Re-base alloys in laboratory air at 1000 °C //International Journal of Materials Research. – 2009. – Т. 100. – №. 1. – С. 104 – 111.
2. Федораев И.И. Легированные рением, марганцем и хромом кобальт-ниобиевые и кобальт-танталовые сплавы: получение, состав и свойства: Автореф...дис. канд. хим. наук. – Москва: 2023. – 26 с.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНАТНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ

Федосеева А.А., Султанова Э.Д., Бурилов В.А., Антипин И.С.

*Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, г. Казань, Россия
420008, Республика Татарстан, г. Казань, Кремлевская ул, д. 18 к. 1.
e-mail: afedoseewa03@gmail.com*

Колориметрические сенсоры не теряют актуальность в последние десятилетие, поскольку их можно использовать для качественного / количественного обнаружения субстратов невооруженным глазом, что значительно экономит время и ресурсы. Одним из таких уникальных по своим свойствам полимеров являются системы на основе 10,12-пентакозадиновой кислоты (ПДК). Ультрафиолетовая обработка ПДК приводит к образованию синих полимеров, которые демонстрируют изменение цвета на красный под воздействием различных внешних раздражителей (рН-среды, температура) и при отклике на субстрат. Это позволяет использовать данный полимер в качестве активного материала в различных приложениях, таких как хемосенсоры, биосенсоры, ионные датчики, датчики температуры и молекулярные переключатели.

В нашей группе были получены полимеры на основе пентакозадиновой кислоты и сульфонатных (тия)каликс[4]аренов в конформации *1,3-альтернат* (Схема). Были подобраны оптимальные условия получения коллоидно-стабильных систем (время облучения, соотношения мономеров). Изучены сенсорные способности модифицированных полидиацетиленов по отношению к аминокислотам и тяжелым металлам.

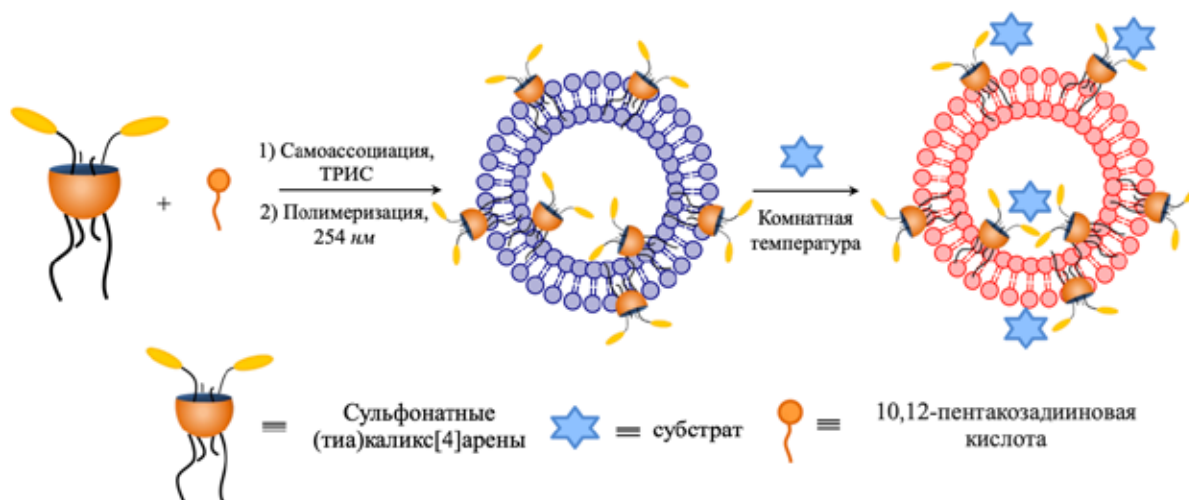


Схема. Схематическое изображение получения модифицированных полидиацетиленов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-01140.

АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ Co(II) - MOF ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ

Филиппова Д.В., Диалло Амаду^а, Вашуринб А.С.

*^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметьевский проспект, 8, Иваново, 15300, Российская Федерация,
e-mail: filippov@isuct.ru*

*^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071, Российская Федерация*

В работе представлены методы синтеза металлоорганических каркасов на основе соединений Co(II) с 2-этилимидазолом и терефталевой кислотой при различных соотношениях металл/линкер. Синтезированные металлоорганические каркасы (MOF) показали эффективность в качестве сорбентов для извлечения ионов редкоземельных металлов Yb^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} и Pr^{3+} из жидкофазных систем. Обнаружена высокая скорость установления сорбционного равновесия. Это достигается при времени контакта в диапазоне 30-40 минут.

Частицы всех полученных MOF представляют собой микрогетерогенную систему со средним размером частиц 0.05-0.1 мкм. Параметры пористой структуры синтезированных образцов были определены методом низкотемпературной адсорбции азота. Исследование адсорбции ионов Yb^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} и Pr^{3+} из водных растворов при температурах 298.15 и 313.15K доказало сорбционную эффективность полученных каркасных структур, что подтверждается высокой степенью извлечения ионов металлов. Адсорбция во всех случаях происходит самопроизвольно. Значения дифференциальных теплот сорбции для исследуемого температурного диапазона указывают на экзотермический характер процесса. Сорбция ионов реализуется при уменьшении энтропии системы. Линеаризация экспериментальных данных по адсорбции ионов достигается в линейных координатах изотермы Лэнгмюра и теории объемного заполнения пор для цеолитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-73-10158.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ БИОАКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Филиппова А.Д., Созарукова М.М., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31,
e-mail: arifilippova@yandex.ru*

Нанокристаллический диоксид церия рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных нанобиоматериалов, поскольку он обладает широким спектром биологической активности. Наиболее вероятно, что механизм биологической активности CeO_2 связан с его способностью имитировать функции ряда ферментов, т.е. выступать в качестве энзимоподобного материала, и вступать в биохимические реакции с участием активных форм кислорода. Дополнительной модификации биохимической активности диоксида церия можно достичь, модифицируя поверхность его наночастиц биологически активными соединениями.

В настоящей работе устойчивые коллоидные растворы диоксида церия были получены путем термогидролиза (95°C) гексанитратоцерата(IV) аммония с последующей стабилизацией низкомолекулярными лигандами, в том числе цитратом аммония, аскорбатом натрия и уратом калия в мольных соотношениях лиганд: CeO_2 , соответствующих полному покрытию частиц CeO_2 лигандом.

Физико-химические характеристики полученных материалов были исследованы методом рентгенофазового анализа, просвечивающей растровой электронной микроскопии, УФ-видимой, КР- и ИК-спектроскопии, динамического рассеяния света. Сравнительный анализ антиоксидантной активности полученных материалов был проведен путем регистрации кинетики окисления люминола в присутствии источника алкилпероксильных радикалов 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорида с помощью хемилюминесцентного метода. Проведено количественное сопоставление антиоксидантных свойств диоксида церия и индивидуальных лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00370.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ СРЕДНЕ- И ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$

**Филонова Е.А.^а, Иванова А.С.^а, Гусева Е.М.^а, Иванов Р.А.^а, Семкин М.А.^{а,б}
Гробовой И.С.^в, Сунцов А.Ю.^в**

^аУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, Мира, 19
e-mail: elena.filonova@urfu.ru

^бИнститут физики металлов УрО РАН,
620108, Екатеринбург, С. Ковалевской, 18

^вИнститут химии твердого тела УрО РАН,
620990, Екатеринбург, Первомайская, 91

Поиск решения проблем неудовлетворительной совместимости традиционных катодных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с материалами электролитов и значительного перенапряжения на границе электрод/стимулирует создание новейших катодов на основе средне- и высокоэнтروпийных оксидов. В настоящей работе проведено прогнозирование и аттестация сложнооксидных фаз, полученных путем мультидопирования традиционного перовскитного катода $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCF) по А- ($\text{La}_{1-x'-y'}\text{Ln}_x\text{Sr}_y\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) и В-подрешетке ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{Ni,Cu})_z\text{O}_3$).

На основе комплекса расчетов (фактора толерантности Гольдшмидта, изменения энтропии смешения, размерно-разностного и валентно-разностного факторов стабильности) проведена модельная оценка фазовой и структурной стабильности изучаемых оксидов и спрогнозированы области существования средне- и высокоэнтропийных фаз. Методом пиролиза цитрат-нитратных композиций получен ряд мультидопированных составов, по данным рентгеновской дифракции проведен анализ фазового состава, по данным нейтронной дифракции выполнено уточнение кристаллической структуры однофазных образцов.

Первопринципные расчеты электронной структуры высокоэнтропийных фаз на основе LSCF проведены методом теории функционала электронной плотности (ТФП) с использованием программного комплекса VASP. На основе проведенного анализа структурной стабильности фаз в широком диапазоне концентраций допантов выявлен фактор, способствующий термодинамической стабильности. Данные по кристаллической структуре образцов, полученные с использованием модельных приближений, показали удовлетворительное согласие с результатами, полученными из данных порошковой нейтронной дифракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00083.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРОЗОЛЕЙ СЛОИСТЫХ 2D МАТЕРИАЛОВ ТИПА ВАЛЛЕРИИТА

**Воробьев С.А., Флерко М.Ю., Карпов Д.В., Томашевич Е.В., Борисов Р.В.,
Карачаров А.А., Лихацкий М.Н.**

*^aИнститут химии и химической технологии – обособленное учреждение ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, г.Красноярск, Россия
e-mail: yekspatz@ya.ru*

Минералы группы валлериита представляет собой слоистый минерал, сложенный из чередующихся повторяющихся положительно заряженных слоев $\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{S}_2$ и отрицательно заряженных бруситоподобных слоев типа $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2$. Минералы данного типа известны давно, однако, в природе встречаются в виде тонких вкраплений и не поддаются выделению в чистом виде для исследований и их потенциального применения. В данной работе методом автоклавного синтеза впервые были получены нанопластинки чистофазного валлериита и его аналогов с различным уровнем допирования, имеющие типичную слоистую структуру со средним межатомным расстоянием 1.1 нм, латеральными размерами 50–200 нм и толщиной 10–25 нм. Исследование гидрозолей валлериита методом DLS показало, что с использованием Al в качестве допанта гидродинамические диаметры частиц изменялся примерно с 150 нм до 70 нм, что согласуется с данными ПЭМ. Дзета-потенциал частиц варьировался от -20 мВ до -35 мВ и практически не зависел от pH в диапазоне от 3 до 11, где при $\text{pH} < 3$ происходило растворение с образованием H_2S . Использование в качестве стабилизатора раствора цитрата натрия приводило к изменению дзета-потенциала вплоть до -60 мВ и образованию стабильных гидрозолей валлериита.

UV-vis-NIR спектры гидрозолей валлериита имели максимумы поглощения при 520 нм (2,5 эВ) и 600–700 нм (2 эВ) для частиц, полученных с использованием Al и без него соответственно. Вероятнее всего, максимум поглощения возникает в данном материале из-за квазистатического диэлектрического резонанса ввиду присутствия примесной подзоны из состояний $t_{2g}\beta$ Fe 3d полосы внутри запрещенной зоны. Анализ графиков Таука дал значения ширины запрещенной зоны $0,6 \pm 0,1$ эВ для непрямого перехода почти для всех образцов, соответствующего сульфидной подрешетке; для бруситной подрешетки полученные значения ширины прямого оптического перехода варьируют, в зависимости от природы и степени модификации/легирования, в пределах 3,6–4,2 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 22-13-00321.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОРГАНОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

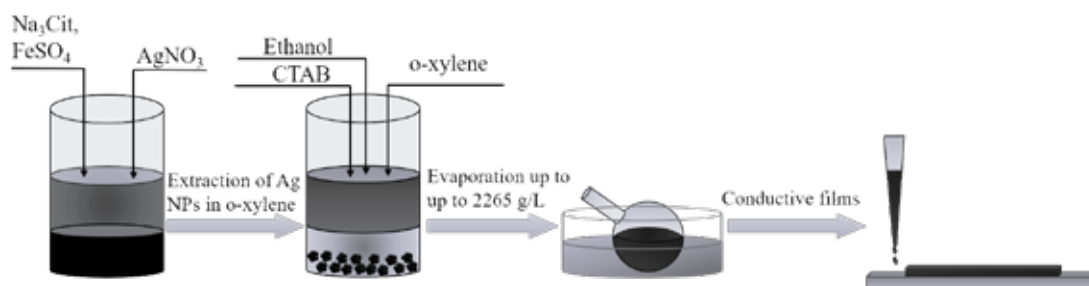
**Воробьев С.А., Флерко М.Ю., Лихацкий М.Н.,
Карпов Д.В., Томашевич Е.В.**

*Институт химии и химической технологии – обособленное учреждение ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, г.Красноярск, Россия
e-mail: yekspatz@ya.ru*

Органические золи наночастиц серебра могут быть использованы для производства оптических устройств, химических и биологических сенсоров, катализаторов, чернил для 2D и 3D печати и др. При этом большинство способов приготовления органозолой серебра обладают низкой производительностью, а концентрация металла в них редко превышает 0.1-1 г/л.

Нами был разработан простой и высокопроизводительный метод получения органозолой серебра с концентрацией металла до 2265 г/л, содержащих однородные наночастицы сферической формы 9.1 нм. Органозоли были стабильны более года и выдерживали многократно повторяющиеся циклы высушивания и редиспергирования.

Предложенная двух стадийная методика заключалась в цитратно-сульфатном синтезе гидрозолей наночастиц серебра и их последующей экстракции в фазу о-ксилола в присутствии бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и этилового спирта (на схеме). Установлены оптимальные условия синтеза и экстракции частиц, где максимальный выход продукта достигал 63%. Анион брома, входящий в состав молекулы ЦТАБ, приводил к агрегации остального количества наночастиц серебра с образованием не экстрагируемого осадка металлического серебра, содержащего на поверхности до 20 ат.% AgBr. На основе органозолой серебра были получены проводящие пленки с электропроводностью около 68500 См/см, которая возрастала до 412000 и 509500 См/см (87.8 % от электропроводности серебра) после их термической обработки при 150 °С и 250 °С соответственно.



Работа выполнена при финансовой поддержке базового проекта ИХХТ СО РАН FWES-2021-0014

ОТИМИЗАЦИЯ РЕАКТОРА ПРОИЗВОДСТВА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Харитонов Н.П., Лукоянов А.Н.

*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета (НИ РХТУ) -
институт в структуре Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева
г. Новомосковск, Тульская область
e-mail: nikitaharitonov8087@gmail.com*

В соответствии с данными, полученными Р. Халдер и А. Лавал (R. Halder, A. Lawal) эффективность процесса гидрирования этилантрахинона максимально зависит от скорости массопереноса.[1]

В соответствии с этим принципом нами был создан портативный реактор для производства раствора пероксида водорода (15%). При создании блока авкаталитического окисления гидрохинона использовался аналогичный метод. Такое решение позволило существенно сократить размеры реактора и соответственно повысить эффективность катализатора до 140 г H_2O_2 /г Pd в час при 55-60°C.

Ранее Дрелинкевич (A. Drelinkiewicz) и др. [2] проводили реакцию в трубчатом реакторе диаметром 5,4 см, загруженном 25 см³ (19 г) палладиевого катализатора на носителе с 2% палладия. В этих условиях эффективность катализатора была достигнута 25 г H_2O_2 /г Pd в час.

Литература

1. Halder, R. Lawal A., Catalysis Today 2007, 125, 48.
2. Drelinkiewicz A., Laitinen R., Kangas R., Pursiainen J., Appl. Catal. A: Gen. 2005, 284, 59.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тульской области соглашение №14 от 14.09.2023.

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ВОДОЙ И ХЛОРОФОРМОМ

**Харькова С.А., Растунова И.Л., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю.,
Дубров Н.А., Шарвадзе Е.Г., Викулов Д.Д.**

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, 9,
e-mail: saharrkova@yandex.ru*

Дейтерированные растворители используются в целях определения структуры органических соединений методом ЯМР-спектроскопии, а также в качестве стандартных образцов для масс-спектрометрии.

В данной работе, направленной на получение дейтерированного хлороформа методом изотопного обмена в системе хлороформ – тяжелая вода, была исследована температурная зависимость коэффициента разделения α и наблюдаемой константы скорости реакции псевдопервого порядка k .

Эксперименты проводились методом однократного уравнивания при мольном соотношении $\text{CHCl}_3 : \text{D}_2\text{O} = 1:7$ в присутствии гидроксида натрия. Эксперименты проводились в 4 параллельно работающих термостатируемых стеклянных реакторах, снабженных магнитными мешалками, в температурном диапазоне 298 – 323 К. Концентрация дейтерия в тяжелой воде составляла 90 % ат. Отбор проб для кинетических исследований производили из промежуточных реакторов; в последнем реакторе процесс проводился до установления квазиравновесной концентрации дейтерия в хлороформе. Изотопный анализ проб хлороформа выполнялся методом ИК-Фурье спектроскопии на приборе Thermo Scientific Nicolet iS10.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые реакции изотопного обмена при различной температуре.

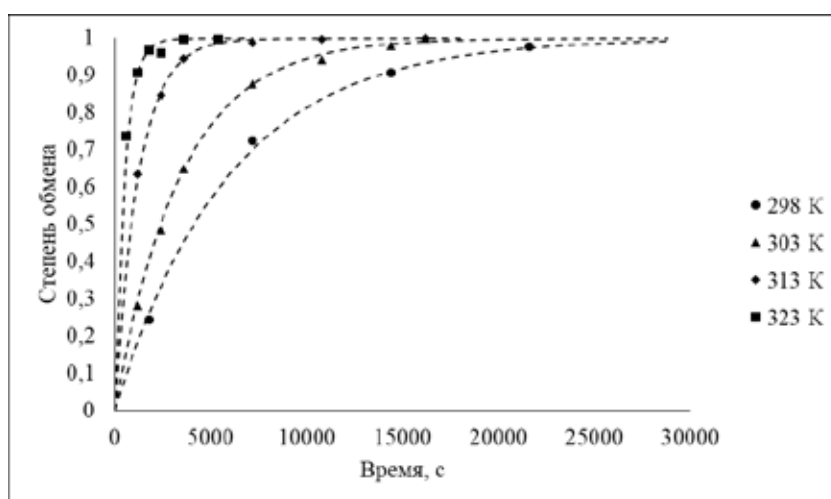


Рисунок 1. Зависимость степени обмена от времени при различной температуре

Было получено, что величина k при росте температуры от 298 до 323 К увеличивается от $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ до $(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Рассчитанное значение коэффициента разделения при температуре 298 К составило $1,032 \pm 0,004$.

*Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева
«Приоритет 2030».*

ВЛИЯНИЕ УДАРНО-СЖАТОГО ГАЗА НА ПРОЦЕССЫ ТЕПЛООБМЕНА В СВАРОЧНОМ ЗАЗОРЕ ПЕРЕД ТОЧКОЙ КОНТАКТА ПРИ СВАРКЕ ВЗРЫВОМ

Хаустов С.В.^а, Пай В.В.^б, Кузьмин С.В.^а, Лысак В.И.^а, Кочкалов А.Д.^а

^а*Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, пр-кт им. В.И. Ленина 28,
e-mail: regent_k@mail.ru*

^б*Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 15,*

При сварке взрывом крупногабаритных металлических пластин в зазоре между ними в процессе соударения образуется область ударно-сжатого газа, разогретого до нескольких тысяч градусов. В результате интенсивного теплообмена сверхзвукового потока газа с поверхностями свариваемых пластин происходит нагрев их поверхностных слоев еще до соударения, что может приводить к увеличению количества оплавов, изменению параметров волнового профиля и, как результат, к снижению качества сварного соединения.

В данной работе термпарным методом определен эффект теплового воздействия от ударно-сжатого газа при заполнении сварочного зазора различными средами (воздух, инертные газы). Установлено, что состав газовой среды в зазоре не оказывает существенного влияния на мощность теплового потока от ударно-сжатого газа к поверхностям свариваемых пластин. Так расчётные значения мощности теплового потока в воздухе и гелии существенно различны и составляют $\sim 0,1$ и $0,002$ ГВт/м² соответственно. Экспериментальные же значения теплового потока в обоих случаях отличаются не более чем на 30-40% и составляют в среднем $\sim 0,4$ и $0,3$ ГВт/м² для воздуха и гелия соответственно. Вероятнее всего, это обусловлено наличием в зазоре частиц металла соударяющихся пластин кумулятивного происхождения, тепловой вклад от которых не учтен в расчете. С использованием мишеней, размещаемых в зазоре, обнаружены металлические частицы разной степени дисперсности (микронного и субмикронного размера) формирующие на поверхности мишеней сплошное покрытие толщиной до нескольких десятков микрон. Эти частицы выступают в роли дополнительного проникаемого поршня,двигающегося со скоростью большей, чем скорость точки контакта), которые увеличивают температуру ударно-сжатого газа, скорость ударной волны, и, в конечном счете, оказывают преобладающее влияние на тепловой эффект предварительного подогрева пластин.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00942, <https://rscf.ru/project/23-29-00942/>.

АЭРОГЕЛИ НА SiO_2 -ОСНОВЕ С НАСТРАИВАЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ: ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ АМФОТЕРНЫЕ F-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ

Холодков Д.Н.^{а,б} Кубрин Г.Е.^{а,в} Арзуманян А.В.^{а,б}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119334, Москва, ул. Вавилова, 28

^бЦентр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества»,
Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана,
105005, Москва, Лефортовская набережная, 1

^вРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, 9
e-mail: dima_holodkov@mail.ru

Повышенный интерес к пористым материалам особенно наблюдается в последнее время. Это связано с применением таких материалов в различных областях науки, техники и медицины. Аэрогели, в частности силиконовые аэрогели, обладают уникальным комплексом свойств: высокой удельной площадью поверхности и пористостью при низкой плотности; высокими показателями тепло- и звукоизоляции; оптической прозрачностью; низкой диэлектрической проницаемостью; низким модулем Юнга; термостабильностью и др.

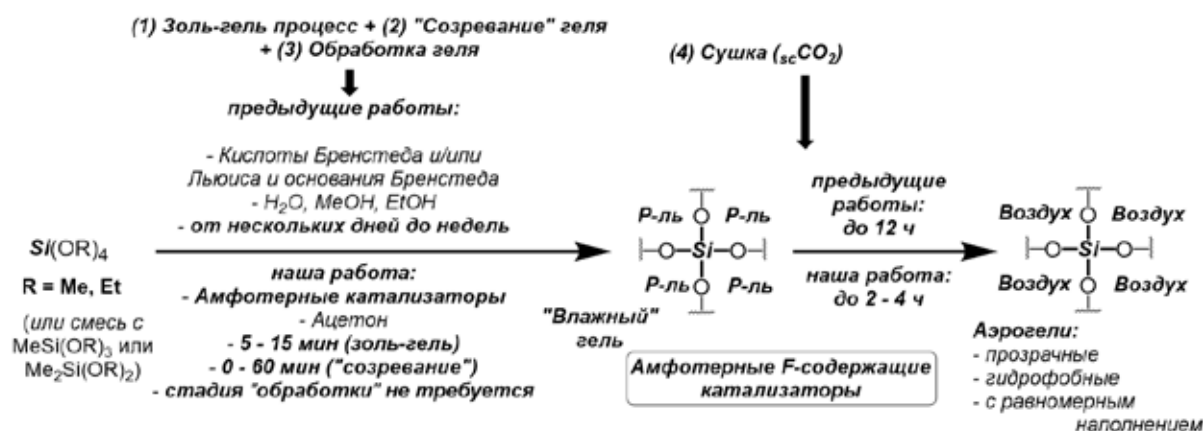


Рисунок 1. Схема получения силиконовых аэрогелей.

В данной работе представлено решение фундаментальных и практически важных проблем производства аэрогелей на SiO_2 -основе: снижение трудоемкости и экономической затратности. На основе этого особое внимание было уделено золь-гель процессу (Рис.1). Для получения аэрогелей мы выбрали высокоэффективные амфотерные F-содержащие катализаторы, что позволило нам не только сократить стадию образования (влажного) геля до 5 мин, но и полностью исключить стадии «созревания» и обработки геля. Такой подход позволяет быстро получать, как классические непрозрачные и прозрачные, так и прозрачные супергидрофобные аэрогели.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $ZrO_2-4 \text{ МОЛ. } \% Y_2O_3-4 \text{ МОЛ. } \% Sc_2O_3$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ИСХОДНЫХ ПОРОШКОВ

**Хорошавцева Н.В.¹, Денисова Э.И.^{1,2}, Карташов В.В.^{1,2},
Денисова О.В.¹, Меркулов О.В.³**

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Россия, 620002, г. Екатеринбург, Мира 19,

e-mail: Natahor98@mail.ru

²Институт металлургии УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург, Амундсена, 101

³Институт химии твердого тела УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург, Первомайская 91

Целью настоящей работы было определение электропроводящих свойства керамики, изготовленной из порошков одинакового химического состава $ZrO_2-4 \text{ мол. } \% Y_2O_3-4 \text{ мол. } \% Sc_2O_3$, но полученных разными способами, и, следовательно, имеющими разные свойства. Из порошка № 1, полученного методом обратного аммиачного соосаждения с последующей криогрануляцией в среде жидкого азота, и порошка № 2 (наноструктурированного), полученного методом нитрат-органического синтеза, отожженных в последствии при 900°C , изготовили керамику. Для чего порошки прессовали холодным способом при 245 МПа, а затем образцы спекали при 1650°C . Двухзондовым методом на переменном токе при частоте 20 кГц в интервале 873-1173 К у образцов измеряли электросопротивление, и рассчитывали электропроводность и энергию активации. Затем образцы выдерживали в печи. Первые 3000 часов при 650°C , последующие 1000 часов – при 950°C . После каждой тысячи часов проводили одинаковые измерения и расчеты. Результаты измерений представлены на рисунке 1.

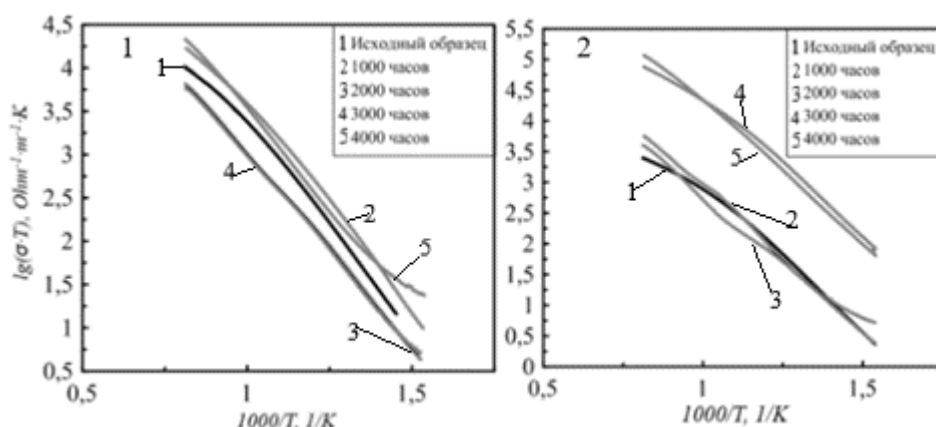


Рисунок 1. Температурные зависимости электропроводности керамики до и после высокотемпературной выдержки: 1 – образец № 1; 2 – образец № 2

Результаты показали, что керамика, изготовленная из наноструктурированного порошка № 2, не претерпела деградации: ее электропроводность после 3000 и 4000 часов возросла в 30 и 40 раз соответственно.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ОДИНАКОВОГО СОСТАВА ZrO_2 –4 МОЛ. % Y_2O_3 –4 МОЛ. % Sc_2O_3

***Хорошавцева Н.В.¹, Денисова Э.И.^{1,2}, Карташов В.В.^{1,2},
Денисова О.В.¹, Меркулов О.В.³**

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г.

Екатеринбург, Мира 19,
e-mail: Natahor98@mail.ru

²Институт металлургии УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург, Амундсена, 101

³Институт химии твердого тела УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург, Первомайская 91

Целью настоящей работы было получить разными способами порошки одинакового химического состава ZrO_2 –4 мол. % Y_2O_3 –4 мол. % Sc_2O_3 , чтобы в дальнейшем оценить влияние свойств порошков, которые зависят от способа получения, на электропроводящие свойства керамики, изготовленной из этих порошков.

Порошок № 1 получали методом обратного аммиачного соосаждения с последующей криогрануляцией в среде жидкого азота. Для порошка № 2 использовали метод нитрат-органического синтеза. Оба порошка отжи-гали при 900 °С, № 1 – в течение 1 часа, № 2 – в течение 5 часов.

У порошка № 1 структура на 95 и 5 % состояла из высокотемпературной кубической и моноклинной фазы диоксида циркония соответственно, у порошка № 2 – только из высокотемпературной кубической фазы. Для обоих порошков было характерно сильное агломерирование. Порошок № 1 представлял собой агломераты, состоящие из частиц размером ~100–300 нм (рис. 1, а). В порошке № 2 частицы, образующие агломераты, были еще мельче – порядка 20–50 нм (рис.1, б).

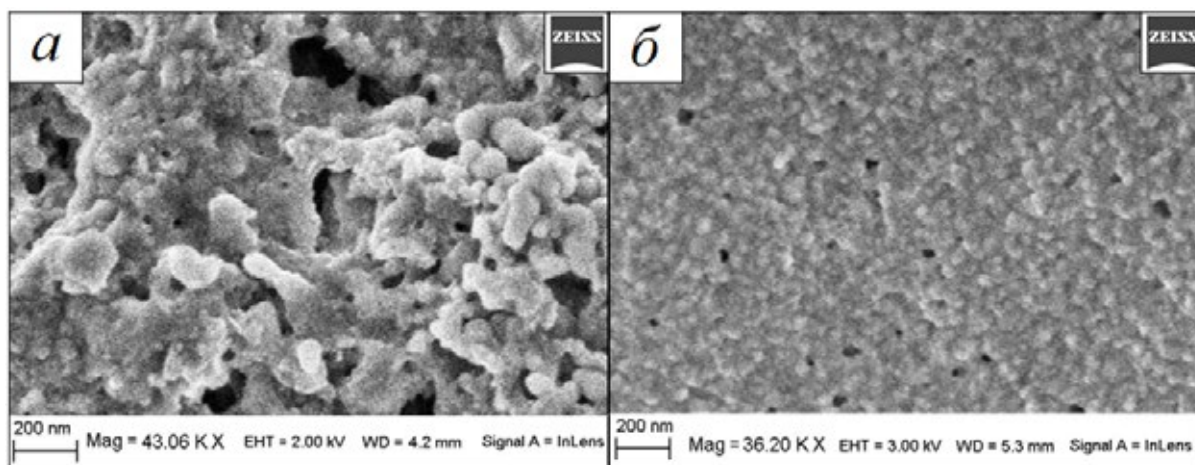


Рисунок 1. СЭМ-изображение порошков ZrO_2 –4 мол. % Y_2O_3 –4 мол. % Sc_2O_3 : а – полученного методом аммиачного соосаждения с последующей криогрануляцией; б – полученного методом нитрат-органического синтеза

В дальнейшем порошки предназначались для получения керамики и определения ее электропроводящих свойств.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЛОНГИРОВАННЫХ АЗОТНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ И ОЦЕНКА ИХ АГРОХИМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Хузиахметов Р.Х.^а Виноградов К.В.^б

^а*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, К. Маркса, 68,
e-mail: gafiat2013@mail.ru*

^б*Российская академия народного хозяйства и государственной службы
при Президенте Российской Федерации,
119571, Москва, проспект Вернадского, 82*

Основные потенциальные выгоды от азотных удобрений медленного действия: более эффективное использования азота, доступность элементов питания в течение всего вегетационного периода, уменьшение эвтрофикации водоемов т.д. Основными видами пролонгированных удобрений являются карбамидоформальдегидные удобрения (КФУ) и капсулированные удобрения, покрытые различными труднорастворимыми соединениями¹⁻³. КФУ используются преимущественно для удобрения газонных трав и добавляются во многие питательные среды.

Сущность предлагаемой нами технологии пролонгированных удобрений заключается в «затворении» соединений азота и калия $[\text{NH}_4\text{NO}_3, (\text{NH}_2)_2\text{CO}, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{KHSO}_4]$ «цементом Сореля» $[\text{nMg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}]$, компоненты которого являются элементами питания^{4,5}. Основным источником оксида и солей магния при этом являются каустический магнезит – « $\text{MgO} + \text{MgCO}_3$ » и отработанные кислотные смеси – « $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ » (отход производства огнеупоров и нитрата целлюлозы).

Изменением соотношения «удобрение:цемент Сореля» можно уменьшить скорость растворения гранул в соответствии с продолжительностью периода вегетации (скорость растворение гранул меньше в 10-100 раз, прочность гранул выше в 2-3 раза, величина pH ~ 8-10).

Агрохимические испытания показали, что в вегетационных опытах прибавка урожая основных зерновых культур (пшеница, ячмень) достигает 10 ÷ 20 %, а кормовых (суданская трава, рапс) – 20÷30 % (в полевых опытах в условиях Республики Татарстан – 15 %).

Литература

1. Комиссаров И.Д., Козел Е.Г., Филисюк Г.Н., Перевозкина М.Г. Патент 2732446 РФ, 2020.
2. Афанасьев С.В. Патент 2752942 РФ, 2020.
3. Сабиров А.М., Хузиахметов Р.Х. Патент 2457666 РФ, 2012.
4. Хузиахметов Р.Х. Патент 2624969 РФ, 2017.
5. Хузиахметов Р.Х., Левченко Е.Н. Патент 2672408 РФ, 2018.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ – ПРОТОНПРОВОДЯЩИЙ ЭЛЕКТРОЛИТ: КАТИОННАЯ ДИФфуЗИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Цветкова Н.С., Малышкин Д.А., Иванов И.Л.

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: Nadezhda.Tcvetkova@urfu.ru*

На фоне активных поисков решения материаловедческих задач в вопросе создания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) внимание ученых сместилось на изучение материалов с протонной проводимостью. Благодаря относительно низкой энергии активации протонного транспорта, рабочая температура ТОТЭ с протонпроводящим электролитом находится в интервале 400–700 °С. Тем не менее, технологический процесс изготовления любого ТОТЭ предполагает высокотемпературную обработку, в связи с чем остается актуальным вопрос химической совместимости используемых материалов. Цель настоящей работы заключается в исследовании явлений на границе раздела катод $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Pr}$) | электролит $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-d} + 1 \text{ масс. \% NiO}$ и их влияния на электрохимические свойства катодных материалов.

Возможность протекания химического взаимодействия исследовали методом контактных отжигов порошкообразных смесей катодный материал – электролит (50:50 масс. %) в интервале температур 1100–1250 °С на воздухе с последующим рентгенофазовым анализом.

Взаимную катионную диффузию изучали методом отжига диффузионных пар. Исследуемые оксиды изготавливали в виде керамических образцов и закрепляли попарно катодный материал | электролит в установке с прижимным механизмом. Для каждой пары проводили два независимых отжига: 20 ч при 1100 °С и 48 ч при 1200 °С. Микроструктуру и элементный состав на поперечном срезе диффузионных пар определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 (Tescan, Чехия), оснащенного энергодисперсионной приставкой.

Измерение поляризационного сопротивления (ASR) катодов проводили методом импедансной спектроскопии на приборе Z500-PX (Элинс, Россия) в интервале частот от 10 Гц до 0.5 МГц и температурном интервале 550–700 °С. Полученные результаты обрабатывали в среде программы ZView 2.0.

На основе анализа полученных данных предложены способы снижения негативных последствий катионной диффузии на межфазной границе $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Pr}$) | $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-d} + 1 \text{ масс. \% NiO}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гос.задания № 123031300049-8.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$

Цыганкова Д.И.^{а,б}, Синельщикова О.Ю.^а Деркачева Е.С.^а

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской Академии Наук,
199034, Санкт-Петербург, набережная Макарова, 2,
e-mail: sinelshikova@mail.ru

^бСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина),
197022, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, 5

Для дифосфатов зачастую характерна достаточно высокая “гибкость” структуры за счет изменения ориентации димеров P_2O_7 , что приводит к частому проявлению в них полиморфизма и широким изоморфным замещениям в кристаллической решетке. Это делает их интересными объектами для исследования взаимосвязи кристаллического строения и функциональных свойств.

В системе $K_2Zn_3(P_2O_7)_2 - Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ методом твердофазных реакций были получены твердые растворы $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$. Методами рентгенофазового анализа показано, что твердые растворы с содержанием $0.4 \leq x \leq 0.6$ образуются на основе кристаллической структуры, которая изоструктурна $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ (фаза I), а в диапазоне $1.4 \leq x \leq 2.0$ на основе структуры $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ (фаза II).

Полученные твердые растворы не изоструктурны, однако, имеют очень схожие структурные основы, и их пространственные группы также связаны кристаллографическими отношениями группа-подгруппа: $P2_1$ для фазы I и $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$, а для фазы II и $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2 - P2_1/c$. Оба указанных твердых растворов содержат каркас $[Zn_3(P_2O_7)_2]_\infty$, состоящий из групп P_2O_7 соединенных углами с шестью тетраэдрами ZnO_4 в полостях которых расположены два кристаллографически независимых катиона щелочного металла (далее М). В фазе I оба щелочных катиона 9-координированы с атомами О, их полиэдры, соединяясь по ребрам, образуют цепочки $[MO_9]_\infty$. Для фазы II характерно наличие полиэдров MO_9 и MO_{12} которые соединяются вместе, образуя трехмерный каркас.

Для обнаруженных кристаллических материалов одним из наиболее интересных направлений использования, как и для родственных соединений^{1,2}, является создание на их основе люминофоров и других оптических материалов, прозрачных в УФ-диапазоне.

Литература

1. Liu Q., Dang P., Zhang G., et al. *CrystEngComm*, 2022, **24**, 5622.
2. Zhu Sh.-Y., Zhao D., Liu W. *Inorg. Chem. Comm.*, 2023, **150**, 110397.

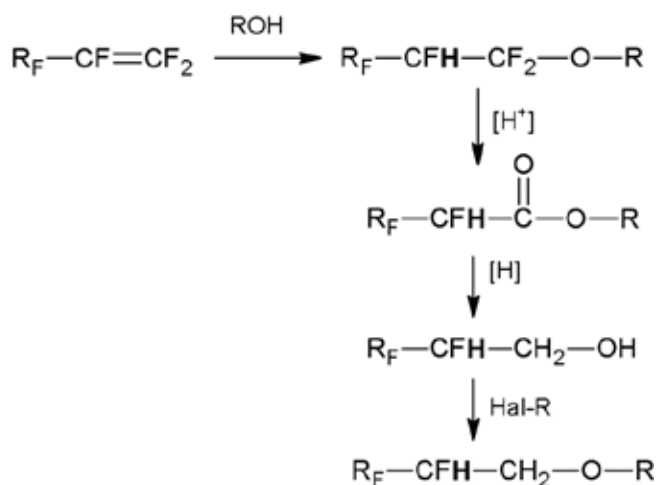
Работа выполнена в рамках ГЗ ИХС РАН, тема 1023032900322-9-1.4.3.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРФТОРАЛКЕНОВ В СИНТЕЗЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Цырульникова А.С., Вершилов С.В., Лебедев Н.В.

Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева,
198035, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская 1,
e-mail: London2295@yandex.ru

Фторсодержащие соединения широко используются для получения продуктов с комплексом ценных свойств. Среди таких веществ заметное место занимают частично фторированные простые эфиры различного строения. К перспективным направлениям применения фторированных простых эфиров относится область фторной химии, охватывающая фторный бифазный катализ и фторное бифазное разделение¹. Привлечение расчётных методов позволяет показать взаимосвязь между структурой и свойствами предназначенных для исследования соединений. Достоверность прогноза свойств обеспечивается достаточным объемом экспериментальных данных². Изучение полифторалкилэтиловых эфиров позволило установить линейную зависимость фазовых характеристик (коэффициенты распределения (P) и показатели флюорофильности (f)) в сериях CF_3 - и HCF_2 -терминальных гомологов³.



В данной работе показаны возможности использования перфторалкенов в синтезе простых эфиров с различным содержанием фтора с целью дальнейшего изучения их фазовых параметров с помощью хроматографических методов анализа.

Литература

1. Sommerhalter E.R., Gladysz J.A. Patai's Chemistry of Functional Groups: Fluorous Catalysts: Recycling and Reuse, 2010–2021. – 2022. – 88 p.
2. Kiss L.E., Kovessdi I., Rabai J. J. Fluor. Chem, 2001, 108, 95.
3. Tsyruelnikova A.S., Vershilov S.V., Popova L.M., Lebedev N.V., Litvinenko E.V., Ismagilov N.G. J. Fluor. Chem, 2022, 257-258, 109972.

СОЗДАНИЕ ЦИФРОВОГО ДВОЙНИКА ПРОЦЕССА ICP-CVD

**Гарифуллин К.З.^{б,в}, Мезенцев И.А.^{а,г}, Лосев Т.В.^{а,г}, Баширов И.И.^{а,г},
Салимов Р.Г.^а, Кликушин А.С.^а, Подрябинкин Е.В.^б, Малышев В.И.^а,
Чалый В.А.^{а,г}, Новиков И.С.^{б,в}, Шапеев А.В.^б, Медведев М.Г.^{а,г}**

^а Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119334, Ленинский проспект, 47, Москва,
e-mail: chaliy1303vasiliy@gmail.com

^б Сколковский институт науки и технологий,
121205, Москва, Большой бул., 30/1,

^в Московский физико-технический институт 141701, Долгопрудный, Институтский пер., 9

^г Центр НТИ, Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана
105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5

Наноэлектроника следующего поколения требует разработки новых термически и механически стабильных материалов с относительной диэлектрической проницаемостью (k), максимально близкой к 1. В июне 2020 года Hong *et al.* представили аморфный нитрид бора (α -BN), полученный I методом химического осаждения боразола из газовой фазы с источником индуктивно-связанной плазмы (ICP-CVD) с очень низким значением k , равным 1,78¹. Два года спустя Lin *et al.* провели, казалось бы, идентичный синтез, но получили соединение с заметно отличающимися свойствами². В условиях идентичных эксперименту Hong, соотношение бора и азота (B:N) составляло ~2,64, тогда как B:N в оригинальных пленках составляло 1,0. Группе Lin пришлось добавлять молекулы азота в поток газа для получения B:N = 1. Чтобы понять, почему предположительно эквивалентные условия приводят к получению разных продуктов, мы сконструировали цифровой двойник процесса ICP-CVD, использующий машиннообученный межатомный потенциал MLIP³ для проведения молекулярной динамики. Мы установили, что морфология пленок в значительной степени зависит от частиц, достигающих подложки. Предложенный подход не только показывает влияние различных эффектов на процесс осаждения, но и является универсальным алгоритмом для компьютерного моделирования подобных процессов.

Литература

1. Hong S. *et al.* // Nature. – 2020. – Vol. 582, № 7813. – P. 511–514.
2. Lin C. *et al.* // Advanced Materials Technologies. – 2022. – Vol. 7, № 10. – P. 2200022. 1.
3. Podryabinkin E.V., Shapeev A.V. // Computational Materials Science. – 2017. – Vol. 140. – P. 171–180

СИНТЕЗ ТРИМЕТИЛСИЛИЛАМИДОВ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ СООТВЕТСТВУЮЩИХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Чеботарь Р.А.^{1,2}, Лебедев Н.В.², Тришин Ю.Г.¹

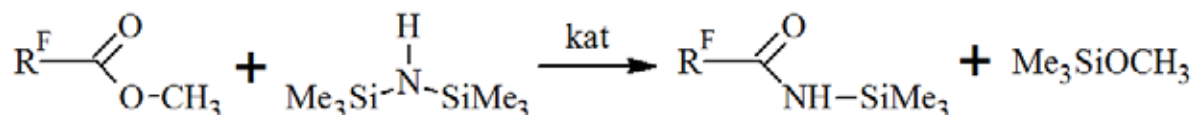
¹Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна
198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4,
e-mail: rom_ca2@mail.ru

²ФГБУ «Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева»
198035, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д. 1

Триметилсилильная группа (TMS) является одной из широко используемых защитных и функциональных групп в органической химии. Введение ее в органическое соединение приводит к снижению его температуры плавления и повышает растворимость. Например, триметилсилиловые эфиры легко перегоняются, что позволяет анализировать их хроматографическими методами ^{1,2}.

Как правило, TMS-производные получают обработкой соединений с активным атомом водорода триметилхлорсиланом в присутствии третичного амина или гексаметилдисилазана.

Нами найдены условия, при которых гексаметилдисилазан реагирует с эфирами перфторированных карбоновых кислот с образованием триметилсилиламинов. Реакция протекает при температуре 20 – 60 °С в присутствии каталитических количеств азотных оснований Льюиса с высоким выходом по схеме:



Получены и описаны TMS-производные амидов перфторированных кислот: пропионовой ($\text{R}^{\text{F}} = -\text{C}_2\text{F}_5$), масляной ($\text{R}^{\text{F}} = -\text{C}_3\text{F}_7$) и энантовой ($\text{R}^{\text{F}} = -\text{C}_6\text{F}_{13}$), а также дифункциональные производные перфторадипиновой ($\text{R}^{\text{F}} = -\text{C}_4\text{F}_8-$) и перфторпробковой ($\text{R}^{\text{F}} = -\text{C}_6\text{F}_{12}-$) кислот. Эти соединения могут быть использованы для синтеза соответствующих нитрилов с высоким выходом.

Строение полученных триметилсилиламинов подтверждено данными ЯМР ^{19}F и ^1H спектроскопии.

Литература

1. E.W. Colvin. Silicon Reagents in Organic Synthesis. Academic Press, 1988, 147 p.
2. Moharem T., Harry H., The Use of Bis[trimethylsilyl]acetamide and Bis[trimethylsilyl]urea for Protection and as Control Reagents in Synthesis, Synthesis, 1998, rev. 6, P. 357-375

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БИОЦИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ И ПГМГ

**Чепурнова С.Ю.^{1,2}, Шкинёв П.Д.¹, Дроздов Ф.В.¹,
Струкова Е.Н.⁴, Музафаров А.М.^{1,3}**

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва

²Московский физико-технический институт (ГУ), Москва

³Институт элементоорганических соединений РАН, Москва

⁴НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе, Москва

e-mail: *e-mail: chepurnova.su@phystech.edu

На сегодняшний день актуальной задачей является создание кремнийорганических материалов с бактерицидными свойствами. Например, силикагель или силоксановые полимеры очень широко применяются в быту, медицине, системах очистки и так далее¹. Однако у таких материалов отсутствует антибактериальная активность.

Придать материалу антибактериальные свойства можно с помощью химической модификации. Одними из самых перспективных и многообещающих бактерицидных модификаторов являются гуанидин и его производные². Многие из них коммерчески доступные, недорогие и экологичные. По этим причинам получение кремнийорганических материалов, модифицированных гаунидином, является перспективным направлением.

В данной работе мы разработали две методики модификации частиц SiO_2 полигексаметиленгуанидином (ПГМГ), а также исследовали антибактериальную активность суспензий и слоя данных частиц. В случае суспензий бактерии погибали спустя некоторое время (в зависимости от концентрации частиц). При концентрации 5 мг/мл все колонии гибли уже через 2-4 часа. При пропускании воды, заражённой грамотрицательными бактериями, через слой данных частиц, все бактерии погибали.

На основании полученных данных можно судить о возможности широкого применения полученных частиц в газо-, водоочистке и тд. Также данные методики модификации могут быть использованы не только для модификации частиц, но и для многих других соединений.

Литература

1. Chunfeng Ma, Hao Zhou, Bo Wu. // *Langmuir*; 2009, Vol. **25**, № 16, p. 9467-9472
2. Walczak M., Richert A., Burkowska-But A. J. // *Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2014. Vol. 41, № 11, p. 1719–1724.

Работа выполнена при поддержке РФФ (Грант № 22-13-00459).

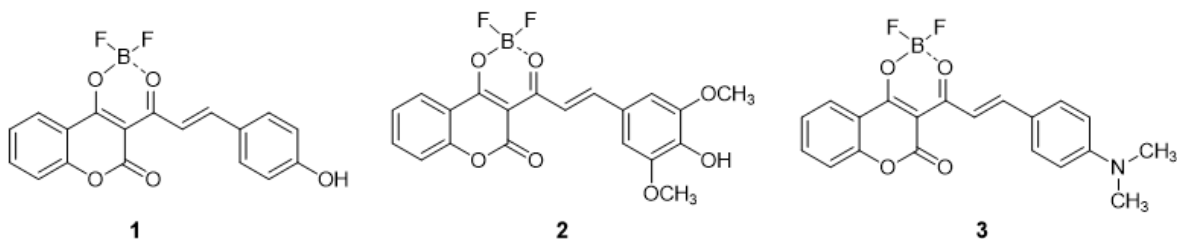
ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРДИФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА

Чепцов Д.А., Иванов И.В., Чибисова Т.А., Травень В.Ф.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, 9,
e-mail: dcheptsov@yandex.ru*

Известно, что модуляция фотофизических свойств флуорофоров возможна введением дифторированного борного центра¹. Это позволяет изменять максимальные значения длин волн поглощения и испускания флуоресценции, сольватохромизм и сенсорные свойства флуорофора.

В нашей работе были оценены фотофизические свойства, а также сольватохромизм и анион-чувствительная способность трех синтезированных комплексов бора на основе кумарина².



Фотофизические свойства комплексов исследованы в различных растворителях и в твердом состоянии. Было обнаружено, что в растворе хлороформа соединение **1** имеет наибольший квантовый выход флуоресценции – 33%, при этом также наблюдалась и положительная сольватохромия по поглощению и испусканию флуоресценции с увеличением полярности растворителя. Кроме того, в присутствии различных анионов бордифторидный комплекс **1** изменял цвет раствора с последующим тушением интенсивности испускания флуоресценции, что связано, по данным спектров ЯМР, с депротонированием и образованием хинонового основания.

Необходимо также отметить, что все синтезированные комплексы бора на основе кумарина были введены в полимерные матрицы. При этом была выявлена возможность использования данных соединений в качестве датчиков температуры.

Литература

1. Young D.C., Tasior M., Laurent A.D., Dobrzycki Ł., Cyrański M.K., Tkachenko N., Jacquemin D., Gryko D.T. *J. Mater. Chem. C Mater.*, 2020, **8**, 7708.
2. Pedro G., Duarte F., Cheptsov D.A., Volodin N.Yu., Ivanov I.V., Santos H.M., Capelo-Martinez J.L., Cuerva C., Oliveira E., Traven V.F., Lodeiro C. *Sensors*, 2023, **23**, 1689.

ТЕРМИЧЕСКАЯ И СТРУКТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ TiZrHfTa , TiHfNbTa

Черепанова Л.А., Котенков П.В., Стерхов Е.В., Упоров С.А.

*Институт Металлургии УрО РАН,
Екатеринбург, 620016, ул. Амундсена 101,
e-mail: freefly88@mail.ru*

Использование многокомпонентных сплавов сложного состава, в которых отсутствуют доминирующие элементы, является одной из современных концепций дизайна новых материалов. Огромный интерес к высоко-энтропийным сплавам (ВЭС) вызван перспективностью их практического применения и фундаментальностью проблемы структурообразования в многокомпонентных растворах сложного химического состава.

Наличие элементов различного радиуса и валентности обуславливает искаженную кристаллическую структуру с очень высокой плотностью дефектов, обеспечивая низкую и практически температурно-независимую электрическую проводимость. Авторы работы [1] показали перспективность практического применения многокомпонентного металлического материала на основе TiZrHfNb для создания чувствительных элементов тензометрических преобразователей, работающих в экстремальных условиях.

Сплавы TiZrHfTa , TiHfNbTa готовили в электродуговой печи из чистых металлов путем прямого сплавления и подвергали отжигу при температурах 250°C, 400°C с шагом выдержки 10, 25, 50, 100, 200, 400, 800 часов. В литом состоянии они образуют однофазные твердые растворы, имеющие кубическую кристаллическую структуру типа Im-3m . Микроструктура сплавов имеет дендритный характер роста зерна. При термической обработке в данных сплавах происходят релаксационные процессы. В сплаве TiZrHfTa при 250 °C происходит распад на две близкие фазы, а при 400 °C на три. Сплав TiHfNbTa сохраняет исходную однофазную структуру на протяжении всей термообработки (800 ч) при 250 °C, однако при температуре отжига 400 °C наблюдается выделение второй фазы. Изученные сплавы имеют слабую температурную зависимость электрического сопротивления, как и в случае ранее исследованного ВЭС TiZrHfNb [1].

Литература

1. S.A. Uporov, R.E. Ryltsev, V.A. Sidorov, S. Kh Estemirova, E.V. Sterkhov, I.A. Balyakin, N.M. Chtchelkatchev. Intermetallics, V. 140, 107392022, 9, 031309. (2022)

Работа выполнена по проекту РНФ № 23-13-00162.

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ОКСИДА HoMnO_3

Черепанова Л.А., Митрофанов В.Я., Эстемирова С.Х.,
Кожина Г.А., Упоров С.А.

Институт Металлургии УрО РАН, Екатеринбург,
620016, ул. Амундсена 101,
e-mail: freefly88@mail.ru

Не ослабевают интерес к гексагональным манганитам, в которых сосуществуют магнитное упорядочение и сегнетоэлектричество (мультиферроики), в связи с их потенциальным применением в качестве преобразователей и устройств хранения информации [1]. Варьирование состава, микроструктуры, параметров термо- и механообработки приводит к изменению физических свойств и расширяет перспективы их применения. В данной работе методом механоактивации (МА) получен наноструктурированный манганит HoMnO_3 , содержащий наряду с термодинамически стабильной гексагональной фазой (h- HoMnO_3) метастабильную орто-фазу (o- HoMnO_3), для которого выполнены исследования кристаллической структуры и магнитных свойств.

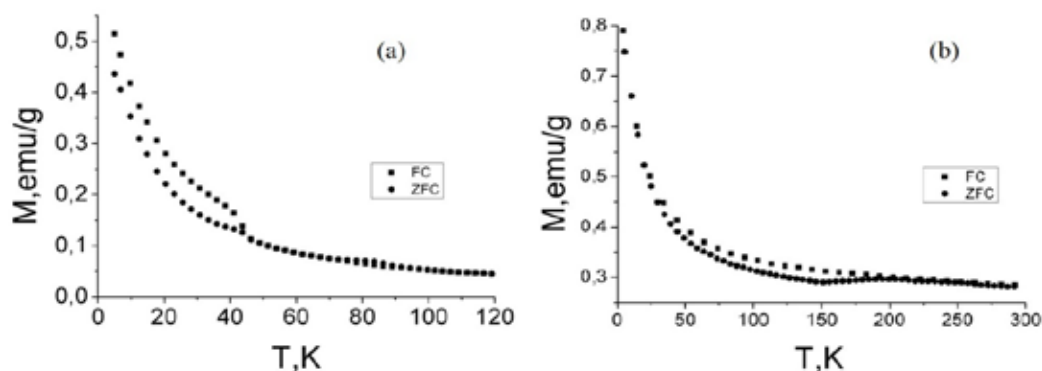


Рисунок 1. Кривые ZFC и FC в магнитном поле 0,01 Тл для исходного (а) и механоактивированного в течение 60 секунд (б) манганита HoMnO_3 .

Снижение температуры T_N (Mn) МА образца (60 с) и намагниченности M при $H = 2$ Тл и $T = 5$ К объяснено возрастающим влиянием поверхности наночастиц. Аномалии температурных зависимостей $dM(T)/dT$ МА образцов при $T \sim 7, 9, 12, 15$ К связаны с упорядочением ионов гольмия, спин-переориентационными переходами в подрешетке Mn в фазах h- HoMnO_3 и o- HoMnO_3 .

Литература

1. Nordlander J., Anderson M.A., Brooks C.M., Holtz M.E., Mundy J.A. *Appl. Phys. Rev.* 2022, 9, 031309.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

ИССЛЕДОВАНИЯ КОНТРОЛЯ И МЕХАНИЗМА ДВУМЕРНОГО СУБНАНОСЛОИСТОГО ПРОСТРАНСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНУ

Rong Jin^{a,b}, Lingtao Sun^{a,b}, Junjun Li^{a,b}, Xiaolong Jing^{a,b}, Черкасова Т.Г.^a

^aКузбасский государственный технический университет
им. Т.Ф. Горбачева, 650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28,
e-mail: ctg.hntv@kuzstu.ru

^bSchool of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences,
Chongqing 402160, China.

Углеродные материалы обладают такими преимуществами, как богатая структура пор, большая удельная площадь поверхности, простота контроля химических свойств поверхности, благоприятное восстановление металлических фаз и низкая стоимость. Носители на основе углерода не только вводят точки закрепления гетероатомов для фиксации отдельных атомов металла, но также оказывают положительное влияние на электрокаталитический процесс ORR путем легирования гетероатомов углеродом. Стратегия «пространственного удержания» является эффективным способом решения проблемы низкой загрузки металла и агрегации металлических частиц или кластеров. В ответ на недостатки низкой экспозиции активных центров, низкого использования атомов металлов и низкой скорости массопереноса в электрокаталитическом процессе ORR, начиная с конструирования и оптимизации замкнутых в нанопространстве структур и процессов молекулярной сборки, гость (короткоцепочечные соли четвертичного аммония и т.д.) и хозяин (двумерные слоистые материалы и т.д.) сначала подвергаются ионному обмену, а межслойное расстояние в двумерном замкнутом пространстве модифицируется и оптимизируется. Целенаправленное создание богатых биметаллическими активными центрами участков сопряжения пористой структуры, в конечном итоге достигает получения *in situ* и оптимизации высокоэффективных пористых катализаторов ORR, легированных биметаллическими одноатомными активными центрами. Ожидается, что в результате этого исследования будут получены эффективные и недорогие пористые биметаллические одноатомные катализаторы ORR, которые помогут углубить понимание структуры активного центра и каталитических законов катализаторов, а также обеспечат теоретическую и практическую основу для разработки новых высокоэффективных катализаторов и коммерческого применения экологически чистых энергетических систем защиты окружающей среды, таких как топливные элементы и металлические воздушные батареи.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОПРОВОЛОК

Чернобривец В.А.^а, Кожина Е.П.^с, Китушина Е.В.^{а,б}, Лобанов А.В.^{а,б}

^аМосковский педагогический государственный университет,
119991, Москва, улица Малая Пироговская, 1/1
e-mail: va_chernobrivets@student.mpgu.edu

^бИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
119334, Москва, улица Косыгина, 4

^сСколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой бул., 30, стр. 1

Физико-химические свойства фталоцианинов существенно зависят от их агрегационной формы и межмолекулярных взаимодействий. Наиболее перспективными свойствами обладают соединения, в которых фталоцианиновые макроциклы упаковываются в стопки, слои или цепочки.

При адсорбции молекул фталоцианина на наноструктурированную поверхность с последующей их агрегацией возможно образование новых гибридных материалов с необычными оптическими свойствами. Особый интерес представляет определение формы нахождения хромофорных молекул, так как спектральные свойства отдельных молекул и их цепочек, образованных в результате агрегации, различны¹. В настоящей работе получен и охарактеризован новый материал на основе алюминиевого фталоцианина $\text{AlOHPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ и серебряных нанопроволок.

В данной работе молекулы фталоцианина в составе гибридного наноматериала на основе нанопроволок из серебра, различающихся толщиной, были сравнительно изучены методами электронной абсорбционной спектроскопии, спектрофлуориметрии, а также методом комбинационного рассеяния света (в том числе SERS). Было показано, что, при возбуждении SERS-спектра лазерным излучением малой мощности и большой, происходит перераспределение интенсивностей, что говорит о том, что происходит возбуждение разных колебательных мод.

Литература

1. Зиминов А.В., Рамш С.М., Спиридонов И.Г., Юрре Т.А., Бутхузи Т.Г., Туриев А.М., Вестник Санкт-Петербургского университета, 2009, 4, 95.

Работа выполнена в рамках проекта «Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов» (122122600056-9).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАВОЛЬФРАМОМАНГАТА АММОНИЯ И ФТАЛОЦИАНИНОВ

Чернобривец В.А.^а, Китушина Е.В.^{а,б}, Орешкина А.В.^а, Лобанов А.В.^{а,б}

*^аМосковский педагогический государственный университет,
119991, Москва, улица Малая Пироговская, 1/1
e-mail: va_chernobrivets@student.mpgu.edu*

*^бИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
119334, Москва, улица Косыгина, 4*

Фталоцианины – макрогетероциклические соединения с уникальным и весьма многообразным арсеналом свойств¹. В настоящее время проводятся исследования по солюбилизации гидрофобных молекул фталоцианинов в водных средах. В данной работе рассматривается взаимодействие фталоцианинов с водорастворимыми гетерополисоединениями (ГПС). Анионы ГПС обладают высокими гидрофильными свойствами и имеют несколько координационных центров различного типа.

В работе проводилось сравнительно исследование взаимодействия фталоцианина цинка и хлорированного фталоцианина алюминия с гексавольфрамоманганатом аммония $(\text{NH}_4)_4[\text{MnW}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в водных средах. Образование гибридных органо-неорганических структур наблюдали методом электронной абсорбционной спектроскопии и спектрофлуориметрии.

Сравнение спектров индивидуальных соединений и их гибридных структур в концентрационном ряду растворов, начальной концентрацией которых является 10^{-6} моль/л, показывает, что совместное нахождение в растворе органического и неорганического компонента приводит к образованию координационных соединений. Экспериментальные данные показали, что гибридные комплексы имеют стехиометрический состав 1:1 и характеризуются константой связывания 10^4 - 10^5 л/моль. Эти значения находятся в согласии с данными по тушению флуоресценции и величиной константы Штерна-Фольмера.

Литература

1. Lukyanets E.A., Nemykin V.N. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2010, **14**, 1.

Работа выполнена в рамках проекта «Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов» (122122600056-9).

1,8- И 4,5-ДИАЗАФЛУОРЕНИЛИДЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

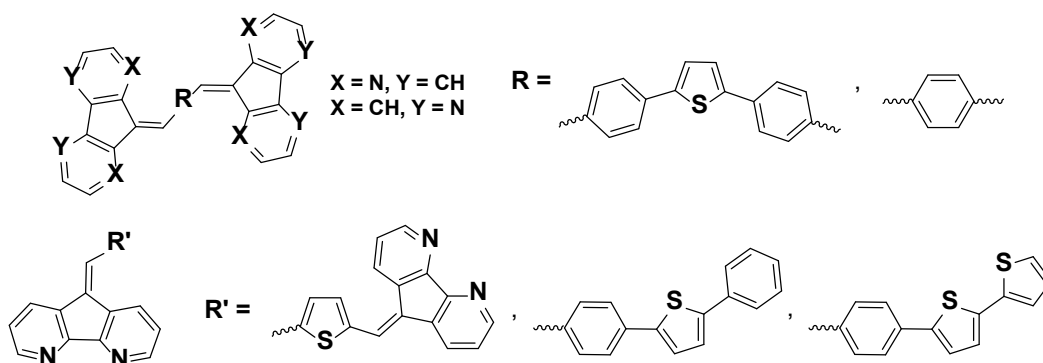
Чешкина Д.С., Беккер К.С., Казанцев М.С.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9,
e-mail: dasha.cheshkina@yandex.ru

Производные флуоренилидена, такие как 2,5-бис((9H-флуорен-9-илиден)метил)арилены, обладают высокой конформационной подвижностью, полиморфизмом и агрегационно-индуцируемой люминесценцией¹. Такие материалы находят применение в светоизлучающих устройствах, сенсорах, в работах по биовизуализации и др.

Замена некоторых атомов углерода в составе флуоренового фрагмента на более электроноакцепторные атомы азота приводит к изменению физико-химических свойств. Например, производные 4,5-диазафлуоренилидена могут обладать хелатирующей способностью, что необходимо для получения координационных соединений на их основе². Производные 1,8-диазафлуоренилидена, в свою очередь, могут образовывать планарные структуры, благодаря внутримолекулярным нековалентным взаимодействиям.

В настоящей работе разработаны подходы к синтезу 1,8- и 4,5-диазафлуоренилиденовых производных, изображенных ниже, а также изучены их физико-химические свойства. Показано, что некоторые из полученных соединений обладают агрегационно-индуцируемой эмиссией; квантовый выход в кристаллическом состоянии достигает 10%. Также на основе 4,5-диазафлуоренов были получены координационные соединения.



Литература

1. M.S. Kazantsev, A.A.Sonina, I.P., Koskin, et.al., Mater. Chem. Front., 2019, 3, 1545-1554. 2. V.T. Annibale, D.Song. Dalton Transactions, 2016, 45, 32-49.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-10015.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЦИДНЫХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНИДИНА

Шагиданова М.И.^{а,б}, Шкинёв П.Д.^{а,б}, Дроздов Ф.В.^{а,б}, Музафаров А.М.^ф

*^аИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
117393, Москва, Профсоюзная улица, 70*

*^бМосковский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана,
105005, Москва, 2-я Бауманская улица, дом 5, строение 1
e-mail: shagidanova.marina@bk.ru*

В настоящий момент остро стоит проблема бактериальной колонизации покрытий и последующим образованием бактериальных пленок. Чрезмерное использование антибиотиков привело к тому, что многие микроорганизмы приобрели устойчивые к антибиотикам гены¹.

Эффективное решение этих проблем - создание антибактериальных покрытий. Особое внимание привлекают полимерные покрытия на основе гуанидина, обладающие антибактериальными свойствами².

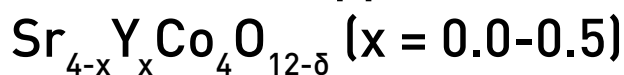
Нами были разработаны методики синтеза кремнийорганических производных тетраметилгуанидина (ТМГ). Была разработана методика нанесения покрытий на основе синтезированного вещества. Покрытия наносились на стекло, металл и керамику. Исследования полученных образцов на антибактериальные свойства установили, что покрытия на основе ТМГ подавляют рост как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий.

Литература

1. Yiran Li, Hui Zhao a, Tao Li a, Dawei Shang b, Limin Wu b, Ning Guan b, Shaohua W. Quaternary ammonium salts functionalized cotton fibers with highly effective and durable antibacterial performances for daily healthcare textile applications // Industrial crops and products, 2023 – p. 202
2. K. Peng, T. Zou, W. Ding, R. Wang. Development of contact-killing non-leaching antimicrobial guanidyl-functionalized polymers via click chemistry // Royal society of chemistry, 2017 – p. 24903

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-13-00459).

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



Шадрина М.А., Сунцов А.Ю., Кожевников В.Л.

*Институт химии твердого тела Российской Академии Наук,
620099, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
e-mail: shadrina.ihim@mail.ru*

Характерной особенностью перовскитоподобных кобальтитов является небольшая разница энергий для состояний с различными значениями заряда и спина ионов кобальта, что приводит к аномалиям магнитных и транспортных свойств. В области повышенных температур, кобальтиты отличаются большой нестехиометрией по кислороду, высокими параметрами кислород-ионной и электронной проводимости и электрокаталитической активностью. В этой связи вызывает интерес недавнее сообщение авторов¹ о свойствах твердых растворов $\text{Sr}_{4-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{12-\delta}$ при $T < 300$ К. При более высоких температурах физико-химические свойства данных материалов остаются неизученными.

В данной работе исследуются термодинамические и транспортные характеристики кобальтитов $\text{Sr}_{4-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{12-\delta}$, где $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.5 . Материалы синтезированы глицерин-нитратным методом с отжигом на воздухе при 1473 К. С использованием метода порошковой рентгеновской дифракции установлено, что при $x = 0.1$ структура является гексагональной (пр. гр. $R\bar{3}2$). При увеличении содержания иттрия наблюдается переход в кубическую структуру (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Абсолютное значение индекса кислородной нестехиометрии определяли с помощью полного восстановления образцов в потоке газовой смеси 5% H_2 –95%Ar. Для изучения изменений содержания кислорода от температуры на воздухе, а также линейного расширения использовали методы термогравиметрического анализа и дилатометрии, соответственно. Измерения электропроводности и коэффициента Зеебека, а также равновесного содержания кислорода при вариациях парциального давления кислорода и температуры проводили четырехзондовым методом и кулонометрическим титрованием, соответственно. Полученные данные обсуждаются в рамках теории поляронного электропереноса и статистико-термодинамического анализа квази-химических реакций дефектов структуры.

Литература

1. Hongyuan Song et al. Dalton Trans., 2023, 52, 4398-4406.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-12-00129).

ПРОЦЕСС ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ ПЕРОВСКИТОВ $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) В УСЛОВИЯХ ХЕМОЦИКЛИРОВАНИЯ

Шаламова А.М., Сунцов А.Ю.

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии Наук,
 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
 e-mail: shalamova@ihim.uran.ru*

Безвоздушное окисление углеводородов является перспективной технологией для обезуглероживания окружающей среды. В качестве функциональных материалов используют так называемые аккумуляторы кислорода, которые должны обладать термодинамической и фазовой стабильностью в условиях окислительно-восстановительных реакций, а также широким диапазоном кислородной нестехиометрии.

Двойные упорядоченные манганиты обладают уникальным сочетанием функциональных характеристик, определяющих их высокий потенциал в области разработок кислородных аккумуляторов. В данной работе были изучены особенности упорядочения и границы стабильности фаз посредством сочетания методов термогравиметрии с контролем структурных характеристик материалов с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Было показано, что упорядочение А-подрешетки в воздушной атмосфере сохраняется при температурах до 800 °С, однако, дальнейший нагрев провоцирует активное разупорядочение манганитов, вплоть до максимальной концентрации разупорядоченной фазы $\text{Ln}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$, наблюдаемой в области температур 1200–1300 °С.

Сочетанием методом кулонометрического титрования и термогравиметрии были определены равновесные значения содержания кислорода в кристалле в зависимости от парциального давления кислорода и температуры. Было определено, что двойные манганиты состава $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ способны обратимо обмениваться кислородом с газовой атмосферой в диапазоне $0 \leq \delta \leq 1$. Также были построены модели дефектообразования для двух стабильных областей с разной кислородной нестехиометрией, и структурными особенностями. Были рассчитаны термодинамические параметры образования дефектов. Установлено, что энтальпия реакции восстановления катиона В-подрешетки варьируется в зависимости от радиуса лантаноида, более крупные катионы в А-подрешетке требуют большей энергии для высвобождения иона кислорода из решетки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-19-00129.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО-ОБОЛОЧКА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ИНГИБИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

Шамсутдинов А.Ш.^а, Вальцифер И.В.^а, Хуо Ян^б

^а*«Институт технической химии УрО РАН» –
филиал ПФИЦ УрО РАН, 614013, Пермь, ул. Академика Королева 3, Россия,
e-mail: shamsutdinov.a@itcras.ru*

^б*Колледж аэрокосмического и гражданского строительства,
Харбинский инженерный университет, Харбин, Китай*

Актуальной проблемой является несовершенство существующих огнетушащих порошковых составов как в части подавления пламени, так и эксплуатационных характеристик^{1,2}. В связи с этим данное исследование сфокусировано на разработке подхода к созданию нового поколения гетерогенных ингибиторов горения способных к самоорганизации в процессе синтеза с формированием структуры «ядро-оболочка», а также оценке активности получаемых композиционных материалов в процессе прерывания реакций горения.

В основе предлагаемого синтеза лежит метод распылительной сушки, позволяющий реализовать получение частиц сферической формы по типу «ядро-оболочка». В качестве ядра используется моноаммонийфосфат, оболочка сформирована из наночастиц гидроксида магния. Данный подход позволяет усилить эффект ингибирования реакций горения: с помощью продуктов разложения моноаммонийфосфата – полифосфорной кислоты – происходит обрыв цепных реакций горения и задерживание диффузии кислорода из внешней среды к зоне возгорания, в то время как с помощью эндотермической реакции разложения (~1400 Дж/г) гидроксида магния происходит охлаждение зоны горения в результате выделяющихся паров воды (~80 мл/г). Кроме того, сформированная оболочка из поверхностно-модифицированных наночастиц гидроксида магния, позволяет, с одной стороны, эффективно защитить ядро композита от действия влаги воздуха, минимизировав вероятность агломерации частиц, с другой стороны, значительно снизить силы межчастичного взаимодействия порошковой системы, что позволит исключить использование дополнительных инертных функциональных добавок, используемых для снижения реологических параметров с целью повышения текучести порошков.

Литература

1. Wang X., J. Phys.: Conf. Ser., 2023, 2539.
2. Nolan D. Handbook of fire and explosion protection engineering principles for oil, gas, chemical, and related facilities. – Gulf Professional Publishing, 2019. – P. 522.

УЛУЧШЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ДОФЕТИЛИДА С ПОМОЩЬЮ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ: РАСТВОРЫ И ТВЕРДЫЕ ДИСПЕРСИИ

Шарапова А.В., Ольхович М.В, Краснова Е.А.

*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской Академии Наук,
153045 г. Иваново, ул. Академическая, д. 1,
e-mail: avs@isc-ras.ru*

Дофетилид (DFT) – современный антиаритмический препарат, используемый для лечения кардиоваскулярных патологий. Вследствие низкой растворимости данного лекарственного соединения, для достижения терапевтических действия требуется введение высоких доз DFT, что вызывает серьезные побочные явления. Перспективным подходом повышения эффективности лекарств, при одновременном снижении нежелательных последствий, является использование циклодекстринов (CD) как солюбилизаторов и систем доставки. Циклодекстрины представляют собой циклические олигосахариды, которые благодаря наличию макроциклической полости, способны инкапсулировать молекулы биоактивных соединений и, таким образом, повышать их растворимость и биологическую доступность.

Цель данного исследования заключалась в оценке способности комплексообразования дофетилида с нативным и модифицированными циклодекстринами в растворе и твердом состоянии. Диаграммы фазовой растворимости DFT в присутствии циклодекстринов были построены в буферных растворах с физиологическими значениями pH (2.0 и 7.4). Установлено, что солюбилизирующее действие циклодекстринов более эффективно в нейтральной среде: водная растворимость DFT в присутствии β -циклодекстрина (β -CD), 2-гидроксипропил- β -циклодекстрина (HP- β -CD) и сульфобутил- β -циклодекстрина (SBE- β -CD) увеличилась в 3.6, 11.8 и 18.1 раз, соответственно. Константы устойчивости комплексов DFT/HP- β -CD и DFT/SBE- β -CD имеют оптимальные значения для улучшения биодоступности и стабильности гидрофобных лекарств: 344 M^{-1} и 429 M^{-1} . Образование аморфных твердых дисперсий DFT/ β -CD, DFT/HP- β -CD и DFT/SBE- β -CD, полученных методом перемола, подтверждено комплексом физико-химических методов (ИК-спектроскопией, РФА, ДСК, ТГ и СЭМ). Установлено, что растворимость и скорость растворения DFT в составе твердых дисперсий повышаются. Сделано заключение, что наиболее перспективным подходом повышения биодоступности DFT будет создание парентеральных лекарственных форм с использованием модифицированных циклодекстринов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00193.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ АДСОРБЦИИ Ln^{3+} ГЕТЕРОДОПИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ МЕТОДОМ ЭНЕРГОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ

Шашурин Д.А.^а, Суслова Е.В.^б, Каримова М.О.^б, Шелков Г.А.^в

^а*Факультет фундаментальной медицины МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ломоносовский пр., 27, стр. 1
e-mail: shashurin@mail.ru*

^б*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские Горы, д.1, стр. 9*

^в*Объединенный институт ядерных исследований,
141980, Дубна, ул. Джоллио-Кюри, 6*

Компьютерная томография (КТ) является наиболее часто применяемым неинвазивным и неразрушающим методом исследования и визуализации строения живых и неживых объектов. Полупроводниковые энергочувствительные детекторы существенно расширяют возможности метода и позволяют реконструировать структуру объекта с учетом химического состава каждого вокселя¹. В настоящей работе предложено использовать метод ЭКТ для неразрушающего исследования процессов адсорбции в фильтрующих системах на примере визуализации адсорбции Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) на поверхностях малослойных, окисленных и/или гетеродопированных атомами азота или фосфора графитовых фрагментов (МГФ), а также аморфного SiO_2 .

Образцы адсорбентов МГФ, N-, P-МГФ получали пиролитическим разложением гексана, ацетонитрила или раствора PPh_3 в толуоле при 900 °С в присутствии темплата MgO . Окисление проводили раствором или парами кипящей азотной кислоты. Аморфный SiO_2 получали из золы рисовой шелухи или при каталитическом гидролизе тетраэтоксисилана.

Исследования методом ЭКТ проводили с использованием фантомов, имитирующих фильтрующие системы. К навескам адсорбентов прибавляли раствор $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, суспензии перемешивали в течение суток, фильтровали и сушили. Образцы сканировали и реконструировали с распознаванием зон с высоким содержанием воды и Ln^{3+} . Была показана адсорбция воды и Ln^{3+} на поверхности P-МГФ и в меньшей степени SiO_2 .

Литература

1. Yeh B.M., FitzGerald P.F., Edic P.M., Lambert J.W., et al. Adv. Drug Delivery Rev. 2017, 113, 201.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-15-00072.

КОНЬЮГАТЫ ФЕНОЛОВ С γ -AlOOH – ЭФФЕКТИВНЫЕ БИОСОВМЕСТИМЫЕ НАНОАНТИОКСИДАНТЫ

Шевченко О.Г.,^a Мартаков И.С.^b

^aИнститут биологии Коми НЦ УрО РАН, 167982,
г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28,
e-mail: shevchenko@ib.komisc.ru

^bИнститут химии Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар ул. Первомайская, 48

Молекулярные формы природных фенольных антиоксидантов обладают ограниченной фармакологической эффективностью ввиду низкой биодоступности, биосовместимости и стабильности. Одно из перспективных направлений их практического применения связано с иммобилизацией на наночастицах псевдобемита (γ -AlOOH), обладающих необходимой химической и коллоидной стабильностью, нетоксичностью.

В настоящем исследовании для модификации наночастиц γ -AlOOH использовали галловую, кофейную и феруловую кислоты, а также куркумин. Возможный механизм связывания фенольных соединений с γ -AlOOH – ковалентные и электростатические взаимодействия.



Рисунок 1. Предложенные механизмы образования конъюгатов

Синтезированные псевдобемит-фенольные конъюгаты отличаются хорошей растворимостью и биосовместимостью, проявляют высокую антиоксидантную активность в тест-системах различной степени сложности, включая клеточные (эритроциты млекопитающих). Полученные наноантиоксиданты перспективны для дальнейшего углубленного изучения и биомедицинского применения. Представленный в докладе материал подробно описан в работах¹⁻³.

Литература

1. Martakov I.S., Shevchenko O.G., Torlopov M.A., Gerasimov E.Yu., Sitnikov P. A. Journal of Inorganic Biochemistry, 2019, V. 199, 110782.
2. Martakov I.S., Shevchenko O.G. Journal of Inorganic Biochemistry, Volume 210, 2020, 111168.
3. Martakov I.S., Shevchenko O.G., Torlopov M.A., Sitnikov P.A. Journal of Molecular Structure, 2022, V. 1248, 131471.

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ГИДРОКСИДА ИТТРИЯ И ПОРФИРИНИЛФОСФОНАТОВ КАК СОРБЕНТЫ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ИЗ ВОДЫ

Шейченко Е.Д.^{1,2}, Япрынцева А.Д.¹, Волостных М.В.³

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 1
19991, Москва, Ленинский проспект, 31
e-mail: kseterina@yandex.ru*

² *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
101000, Москва, ул. Мясницкая, 20*

³ *Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31к4*

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) — новый класс слоистых неорганических анионообменных материалов, значительный интерес к которым связан с возможностью сочетания люминесцентных, магнитных и каталитических свойств лантанидов и интеркалированных анионов для создания многофункциональных материалов на их основе соединений. Перспективным классом для интеркаляции в СГ РЗЭ являются водорастворимые порфирины. Гибридные органо-неорганические материалы, полученные комбинацией порфиринов с разными неорганическими матрицами, в том числе слоистыми, имеют высокий потенциал применения в различных областях науки, например, в солнечной энергетике, фотодинамической терапии, биовизуализации и др.

Ранее в СГ РЗЭ были интеркалированы водорастворимые анионные порфирины, содержащих $-\text{SO}_3^-$ функциональную терминальную группу, что привело к повышению термической стабильности и изменению их фотоактивных и ферментоподобных свойств. Существует проблема вымывания порфирина из гибридных материалов, одним из способов решения которой является использование порфиринов, содержащих якорные группы (например, порфиринилфосфонаты). Целью данной работы стало получение новых гибридных материалов на основе тетразамещенных [(гидроксоэтоксифосфорил)фенил]порфиринов и их металлокомплексов со слоистым гидроксидом иттрия.

Впервые исследовано взаимодействие порфиринил(моноэфир)фосфонатов со слоистым гидроксидом иттрия. Продемонстрировано, что полученные гибридные материалы способны сорбировать катионный краситель метиленовый синий из водных растворов. Полученный результат открывает перспективу применения новых композитов в качестве сорбентов для удаления органических загрязнителей из воды.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОХ РАН

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И СВОЙСТВА ИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА РАЗНЫХ КЛАССОВ

Шенцева И.А.

*Институт неорганической химии им А.В. Николаева Сибирского Отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3
e-mail: irina.shents@gmail.com*

Галогенидные комплексы р-элементов интересны из-за своего структурного разнообразия и физико-химических свойств, которые могут быть использованы в качестве компонентов солнечных элементов. Ключевыми являются исследования соединений на основе иодида свинца. Создание бессвинцовых солнечных элементов является важным направлением, поскольку свинец и его соединения могут быть токсичными и нестабильными по отношению к факторам окружающей среды. Эти проблемы требуют дальнейшего исследования и разработки новых подходов к синтезу и изучению галогенидных комплексов р-элементов (например, комплексов висмута). Особенный интерес представляют гетерометаллические соединения висмута(III) с одновалентным металлом, где возможно получение как трёхмерных, так и двухмерных анионов¹.

В рамках данной работы эксперименты направлены на получение гетерометаллических иодидных комплексов висмута с медью и серебром. В результате, в зависимости от модификации органического катиона на основе пиридина и 1,п-бис(пиридил)алканов, образуются соединения висмута разных классов. В докладе обсуждаются структурные особенности и оптические свойства полученных соединений.

Литература

1. Z. Jin, Z. Zhang, J. Xiu, H. Song, T. Gatti, and Z. He, "A critical review on bismuth and antimony halide based perovskites and their derivatives for photovoltaic applications: recent advances and challenges," J. Mater. Chem. A, vol. 8, no. 32, pp. 16166–16188, 2020

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-10054.

ГИДРОПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПАРА-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА

Шестакова А.И., Баёв Е.И., Курганова Е.А., Фролов А.С.

Ярославский государственный технический университет,
150023, Ярославль, Московский проспект, 88,
e-mail: shestakovaai.19@edu.ystu.ru

Реализованные в промышленности способы получения циклогексанона (ЦГ-она) и *пара-трет*-бутилфенола (ПТБФ) обладают рядом технологических ограничений. Так окисление циклогексана до смеси циклогексана и циклогексанола протекает в жёстких условиях с малой конверсией 3-5 % при селективности образования продуктов 70-75 %¹. Алкилирование же фенола изобутиленом на производстве осуществляется в присутствии ионообменных смол. Несмотря на высокий выход такая технология обладает и существенными недостатками: необходимость регенерации катализатора, образование изомеров ПТБФ с близкими и высокими температурами кипения, что затрудняет выделение целевого соединения². На решение указанных проблем направлен разрабатываемый нами альтернативный способ получения ПТБФ и ЦГ-она, заключающийся в синтезе *пара-трет*-бутилциклогексилбензола (ПТБЦГБ), окислении ПТБЦГБ до гидропероксида, кислотное разложение которого протекает с образованием ПТБФ и ЦГ-она.

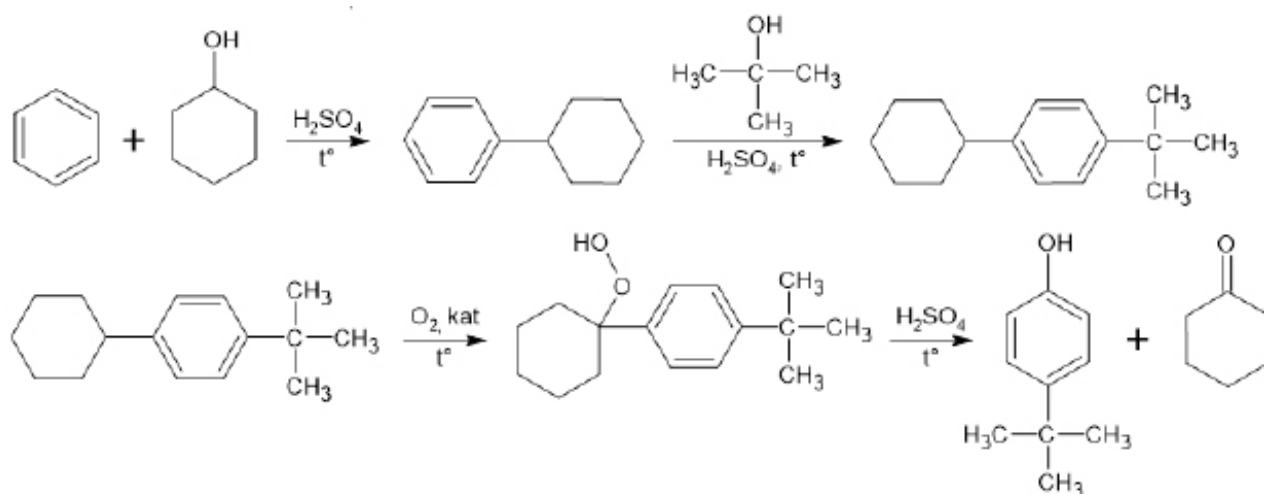


Схема 1. Гидропероксидный способ совместного получения циклогексанона и *пара-трет*-бутилфенола.

Исследованы основные стадии предлагаемого способа, идентифицированы промежуточные и целевые соединения с помощью газо-жидкостной хроматографии, ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии.

Литература

1. Фролов А.С., Курганова Е.А., Яркина Е.М., Лебедева Н.В., Кошель Г.Н., Каленова А.С. *Тонкие химические технологии*, 2018, **13**(4), 50-57.
2. Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Хаджиев С.Н. *Нефтехимия*, 2017, **57**(4), 453-456.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА ДЛЯ ЗАДАЧ ПОГЛОЩЕНИЯ CO₂

Шешковас А.Ж., Веселовская Ж.В., Рогов. В.А.

*Институт катализа им. Борескова СО РАН,
 630090, Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д.5,
 e-mail: sheshkovas@catalysis.ru*

В последние годы большое внимание уделяется направлению по сокращению выбросов парниковых газов, в частности, CO₂. Такой интерес вызван повышением концентрации CO₂ в атмосфере, что негативно сказывается на окружающей среде и здоровье человека. CO₂ можно удалять из газовых смесей при помощи различных сорбционных технологий. Одним из наиболее перспективных химических сорбентов CO₂ является разветвленный полиэтиленимин (ПЭИ). Большое количество аминогрупп в составе ПЭИ способствует высокой сорбционной ёмкости материала (~ 365 мг(CO₂/г(ПЭИ)), однако данный полимер является вязкой жидкостью, что заметно снижает скорость поглощения CO₂, из-за чего в чистом виде его использование затруднено. Для улучшения динамики хемосорбции ПЭИ диспергируют в порах носителей с развитой пористой структурой.

В качестве носителей в работе были использованы пористые Al₂O₃, SiO₂, Zr-Si аэрогели и полимерные матрицы (PMMA, SDVB). Целью работы было изучить зависимость характеристик поглощения CO₂ полученными композитными материалами от выбора носителя. Композитные сорбенты были синтезированы путем пропитки носителя спиртовыми растворами ПЭИ с дальнейшим упариванием растворителя. Сорбционные характеристики полученных материалов были исследованы методами термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии. Эксперименты проводили при 30°C в токе газовой смеси 85% He/15% CO₂. По результатам работы были определены наиболее эффективные носители для ПЭИ: PMMA и SDVB. Так, эффективность использования активного компонента в порах SDVB достигает значения 339 мг(-CO₂/г(ПЭИ)). Тестирование материалов в адсорбционных циклах «сорбция(30°C)/десорбция(100°C)» показало их стабильность (сохраняется 99% от начальной ёмкости за 10 циклов). Тепловые затраты на регенерацию образцов по расчётам составили ~ 2,9-3,5 кДж/г(CO₂). Можно заключить, что полученные материалы являются перспективным для использования в технологиях улавливания CO₂ ввиду их высокой сорбционной ёмкости, стабильности и низких энергозатрат на регенерацию.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 23-23-10080, <https://rscf.ru/project/23-23-10080/>) и Новосибирской области (соглашение № р-47 от 03.04.2023).

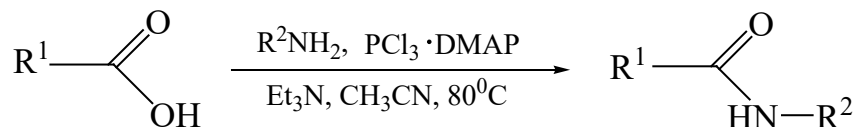
ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА ТРИХЛОРИДА ФОСФОРА С DMAP ДЛЯ ОДНОРЕАКТОРНОГО СИНТЕЗА АМИДОВ И АМИДИНОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ПСИХОТРОПНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Шишкин Е.В., Бутов Г.М., Попов Ю.В.

Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28
e-mail: shishkin@vstu.ru

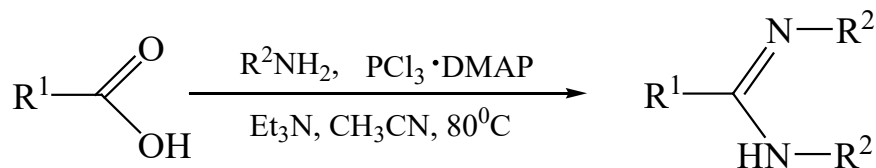
Существующие методы получения амидов и амидинов обладают существенным недостатком, связанным с многостадийностью процесса, включают синтез хлорангидридов карбоновых и имидовых кислот¹ и, как следствие, выход целевых соединений в пересчете на исходную карбоновую кислоту оказывается невысоким. В настоящем исследовании разработаны превращения бензойной и 1-адамантанкарбоновой кислот для получения амидов и амидинов в одну стадию без выделения и очистки промежуточных веществ.

Амиды кислот синтезировали в присутствии комплекса трихлорида фосфора с DMAP, полученного *in situ* в среде ацетонитрила при мольном соотношении реагентов $R^1COOH:PCl_3:DMAP:R^2NH_2:Et_3N=1:1:1:1$ в одну стадию при температуре 80 °С в течение 2 ч:



$R^1 = Ph, Ad$; $R^2 = Ph, p-BuC_6H_4, m-NO_2C_6H_4, p-NO_2C_6H_4, p-BrC_6H_4, p-ClC_6H_4, o-MeC_6H_4, m-MeC_6H_4, p-MeC_6H_4, p-MeOC_6H_4, Ph-CH_2$

Амидины получали в условиях, описанных выше, при мольном соотношении $R^1COOH:PCl_3:DMAP:R^2N-H_2:Et_3N=1:1,5:1,5:3:1$ в течение 8 ч:



$R^1 = Ph, Ad$; $R^2 = Ph, o-MeC_6H_4, m-MeC_6H_4, p-MeC_6H_4, p-OMeC_6H_4, o-PrC_6H_4, p-ClC_6H_4$

Таким образом установлено, что комплекс трихлорида фосфора с DMAP, позволяет получать вторичные амиды и амидины из карбоновых кислот и ариламинов в одну стадию с выходами 62-94% и 78-95% соответственно. Установлено, что синтезированные соединения в ряду адамантана обладают психотропной (анксиолитической) активностью.

Литература

1. Шишкин Е.В., Во Т.Л.К., Попов Ю.В., Зотов Ю.Л., Нгуен Т.Л., Шишкин В.Е.// Журнал органической химии. 2021. Т. 57. № 5. С. 747-750. DOI: 10.31857/S0514749221050086.

НОВЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДОВ И ТЕЛЛУРИДОВ

Шуклов И.А.

*Московский физико-технический институт (НИУ).
Долгопрудный, Институтский пер.9, 141701, Россия.
e-mail: shuklov.ia@mipt.ru*

Селениды и теллуриды свинца и ртути обладают шириной запрещенной зоны от 0 эВ для HgTe до 0.32 эВ для PbTe объемных материалов при н.у.. Эти свойства дают тонким пленкам на основе коллоидных квантовых точек (ККТ) халькогенидов потенциал для использования в фотодетекторах для диапазона от ближнего до среднего ИК для HgSe/PbSe и дальнего ИК для HgTe¹. Уникальное сочетание физических свойств делает их перспективными материалами для создания фотодетекторов и электролюминесцентных устройств².

Широкое практическое применение коллоидных квантовых точек данных селенидов и теллуридов сдерживается отсутствием надежных и экономичных методов получения ККТ для разных диапазонов спектра с хорошей коллоидной стабильностью и узким распределением по размерам.³

Раствор трициклогексилфосфин теллурида впервые применен для получения ККТ HgTe в качестве прекурсора теллура. Этот реагент удобен в использовании, а также обеспечивает высокую воспроизводимость синтезов ККТ по сравнению с раствором теллура в триоктилфосфине.⁴ С его помощью получены образцы ККТ HgTe с максимумом экситонного пика от 1.380 мкм до 2.8 мкм.

Предложен и успешно протестирован в получении ККТ PbSe и HgSe реагента на основе селена и децена-1.⁵ К преимуществам данного реагента относится стабильность к окислению на воздухе.

Литература

1. Пономаренко В.П., Попов В.П., Шуклов И.А., Иванов В.В., Разумов В.Ф. *Успехи химии*, 2024, **93**, RCR5113.
2. García de Arquer F. P., Talapin D. V., Klimov V. I., Arakawa Y., Bayer M., Sargent E. H. *Science*, 2021, **373**, eaaz8541.
3. Ganeev R. A., Shuklov I. A., Zvyagin A. I., Dyomkin D. V., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Lizunova A. A., Perepukhov A. M., Popov V. S., Razumov V. F. *Optics Express*, 2021, **29**, 16710.
4. Shuklov I. A., Mardini A. A., Skabitsky I. V., Dubrovina N. V., Perepukhov A. M., Lizunova S. A., Razumov V. F. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2023, **35**, 101020.
6. Shuklov I. A., T. Milenkovich T., Majorova A.V., Seraya O. et al. *Прикладная физика*. 2024, 43.

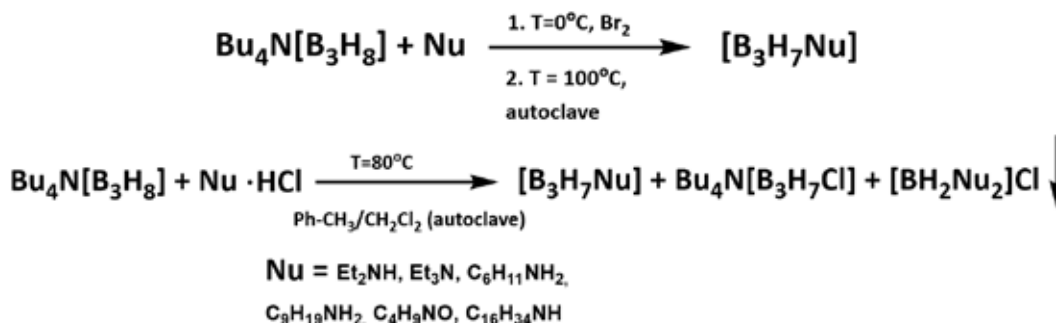
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00300.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОКТАГИДРОТРИБОРАТНОГО АНИОНА

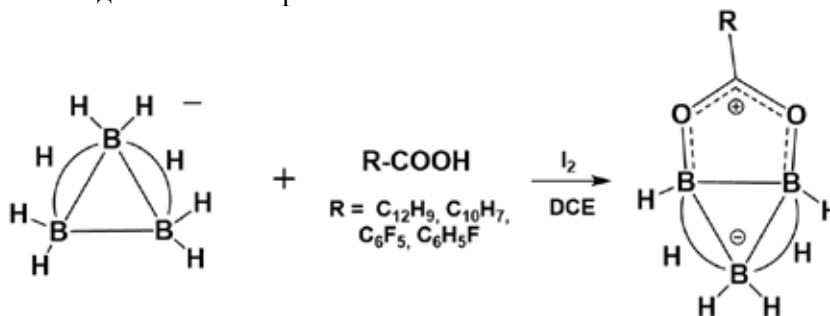
**Шуляк А.Т., Лукошкова А.А., Селиванов Н.А.,
Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31,
e-mail: at.shulyak@yandex.ru*

Анион $[B_3H_8]^-$, обладая ароматической структурой, способен вступать в реакции нуклеофильного замещения гидроксида с образованием замещенных производных вида $[B_3H_7Nu]$. Эти реакции представляют собой сложный многофакторный процесс, однако в ходе данной работы был получен ряд замещенных производных с различными аминами (диэтиламин, морфолин, изонониламин, диоксиламин, циклогексиламин) с использованием гидрохлоридов указанных аминов, а также в присутствии брома.



Известно, что октагидротриборат способен взаимодействовать с карбоновыми кислотами с образованием нейтральных дизамещенных производных¹. Такие соединения образуют прочную сопряженную систему, что делает данные соединения достаточно устойчивыми. В ходе работы был получен ряд дизамещенных производных с ароматическими карбоновыми кислотами, а также с кислотами, содержащими несколько нуклеофильных центров, разработаны направленные методы синтеза дизамещенных и монозамещенных производных, что расширяет возможности их дальнейшего применения.



Литература

1. H. Binder, B. Brellochs, B. Frei, A. Simon, B. Hettich. *Chem. Ber.* 122 (1989) 1049- 1056

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МОДИФИКАЦИИ И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ КОБАЛЬТИТА ТЕРБИЯ-БАРИЯ

**Яговитин Р.Е., Иванов И.Л., Цветков Д.С.,
Малышкин Д.А., Середа В.В., Зуев А.Ю.**

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, ул. Мира 19, 620002,
e-mail: roman.iagovitin@urfu.ru*

Двойные перовскиты с общей формулой $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где R – редкоземельный металл, являются объектами многочисленных исследований с конца 20 в. Указанные оксиды являются перспективными материалами для создания катодов твердооксидных топливных элементов. В настоящей работе представлены результаты изучения особенностей кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии кобальтита тербия-бария $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

Сложный оксид был получен по классической керамической технологии. В качестве реагентов были использованы Tb_4O_7 , BaCO_3 и Co_3O_4 . Аттестация продукта синтеза и изучение природы его высокотемпературных модификаций проводились методом дифракции рентгеновского излучения. Температуры фазовых переходов кобальтита тербия-бария были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Кислородная нестехиометрия сложного оксида была изучена методом термогравиметрического анализа.

Показано, что синтезированный кобальтит тербия-бария имеет орторомбическую элементарную ячейку с пространственной группой $Pmmm$. Изучение устойчивости кобальтита тербия-бария позволило сделать вывод, что данный оксид обладает кинетической устойчивостью при температурах ниже 600 °С и термодинамической неустойчивостью при 800 °С. На воздухе при 70 °С кобальтит претерпевает фазовый переход из одной орторомбической модификации в другую с сохранением пространственной группы. Данный переход сопровождается существенным изменением электропроводности образца. При 390 °С на воздухе происходит превращение орторомбической модификации в тетрагональную с пространственной группой $P4/mmm$, что сопровождается скачкообразным изменением содержания кислорода в оксиде.

Для кобальтита тербия-бария была построена равновесная $\delta - p\text{O}_2 - T$ диаграмма. Для описания диаграммы была предложена модель дефектной структуры сложного оксида. В основу модели заложены реакция выделения кислорода из решетки оксида и реакция диспропорционирования атомов Co^{3+} . В результате верификации модели были определены термодинамические функции реакций, заложенных в основу модели.

СИНТЕЗ АДРЕСНОГО ЛИПИДА НА ОСНОВЕ ФОЛИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Яковлев О.А., Пучков П.А., Маслов М.А.

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
МИРЭА – Российский технологический университет,
119571, г. Москва, проспект Вернадского, 86
e-mail: Oleg216yan@yandex.ru*

Использование неселективных способов лечения рака приводит к негативному действию на здоровые клетки человека. Поэтому возникает потребность в разработке селективных методов, таких как генная терапия, которая основана на введении терапевтических нуклеиновых кислот (ТНК). Для их доставки используют различные системы доставки, в том числе катионные липосомы (КЛ).

КЛ обладают следующими преимуществами: сходством с химическим составом мембран клеток, низкой цитотоксичностью, возможностью варьирования размеров, низкой иммуногенностью, биodeградируемостью. Однако имеют низкую трансфицирующую активность. Для её повышения добавляют адресный липид в состав КЛ, который делает их нацеленными на определенные типы клеток.

Известно, что агрессивные или недифференцированные опухоли на поздних стадиях имеют повышенную плотность фолатных рецепторов, что дает возможность селективной доставки ТНК в опухолевые клетки¹. Для этого необходимо поверхность КЛ модифицировать липофильным производным фолиевой кислоты. В данной работе нами получен адресный липид на основе фолиевой кислоты.

Синтез осуществлялся в несколько стадий. В начале получали димиристилглицерин из коммерчески доступного аллилглицерина. Далее получали полиэтиленгликоль–содержащий липид по ранее описанному методу². Затем по терминальной аминогруппе вводили молекулу фолиевой кислоты в присутствии активирующих агентов, что приводило к целевому соединению.

Таким образом, был получен адресный липид, который будет использован для создания КЛ с последующим изучением физико-химических характеристик и эффективности доставки ТНК.

Литература

1. Kamaly N et al. *Bioconjugate Chem*, 2019, **20**, 648.
2. Шмендель Е.В., Маслов М.А., Зенкова М.А. *Патент 2683572, РФ*, 2019.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям по программе УМНИК в рамках договора 17456ГУ/2022 от 26.04.2022

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

**Ярошенко Ф.А.,^а Бурмистров В.А.,^а Луницкая Ю.А.,^а
Ульянов М.Н.,^а Белова К.Г.^б**

^аФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»,
454001, Челябинск, Братьев Кашириных 129,
e-mail: fyaroshenko@yandex.ru

^бФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»,
620075, Екатеринбург, проспект Ленина, 51

Одним из актуальных направлений в исследовании композитных мембран является улучшение свойств входящих в нее наночастиц¹ путем модификации их поверхности. В ряде работ описано влияние допирования гетеровалентных ионов на протонную проводимость неорганических частиц. При этом не в полной мере обсуждаются вопросы, касающиеся поверхности частиц и межфазных границ. В связи с этим представляет интерес проведение модификации поверхности частиц путем сокристаллизации различных фаз и исследование протонной проводимости полученных систем.

Для проведения данных исследований была выбрана сурьмяная кислота (СК), которая обладает протонной проводимостью² и позволяет проводить сокристаллизацию с гидратированными оксидами³ (ГО). Образцы были получены поочередной сокристаллизацией СК и солей прекурсоров ГО. Они представляли собой дисперсный порошок белого цвета со средним размером частиц 100 нм.

Исследования структуры полученных образцов, термической устойчивости, морфологии и протонной проводимости показали, что при поверхностной модификации частиц симметрия кристаллической решетки не изменяется и соответствует структуре типа пирохлора пр.гр.симм.Fd3m. При этом наблюдается изменение параметра элементарной ячейки, а также температур, соответствующих удалению газообразных продуктов при термолизе СК. На электронно-микроскопических фотографиях видны области формирования оболочек вокруг частиц СК, отличающихся по составу от самого ядра. В докладе обсуждаются вопросы, касающиеся влияния модификации частиц на протонную проводимость СК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-23-00140

Литература

1. Лысова А. А., Пономарев И.И., Ярославцев А.Б. Мембраны и мембранные технологии 2021, Т. 11, 4, 235.
2. Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А. Электрохимия 2015, Т. 51, 5, 455.
3. Yaroshenko F.A., Lupitskaya Y.A., Ulyanov M.N., Burmistrov V.A., Filonenko E.A., Galimov D.M., Uchaev D.A., Rubtsova E.V. Journal of Electrochemical Science and Engineering 2023, 13(6), 911.

Экологические проблемы планеты становятся все более значимыми и тревожащими, поэтому инновации, которые помогали бы эти проблемы решить, не просто привлекают интерес, а приобретают поистине глобальную актуальность. Сохранение окружающей среды и природных ресурсов для будущих поколений – суть новой этики прогресса.

ПРОГРЕСС, БЕЗОПАСНЫЙ ДЛЯ ПРИРОДЫ

Компания «ФосАгро» – лидер российской химической промышленности выступила с инициативой создания фонда для финансовой и научной поддержки перспективных ученых-химиков, в сферу интересов которых попадают охрана окружающей среды, здравоохранение, продовольствие, повышение энергоэффективности и рациональное использование природных ресурсов.

В 2013 году между ЮНЕСКО, Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC) и компанией «ФосАгро» было подписано соглашение о партнерстве в создании программы грантов для ученых, занимающихся так называемой «зеленой химией». Предметом этого направления в науке является создание производственных технологий и материалов, безопасных для природы и человека.

Так родился проект «Зеленая химия для жизни», помогающий талантливой молодежи не только материальными средствами для

продолжения исследовательской работы и реализации проектов, но и плодотворным общением со старшими коллегами – видными современными химиками, и организацией информационного обмена в научной среде. Это первый проект в истории ЮНЕСКО и ООН, реализуемый за счет средств российского бизнеса. ФосАгро выделила более \$2,5 млн на развитие и реализацию проекта.

ТРИНАДЦАТЬ МУДРЕЦОВ

Отбор заявок на участие в проекте – обязанность компетентного жюри, в которое входят 13 ученых из 11 стран. Проект-победитель должен соответствовать нескольким критериям. Оцениваются его научная новизна, глобальная и локальная значимость, соответствие принципам «зеленой химии», компетентность молодого ученого и его команды, оснащенность института и лабораторий, в которых предполагается вести проект. Качество работ очень высокое, и членам жюри приходится порой вступать в длительные диспуты по той или иной кандидатуре.

НАУЧНЫЙ ПОИСК БЕЗ ГРАНИЦ

В 2016 году был учрежден специальный грант за исследования в области применения фосфогипса. В 2019 году в штаб-квартире ЮНЕСКО в Париже в рамках открытия Года Периодической таблицы химических элементов было принято решение продлить грантовую программу «Зеленая химия для жизни».

Проблемы экологического характера, к сожалению, есть во всем мире, и во всем мире есть ученые, которые предлагают решения для многих из этих проблем методами и технологиями «зеленой химии». Это наглядно демонстрирует география проекта «Зеленая химия для жизни». За время реализации программы на рассмотрение жюри поступило более 1000 заявок, 55 грантов было присуждено молодым ученым из 33 стран. Самый главный результат грантовой программы – практическое применение разработок молодых исследователей.



ЖИЗНЬ ПОСЛЕ ГРАНТА

Дважды за первые 10 лет существования проекта победителями конкурса становились ученые из России. Одна из них – Галина Калашникова, заведующая лабораторией синтеза и исследования минералоподобных функциональных материалов Центра наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН. В 2019 году грант «Зеленая химия для жизни» был присужден проекту «Разработка универсального и экологичного метода гранулирования синтетических титаносиликатных материалов (сорбентов, катализаторов, регенерируемых матриц), полученных на основе отходов региональных горно-обогатительных и металлургических производств».

Галина Калашникова:

– В рамках проекта удалось опробовать 5 разных методов грануляции для новых материалов с широким функционалом свойств (сорбенты, катализаторы для органического синтеза, керамические матрицы), которые мы синтезируем именно в нашей лаборатории. Мы смогли выбрать наиболее подходящий метод получения гранул для каждого из них, а также приоритетные нетоксичные связующие. Полученные гранулы были опробованы в качестве сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов от радиоизотопов 137-цезия и 90-стронция совместно с лабораторией хроматографии радиоактивных элементов и станцией переработки радиоактивных отходов Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН.

Работа по проекту продолжается, несмотря на окончание действия гранта. Все полученные средства были потрачены только на выполнение основной задачи, благодаря чему мы приобрели необходимое оборудование, получили хороший опыт в работе с зарубежными коллегами и выстроили приоритетные направления дальнейшей совместной работы со многими научно-исследовательскими организациями.

Хочется пожелать организаторам конкурса еще больше новых проектов, которые были бы направлены на самые острые вопросы взаимосвязи экологии и современной промышленности.



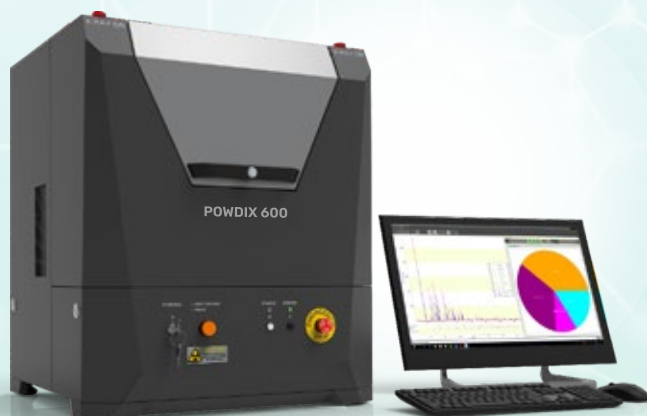
Рентгеновский дифрактометр

POWDIX 600

Спектрометр электронного парамагнитного резонанса

CMS8400 NEO**КЛЮЧЕВЫЕ ОСОБЕННОСТИ**

- Вертикальный гониометр геометрии Theta-Theta
- Высокая точность и надежность
- Экспресс-измерения
- Автоматический качественный и количественный анализ
- Широкий ассортимент аксессуаров
- Внесен в Госреестр СИ РФ

**КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ**

- Температурные исследования в диапазоне -170°C – +550°C
- Кинетика химических реакций – проточная система для жидких образцов
- Электрохимия
- Фотоиндуцированные реакции
- Анизотропные свойства кристаллов

ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

- Свободные радикалы
- Антиоксиданты
- Фотохимия радикалов
- Комплексы переходных металлов
- Наноматериалы
- Спиновые ловушки и пр.



- Поставка аналитического оборудования
- Разработка ПО
- Реализация кастомизированных решений
- Монтаж/инсталляция
- Обучение пользователей
- Сервисное обслуживание

ООО «АДАНИ РУС»
190005, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Набережная
Обводного канала 118А, литер X, помещение 7-Н, офис 7
+7 (812) 389-23-88

**АКСЕЛЬФАРМ**

ООО «Аксельфарм» – динамично развивающаяся компания с полным спектром услуг по дистрибуции лекарственных препаратов, медицинских изделий, БАДов, а также продукции косметологического назначения.

Компания реализует свою деятельность в партнерстве с ведущими отечественными производителями, планомерно расширяя продуктовый портфель как в части различных терапевтических направлений, так и в части разнообразия лекарственных форм, а также дозировок выпускаемых продуктов.

- Логистическая сеть компании выстроена с помощью региональных субдистрибьюторов и охватывает всю территорию Российской Федерации.
- Для формирования устойчивого спроса и эффективного продвижения производимой партнерами продукции сформирована профессиональная команда продвижения.

www.axelpharm.ru
info@axelpharm.ru




Поставка оборудования:

- Для исследования свойств порошков и пористых структур
- Для элементного и изотопного анализа
- Для исследований методами молекулярной спектроскопии
- Дополнительного оборудования для пробоподготовки, комплектующих и аксессуаров

Демо-лаборатория

Лаборатория в Москве, в которой на постоянной основе ведутся работы по решению различных аналитических задач.

Обслуживание

Специалисты оказывают техническую и методическую поддержку, выполняют инженерные работы.

Химическая
промышленность



Атомная
промышленность



Нефтехимия и
нефтепереработка



Геология и
геохимия



Металлургия



119071, Москва, Ленинский пр. 19, стр.1, +7 495 256-24-84, info@lab-test.ru, www.lab-test.ru

ООО «ФИЗЛАБПРИБОР»

ИНН 7726611884

117587, г. Москва

Варшавское ш., д. 125Ж, корп. 5 (а/я 108)

Тел. +7 495 9 888 725



Поставщик оборудования и расходных материалов

- Аналитика
- Очистка биомолекул
- Разделение полимеров
- Реактивы



ФЛП
ФизЛабПрибор



РУСАТОМ
МЕТАЛЛТЕХ
РОСАТОМ

ООО «Русатом МеталлТех»
Москва, Каширское ш. 3, корп. 2, стр. 9
+7 (499) 949-41-10
metaltech@rosatom.ru
www.rusmetaltech.tvel.ru

ООО «Русатом МеталлТех»

Электролитический кальций – лучший продукт для черной и цветной металлургии.

Продукт является эталоном качества не только на российском, но и на международных рынках.

Продуктовая линейка

- Металлический кальций и сплавы
- Кальциевая инъекционная проволока
- Порошковая проволока

> 9000

ТОНН

кальциевой продукции
реализуется ежегодно

Раскрываем потенциал друг друга, **чтобы делать мир лучше**

**СИБУР — это крупнейшая
интегрированная нефтегазохимическая
компания России и одна из наиболее
динамично развивающихся компаний
глобальной нефтегазохимии**



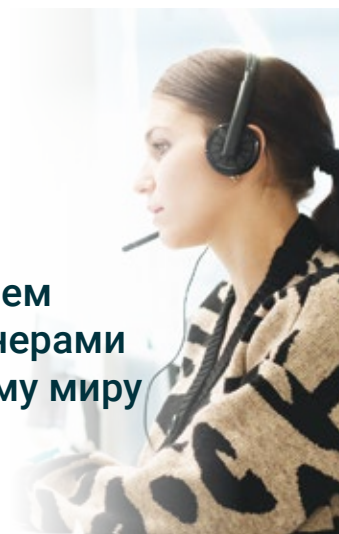
www.sibur.ru



**Производитель
полимеров № 1
в России**



**Работаем
с партнерами
по всему миру**



**Держим курс
на устойчивое
развитие**



НАДЕЖНАЯ МЕБЕЛЬ ДЛЯ ВАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ
ОТ ПРОИЗВОДИТЕЛЯ

manager@laboratoroff.ru
+7 (473) 229 37 73
www.laboratoroff.ru

В ассортименте
лабораторная мебель
из полипропилена



**ПРОИЗВОДСТВО И ПОСТАВКА ПРИБОРОВ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

20 лет
НА РЫНКЕ НАУЧНОГО
ОБОРУДОВАНИЯ

Российская научно-производственная компания SmartStat специализируется на разработке, серийном производстве и поставке современного научного оборудования для электрохимии.

Собственное производство
в Московской области

Отлаженная поставка и
обслуживание продукции

Быстрая доставка из наличия
по всей России

Максимальная ориентированность
на клиента

Профессионализм и
собственные компетенции

Высочайший уровень продукции



Научное издание

XXII МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

*посвящённый
190-летию Д.И. Менделеева
и 300-летию основания Российской академии наук*

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Издано в авторской редакции и корректуре.

Формат 60х90/16. Бумага офсетная.
Тираж 16 экз. Заказ № 1742.
Подписано в печать 6.10.2024 г.

Отпечатано в ООО «Адмирал Принт»
121309, г. Москва, ул. Барклая, 13, стр.1



7 — 12.10.2024

Федеральная территория «Сириус»